

Les interactions entre atomes dans les gaz quantiques

Cours 4

Interactions de van der Waals et universalité à basse énergie

Jean Dalibard

Chaire *Atomes et rayonnement*

Année 2020-21

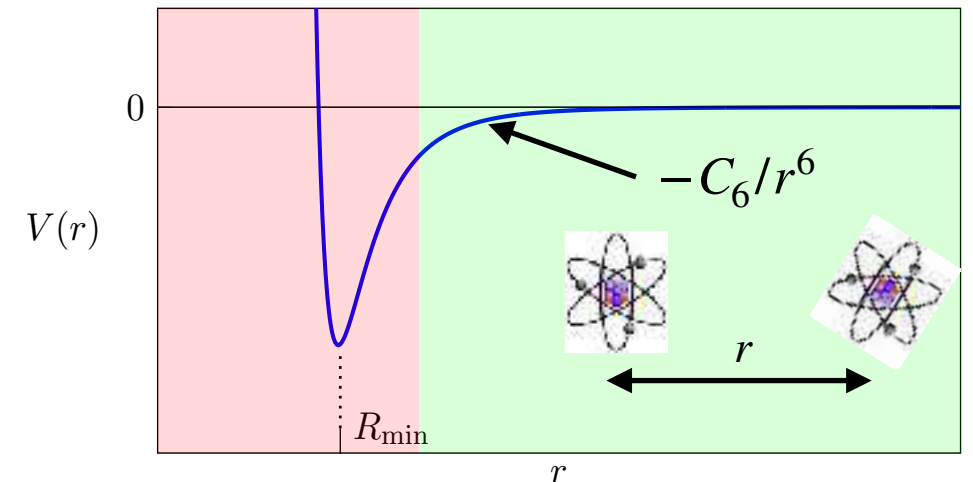


COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Bilan des cours précédents

Interaction entre deux atomes neutres
dans leur état électronique fondamental

van der Waals en $-C_6/r^6$
(+ éventuellement liaison covalente)



Potentiel invariant par rotation (si on néglige l'interaction dipôle-dipôle magnétique)

A basse énergie, la diffusion se produit essentiellement dans l'onde s

L'amplitude de diffusion $f(k)$ est caractérisée par la longueur de diffusion a

$$\frac{1}{f(k)} \approx -\frac{1}{a} - ik + \frac{1}{2}r_e k^2 + \dots$$

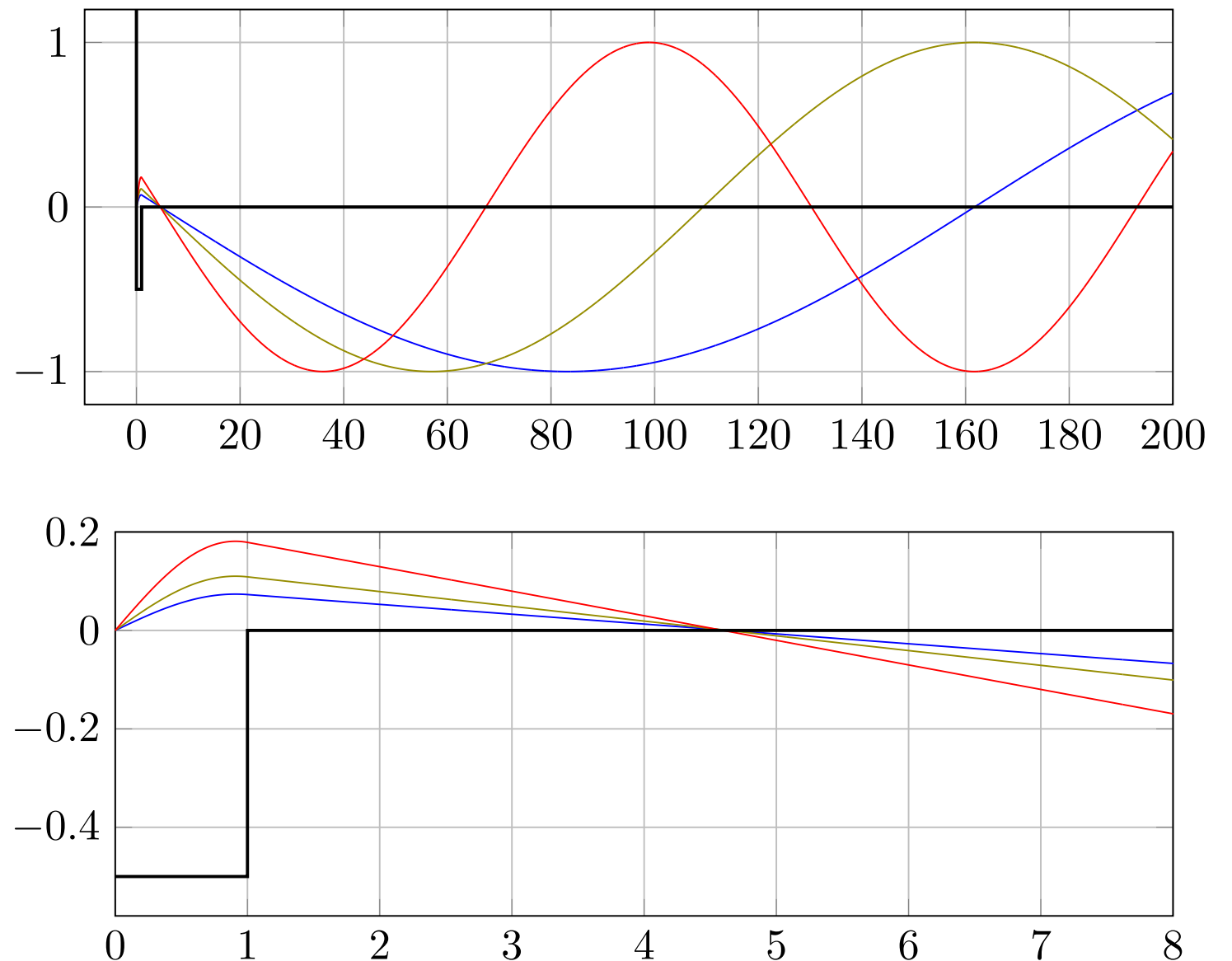
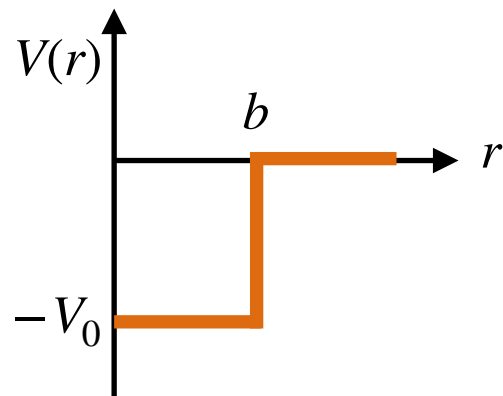
*imposé par le
théorème optique*

*portée effective,
souvent négligeable*

Bilan des cours précédents (2)

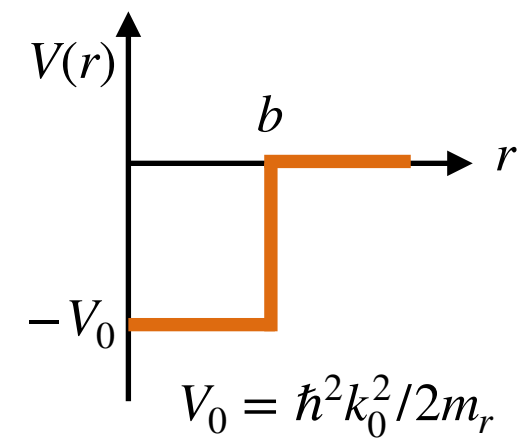
La longueur de diffusion est $\approx$ un noeud commun à tous les états stationnaires de diffusion de basse énergie

Exemple d'un puits carré :



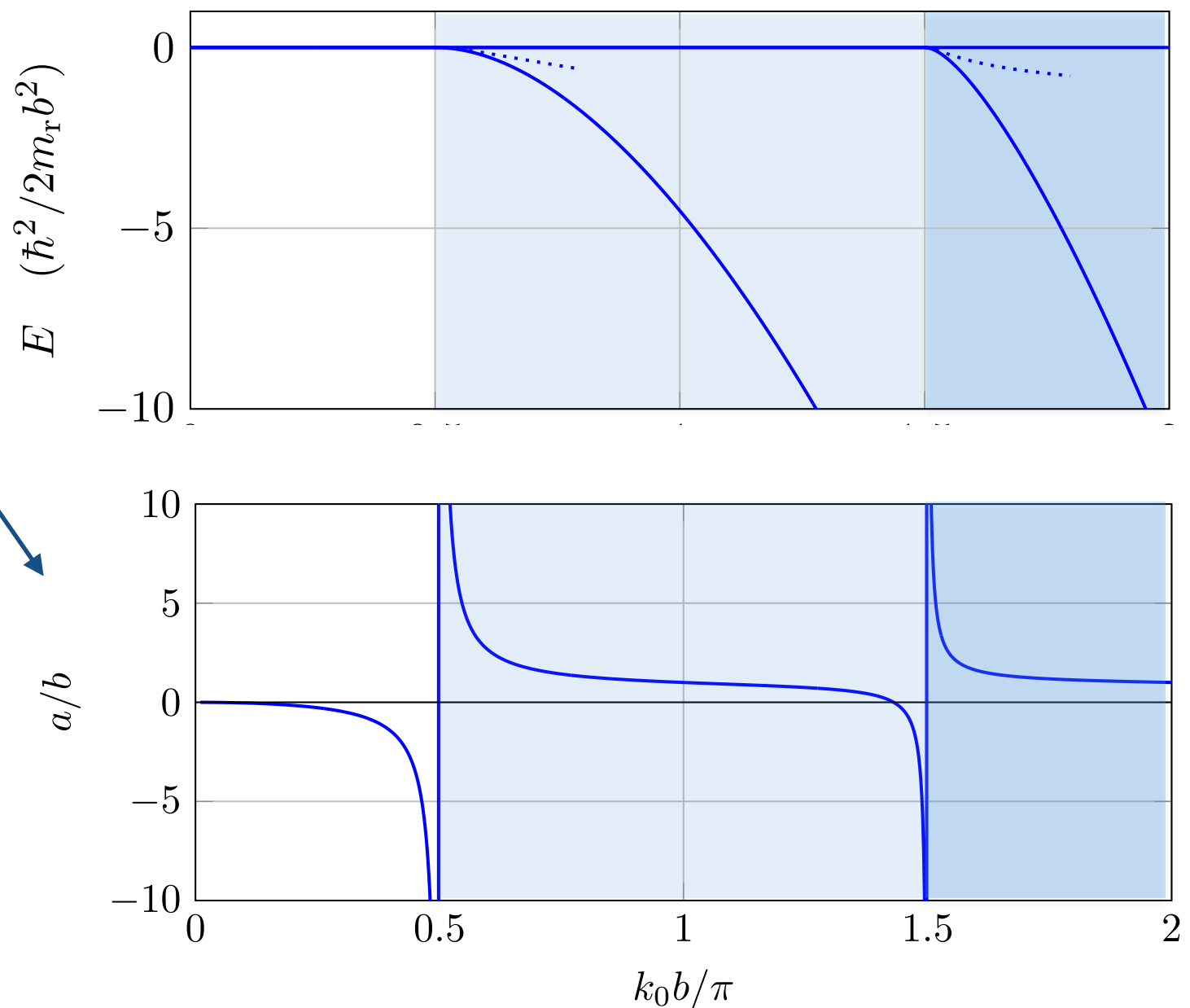
Comportement en $u_k(r) \propto \sin[k(r - a)]$ pour $kb \ll 1$

Bilan des cours précédents (3)



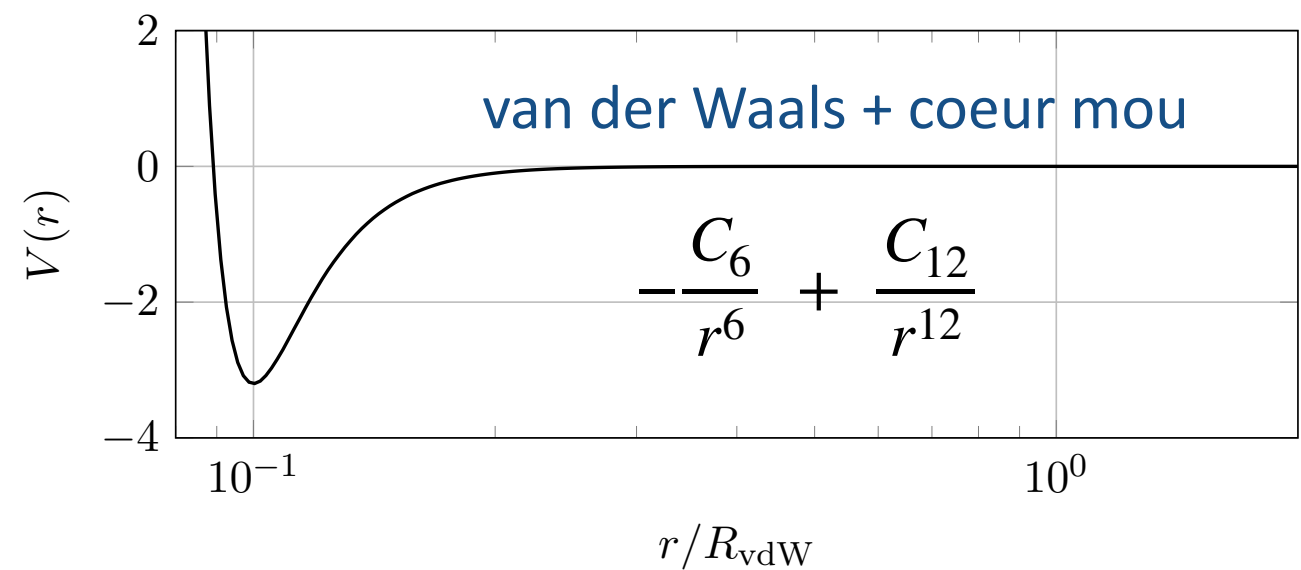
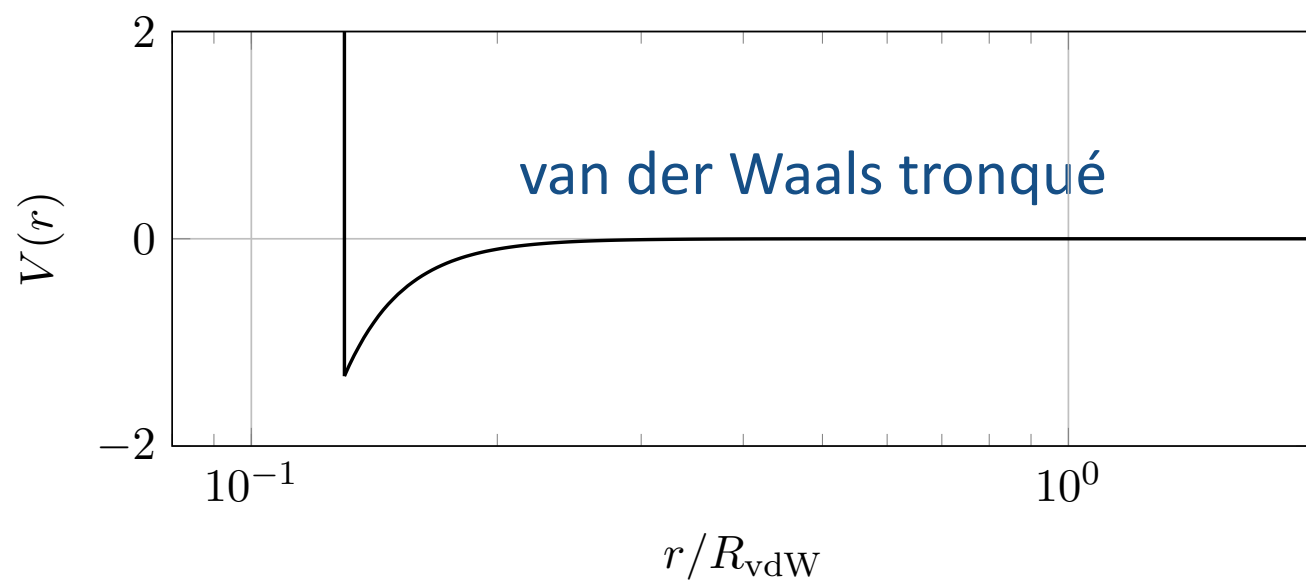
Lien entre longueur de diffusion et états liés

Théorème de Levinson :
l'apparition d'un nouvel état lié se traduit par une divergence de la longueur de diffusion



Les buts de cours

- Calculer la longueur de diffusion pour un potentiel “physique”, variant comme $-C_6/r^6$ à longue distance



$$R_{\text{vdW}} \equiv \frac{1}{2} (2m_r C_6 / \hbar^2)^{1/4}$$

- Etablir un lien entre longueur de diffusion et énergie des états faiblement liés

Universalité dans le lien entre le comportement physique du gaz et la “chimie” sous-jacente

1.

L'approximation semi-classique ou WKB

WKB : Wentzel - Kramers - Brillouin

Un développement “en puissances de $\hbar$ ”

Comment résoudre l'équation de Schrödinger à une dimension ?

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

On cherche $\psi(x)$ sous la forme $\psi(x) = \exp(iS(x)/\hbar)$ avec

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots$$

Equation de départ : $S'^2 - i\hbar S'' = 2m_r [E - V(x)]$

$$\text{Ordre 0: } S_0'^2 = 2m_r [E - V(x)]$$

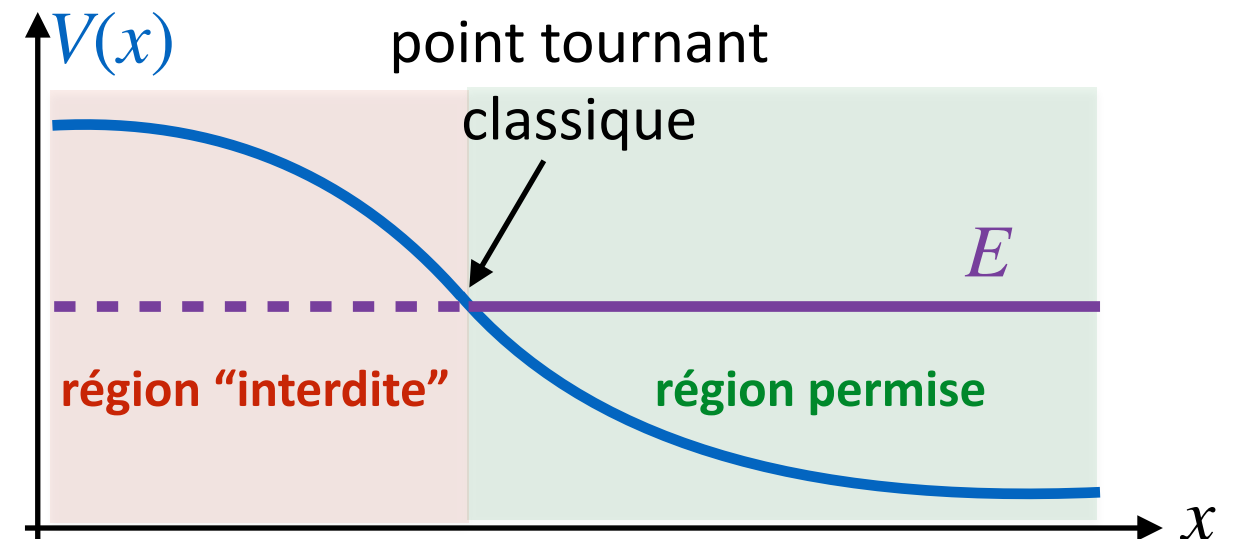
$$\text{Ordre 1: } 2S_0'S_1' - iS_0'' = 0 \quad \Rightarrow \quad S_1' = i\frac{S_0''}{2S_0'}$$

$$\text{Validité : } S'^2 \gg \hbar |S''|$$

Résolution à l'ordre zéro

$$\psi(x) = \exp(iS(x)/\hbar)$$

Ordre 0: $S_0'^2 = 2m_r [E - V(x)]$



Région classiquement permise : $S_0'(x) = \pm p(x)$ avec $p(x) = \sqrt{2m_r(E - V(x))}$

$$S_0(x) = \pm \int^x p(x') dx' \longrightarrow \pm \hbar \int^x k(x') dx' \quad p = \hbar k$$

Région classiquement interdite : $S_0'(x) = \pm ip(x)$ avec $p(x) = \sqrt{2m_r(V(x) - E)}$

$$S_0(x) = \pm i \int^x p(x') dx' \longrightarrow \pm i \hbar \int^x \kappa(x') dx' \quad p = \hbar \kappa$$

Fonction d'onde approchée WKB

Une fois déterminée la solution à l'ordre 0, on obtient la solution à l'ordre 1:

$$S'_1 = i \frac{S''_0}{2S'_0} = \frac{i}{2} \frac{d \log S'_0}{dx} \quad \text{avec} \quad S'_0(x) \propto k(x) \text{ ou } \kappa(x)$$

$\longrightarrow$

$$e^{iS_1/\hbar} \propto \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \text{ ou } \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}}$$

En regroupant ordre 0 et ordre 1 :

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp \left(\pm i \int^x k(x') dx' \right) \quad \text{ou} \quad \psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp \left(\pm \int^x \kappa(x') dx' \right)$$

aspect corpusculaire :

“densité $\propto 1/\text{vitesse}$ ” typique d'un flux donné de particules, de voitures, ...

aspect ondulatoire :

phase qui généralise l'onde plane e^{ikx}
interférence, diffraction

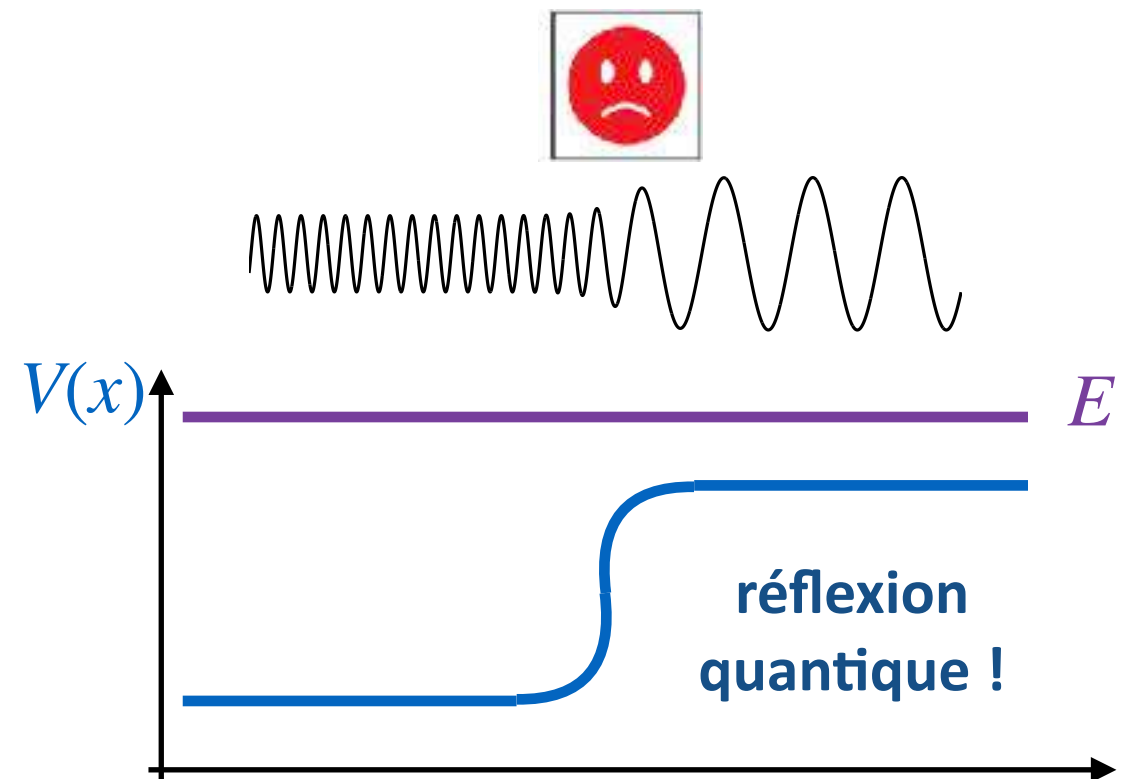
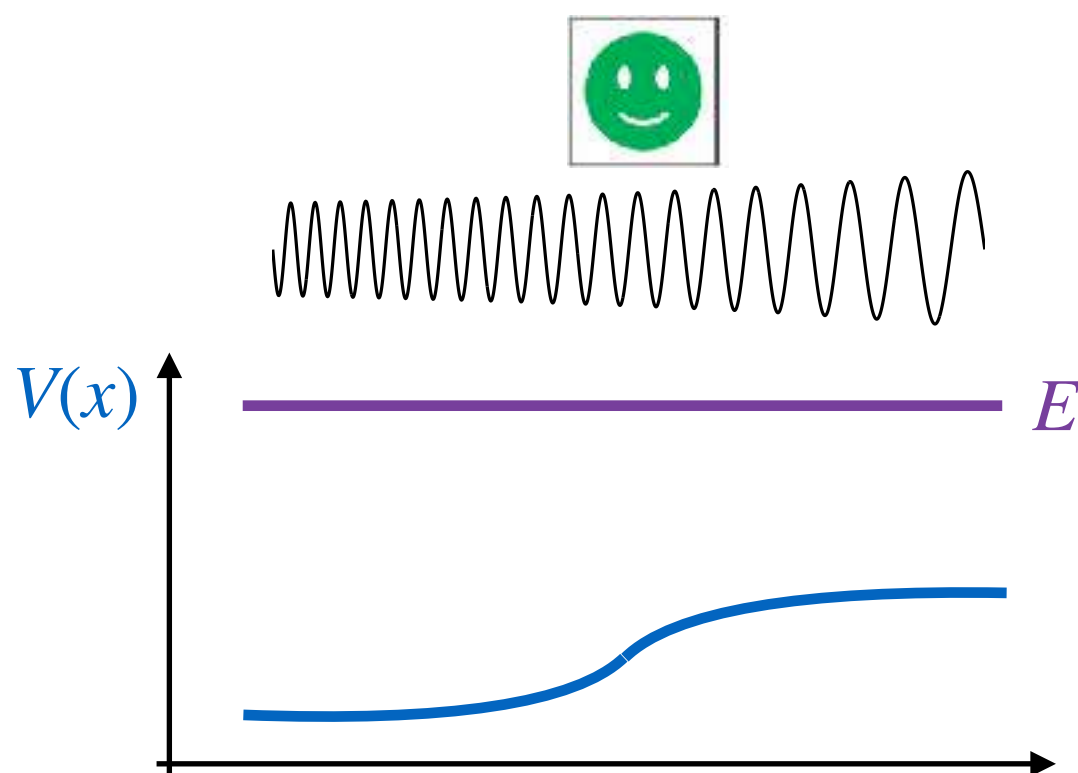
Condition de validité

On a supposé : $S'^2 \gg \hbar |S''| \longrightarrow \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{S'} \right) \right| \ll 1$

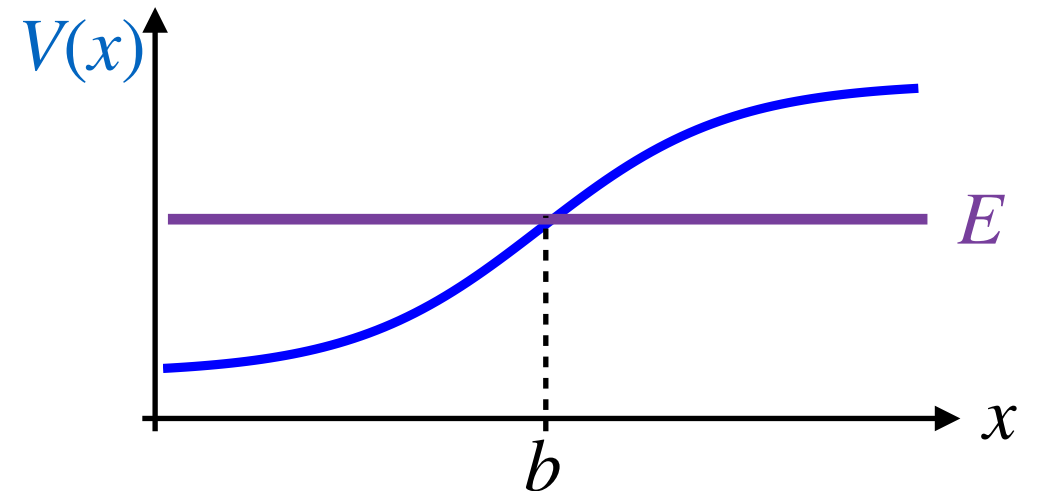
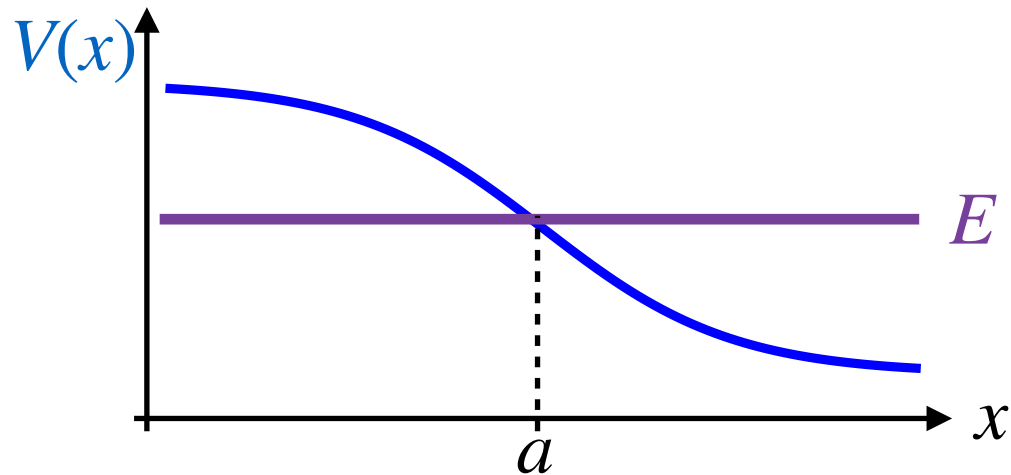
Dans la région permise : $\frac{\hbar}{S'(x)} = \frac{1}{k(x)} = \frac{\lambda(x)}{2\pi} \longrightarrow \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1$

La longueur d'onde de de Broglie $\lambda(x)$ doit varier peu sur sa propre échelle

→ elle doit suivre “adiabatiquement” les variations spatiales du potentiel $V(x)$



Raccordement en un point tournant

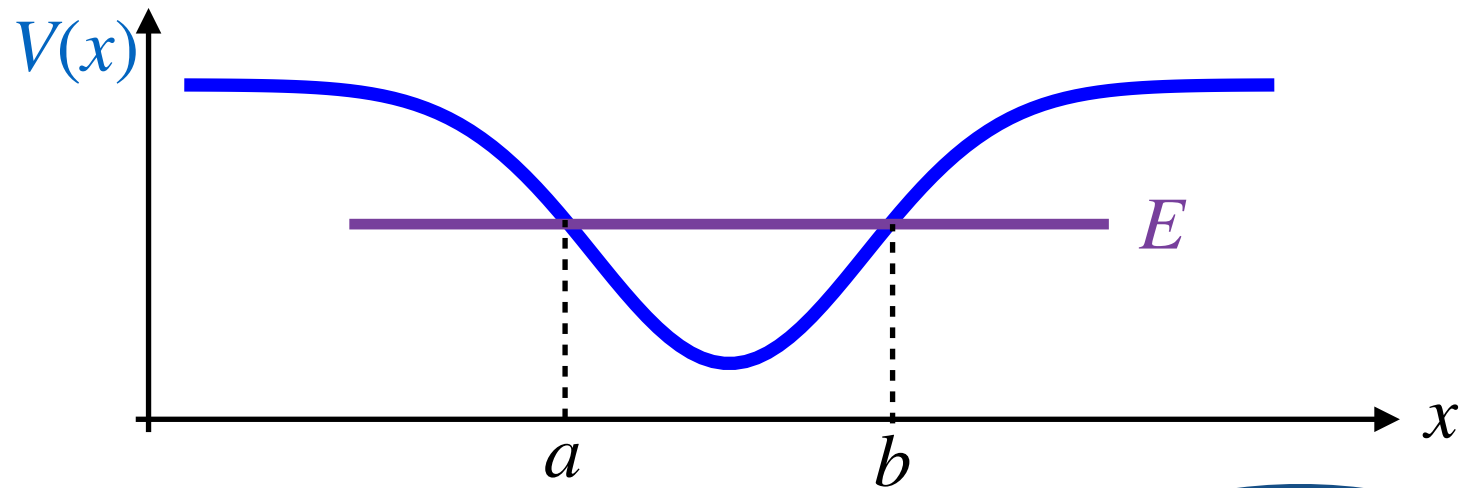


On passe par la solution exacte dans un potentiel linéaire (fonctions de Hankel)

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_x^a \kappa \, dx'\right) \longrightarrow \frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_a^x k \, dx' + \frac{\pi}{4}\right)$$

$$\frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_x^b k \, dx' + \frac{\pi}{4}\right) \longleftarrow \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_b^x \kappa \, dx'\right)$$

Quantification de l'énergie dans un puits



$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp \left(- \int_x^a \kappa \, dx' \right)$$

→

$$\frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin \left(\int_a^x k \, dx' + \frac{\pi}{4} \right)$$

$$\frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin \left(\int_x^b k \, dx' + \frac{\pi}{4} \right)$$

←

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp \left(- \int_b^x \kappa \, dx' \right)$$

doivent coïncider
(au signe près)

condition de quantification :

$$\int_a^b k(x', E_j) \, dx' = \left(j - \frac{1}{2} \right) \pi$$

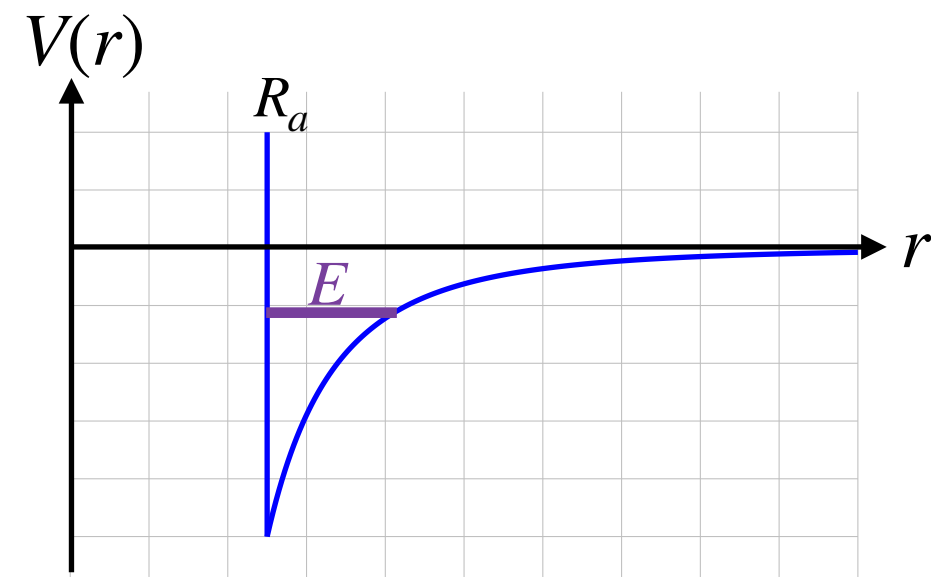
$$= \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \dots$$

j entier > 0

2.

Etats liés dans un potentiel de van der Waals

Quantification dans un potentiel de vdW tronqué



Le $j^{\text{ème}}$ état lié est tel que

$$\pi \left(j - \frac{1}{4} \right) = \int_{R_a}^{R_b} k(r, E_j) \, dr \quad \text{avec} \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} = E_j + \frac{C_6}{r^6}$$

Pour l'énergie $E = 0$, on définit :

$$\pi \left(j_d - \frac{1}{4} \right) = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E = 0) \, dr = 2 \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2 \gg 1$$

limite de dissociation

j_d est généralement non entier

$R_{\text{vdW}} \equiv \frac{1}{2} (2m_r C_6 / \hbar^2)^{1/4}$

La partie entière de j_d donne le nombre d'états liés

Après un peu d'algèbre, valable pour les états faiblement liés :

$$E_j \approx -\alpha (j_d - j)^3 E_{\text{vdW}} \quad E_{\text{vdW}} \equiv \frac{\hbar^2}{2m_r R_{\text{vdW}}^2}$$

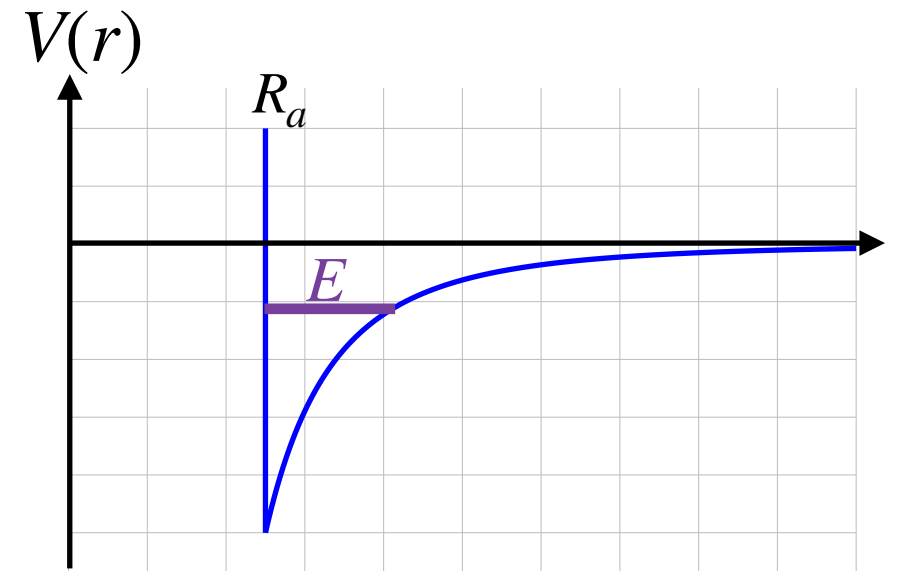
$\alpha = 28.65...$

LeRoy & Bernstein, Comparat, Jelassi *et al*

Les états faiblement liés

$$E_j \approx -\alpha (j_d - j)^3 E_{\text{vdW}}$$

$$\pi \left(j_d - \frac{1}{4} \right) = 2 \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2$$



Exemple :

$j_d = 30.5 \longrightarrow$ il y a 30 états liés avec $j = 1, 2, \dots, 30$

$$\begin{aligned} E_{30} &= -\alpha(0.5)^3 E_{\text{vdW}} \\ &\approx -4 E_{\text{vdW}} \end{aligned}$$

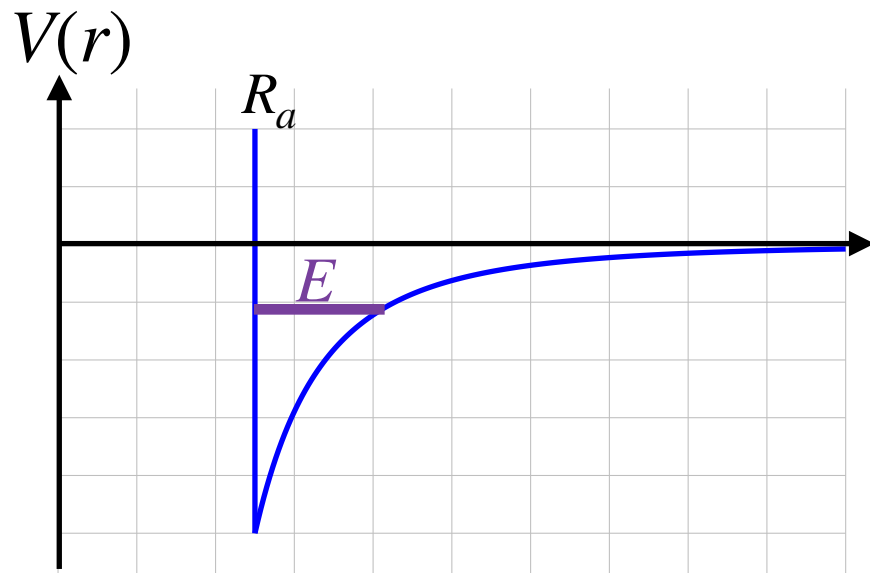
$$\begin{aligned} E_{29} &= -\alpha(1.5)^3 E_{\text{vdW}} \\ &\approx -100 E_{\text{vdW}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{28} &= -\alpha(2.5)^3 E_{\text{vdW}} \\ &\approx -400 E_{\text{vdW}} \end{aligned}$$

La partie décimale de j_d détermine la position des derniers états liés

Si on connaît la position d'un état faiblement lié, on en déduit tous les autres...

Positions des états faiblement liés

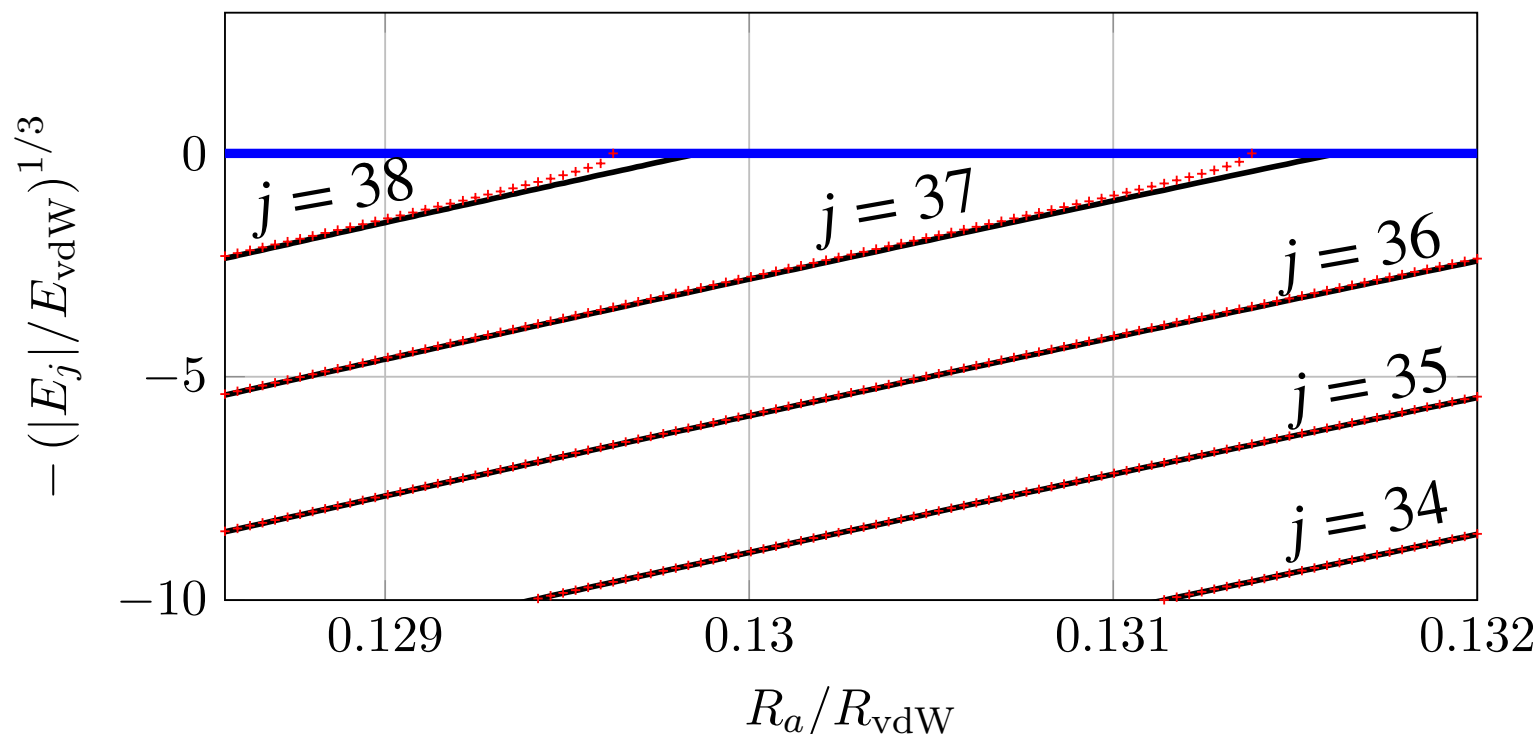


On augmente progressivement R_a ,
ce qui diminue la valeur de

$$\pi \left(j_d - \frac{1}{4} \right) = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E=0) \, dr$$

$$= 2 \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2 \gg 1$$

$$E_j \approx -\alpha (j_d - j)^3 E_{\text{vdW}}$$



— : WKB

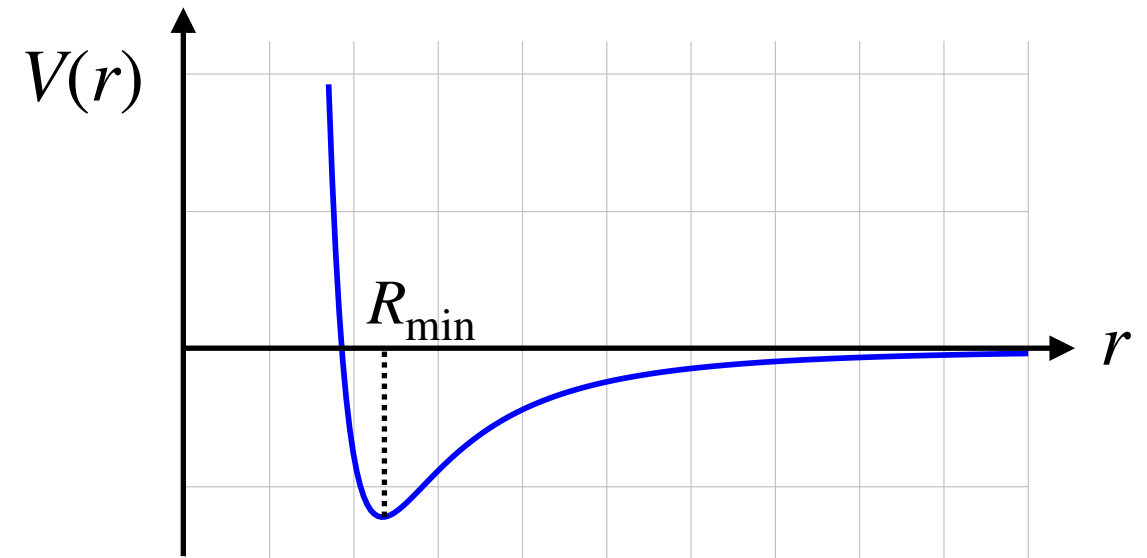
..... : résolution numérique

*Petit écart pour le dernier état lié
quand il est proche de la dissociation
(Boisseau et al.)*

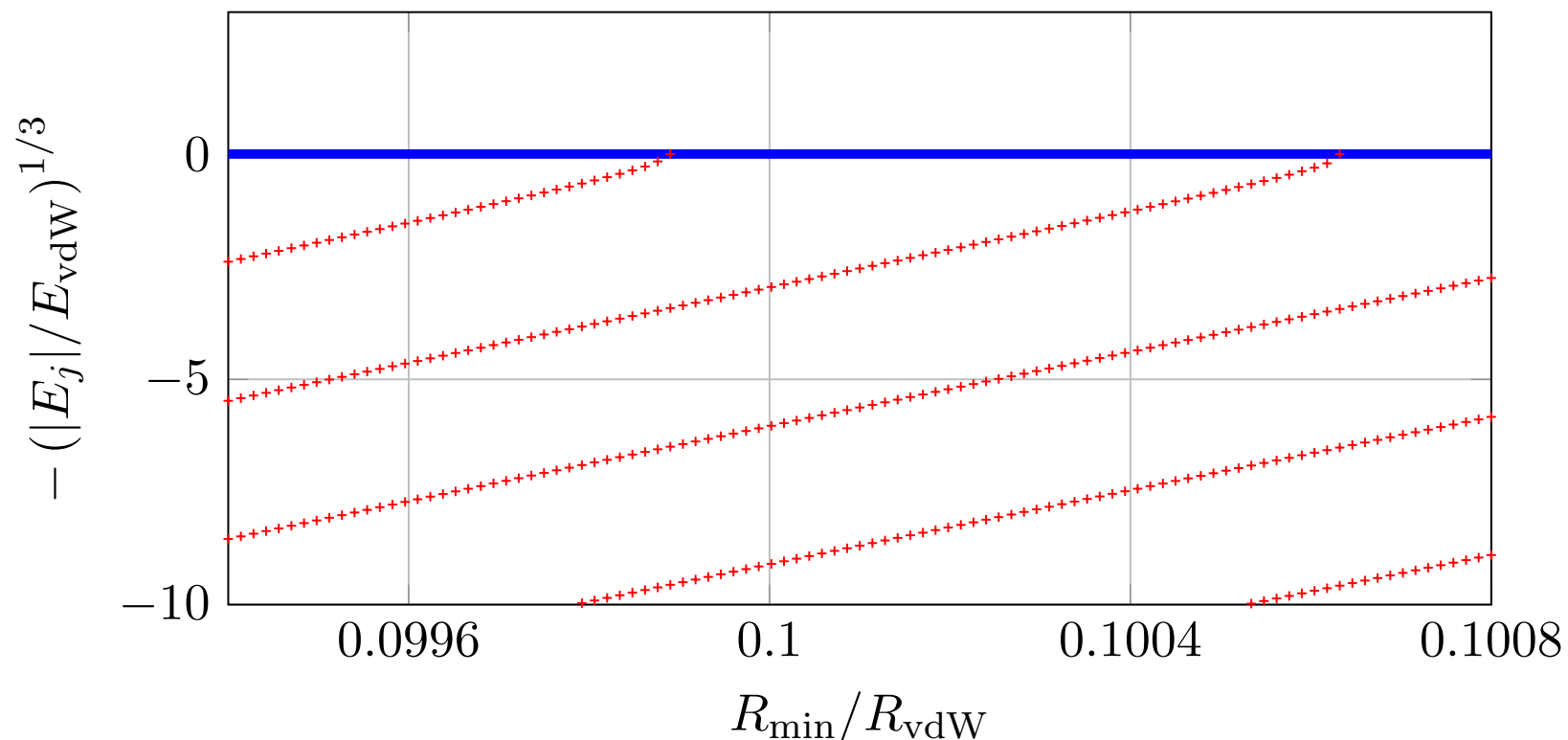
Au delà du potentiel de vdW tronqué

Potentiel de Lennard-Jones

$$V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$$



Position des derniers états liés (calcul numérique) :



Inchangé par rapport au cas “vdW tronqué, à une translation globale près

Les fonctions d'onde des états faiblement liés

- ➔ En dehors de la zone mauve, les nombres d'onde $k(r, E_j)$ sont quasiment identiques

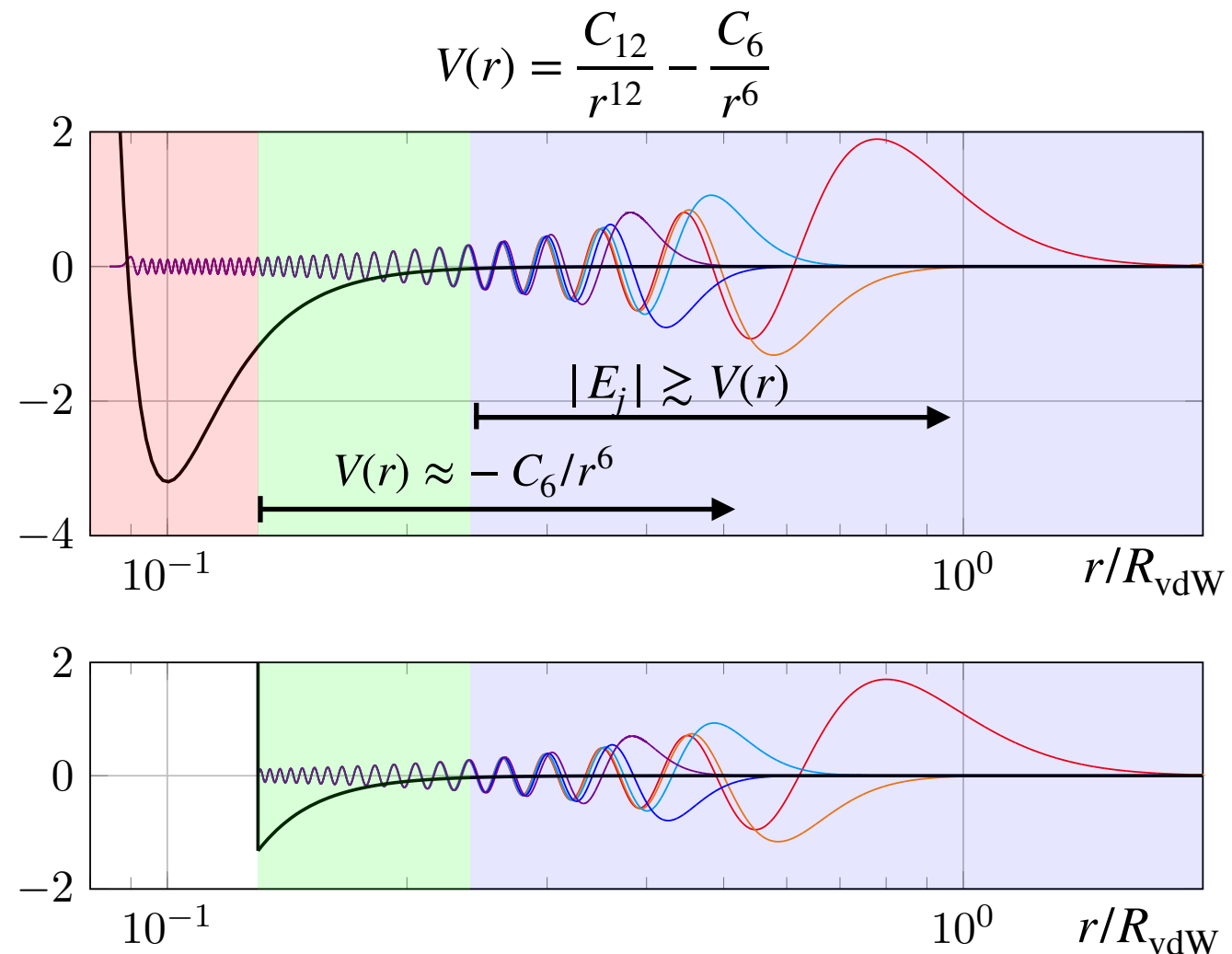
$$k(r, E_j) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r[E_j - V(r)]} \approx \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_r |V(r)|}$$

- ➔ Le point tournant intérieur est quasiment le même pour ces états

Tous ces états oscillent en phase dans les zones rouge et verte où $V(r) \gg |E_j|$

- ➔ Zone verte : potentiel de vdW dominant

Un potentiel “van der Waals tronqué” avec un coeur dur placé sur un des noeuds de cette zone donne des énergies identiques



3.

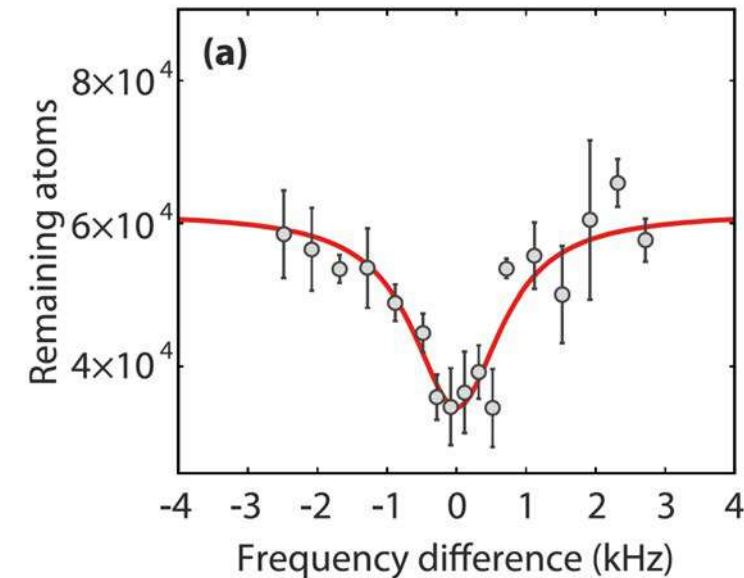
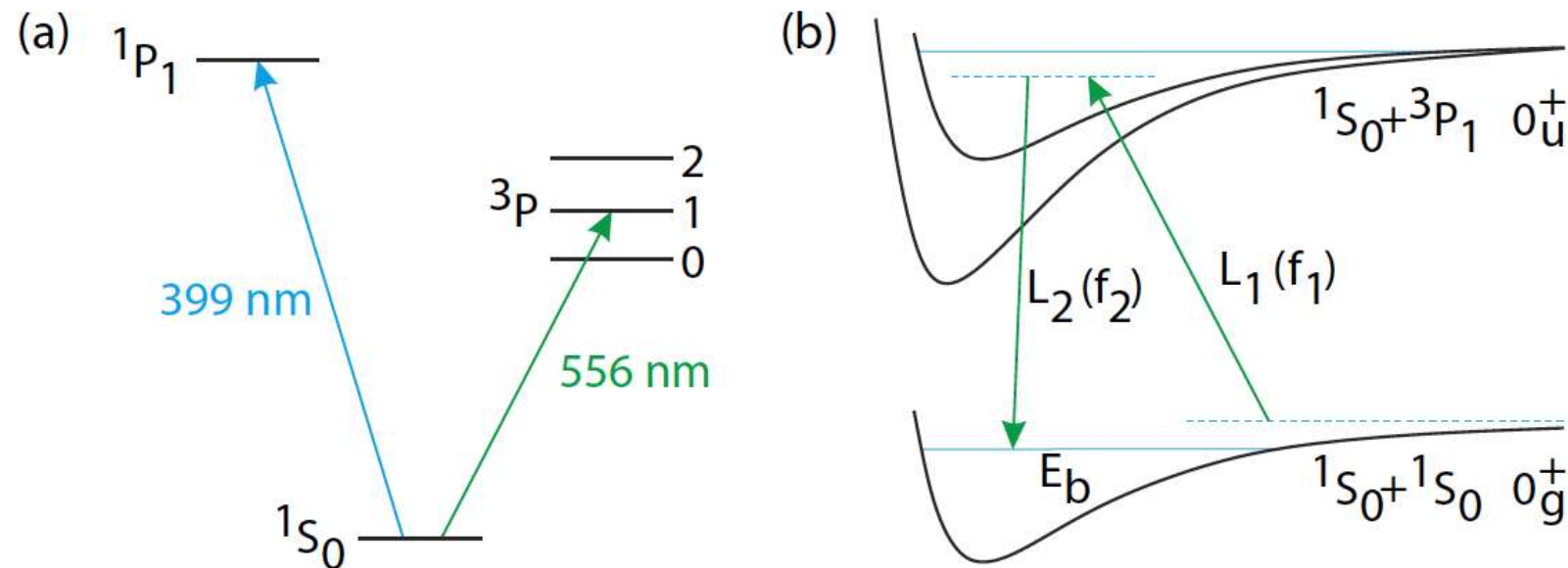
Exemples de détermination d'états faiblement liés

Photoassociation de paires d'atomes libres

Pillet et al., Weiner et al., Verhaar et al., Heinzen et al., Côté et al.,
Hulet et al., Gould et al., Greene et al., Julienne et al., Tiemann et al.

La photoassociation “à deux couleurs”

Groupe de Y. Takahashi (Kyoto) sur un gaz d'Yb



Atome à deux électrons externes : état fondamental électronique de spin nul

Etat excité singulet ou triplet, clivé par la structure fine

Partant d'une paire libre dans un état de moment cinétique orbital $\ell = 0$, on peut former une paire liée (dimère) de moment cinétique $\ell = 0$ ou $\ell = 2$

La formation d'un dimère se traduit par une perte du nombre d'atomes

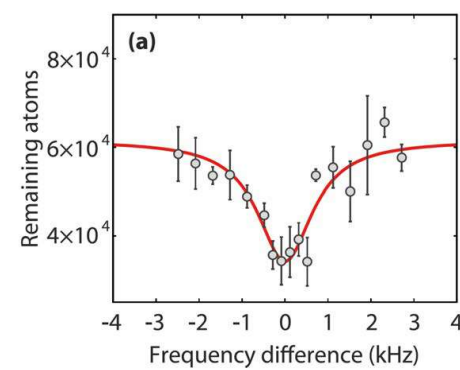
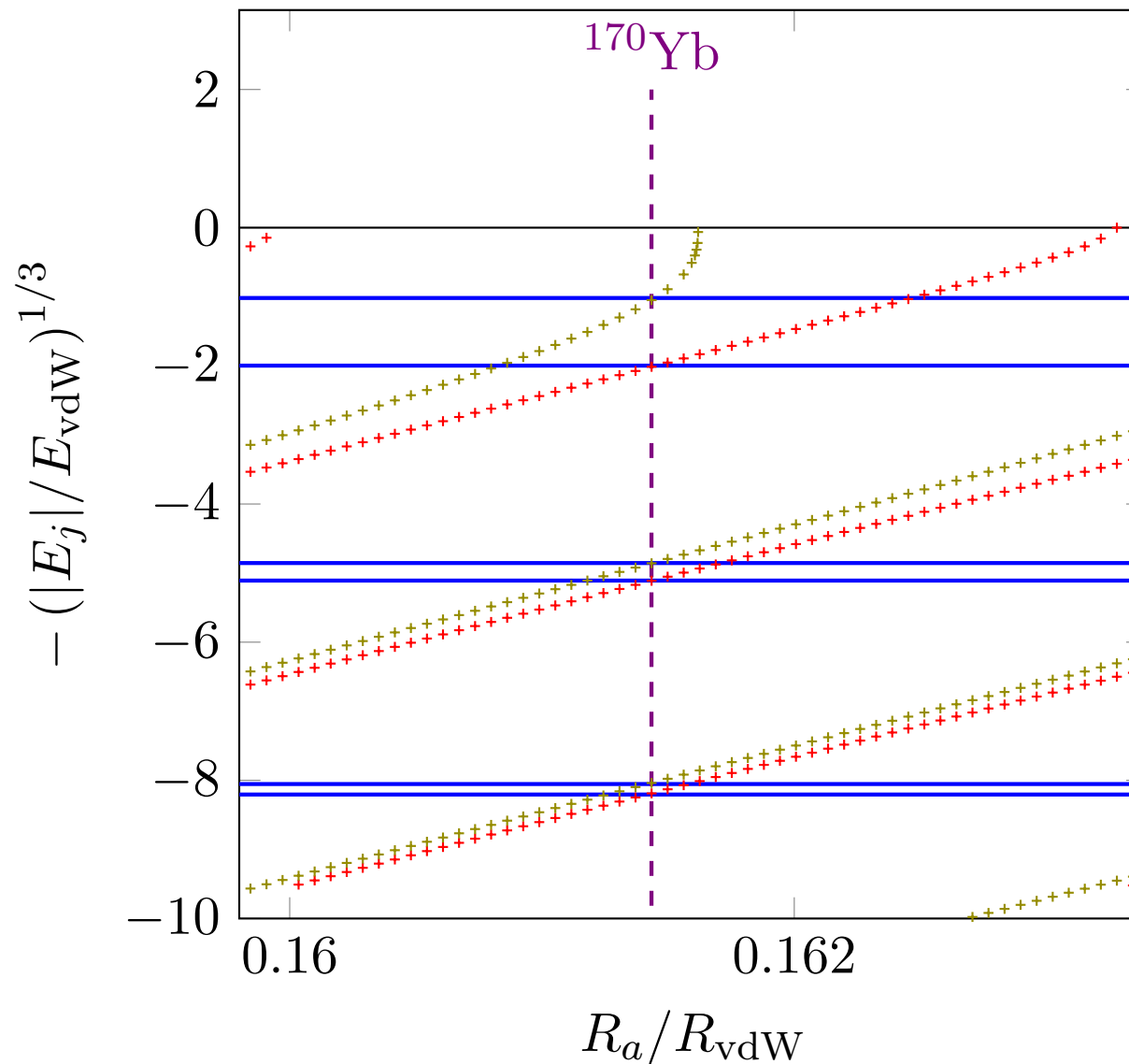
“Universalité” pour les dimères de ^{170}Yb

Mesures (MHz)

- 4
- 28
- 228
- 398
- 1817
- 1922

On connaît C_6 , donc E_{vdW}

$$E_{\text{vdW}}/h = 3.5 \text{ MHz}$$



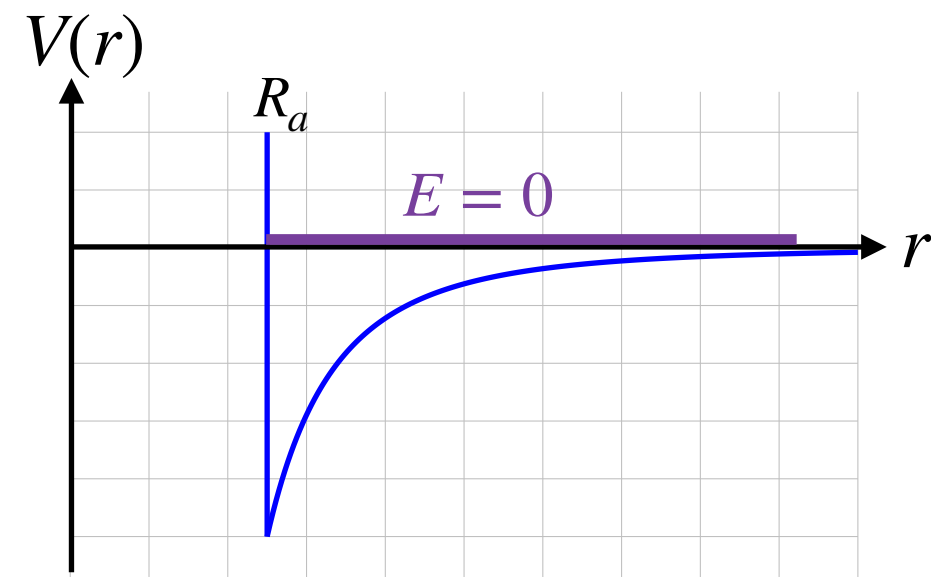
+ : $\ell = 0$
+ : $\ell = 2$

Couplées aux mesures sur les autres isotopes de Yb, ces mesures fournissent une détermination très précise de C_6 ainsi que des coefficients suivants C_8 et C_{10} et des corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer

4.

Longueur de diffusion pour le potentiel vdW

Le cas d'un potentiel de vdW tronqué



On cherche la solution d'énergie nulle s'annulant en R_a

Fonction d'onde radiale réduite u avec la variable $\rho = r/R_{\text{vdW}}$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \frac{16}{\rho^6} u(\rho) = 0$$

$$u(R_a/R_{\text{vdW}}) = 0$$

avec $R_a/R_{\text{vdW}} \ll 1$

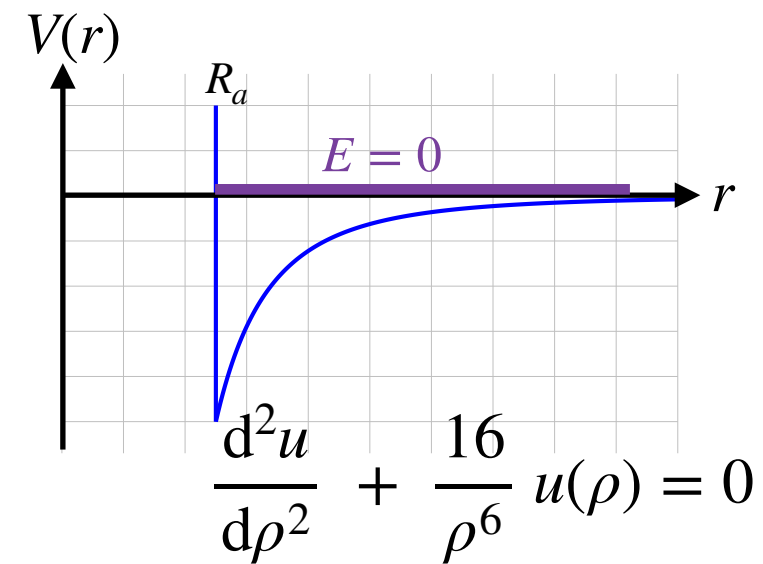
On cherche le comportement aux grands r sous la forme

$$u(r) \sim \alpha r + \beta = \alpha(r - a)$$

$$a = -\beta/\alpha$$

Longueur de diffusion = noeud commun à tous les états stationnaires de diffusion $\psi_k(\mathbf{r})$ quand $k \rightarrow 0$

Le cas d'un potentiel de vdW tronqué (2)



Principe de la résolution : $\rho = \sqrt{2/x}$ $u(\rho) = \frac{1}{x^{1/4}} \phi(x)$

$$x^2 \frac{d^2\phi}{dx^2} + x \frac{d\phi}{dx} + (x^2 - \alpha^2) \phi(x) = 0 \quad \alpha = 1/4$$

Solution sous forme de combinaison de $J_{1/4}(x)$ et $Y_{1/4}(x)$ dont on connaît le comportement quand $x \rightarrow 0$, c'est-à-dire pour $\rho \rightarrow +\infty$

Après “quelques” calculs, $u(r) \propto r - a$ avec : $a = \bar{a} \left[1 - \tan \left(\Phi - \frac{3\pi}{8} \right) \right]$

$$\frac{\bar{a}}{R_{\text{vdW}}} = \frac{\pi}{\Gamma(1/4)\Gamma(5/4)} \approx 0.9560$$

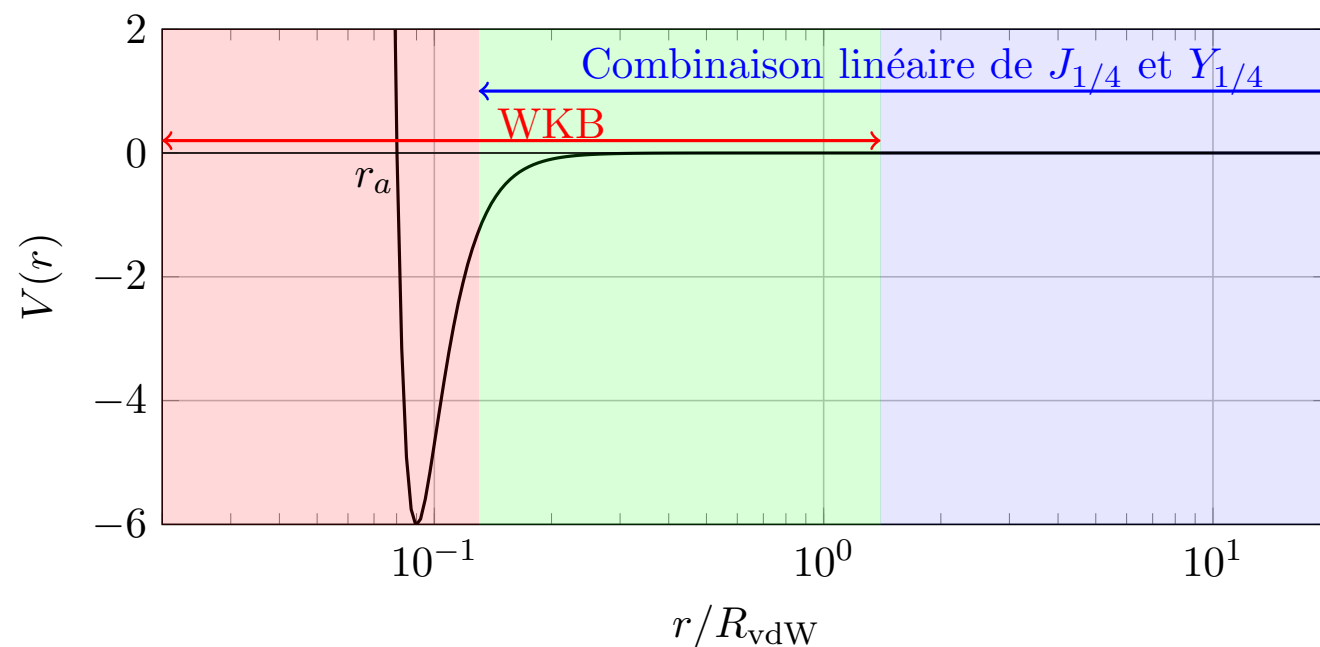
La longueur R_{vdW} donne bien l'ordre de grandeur typique de a

$$\Phi = 2 \frac{R_{\text{vdW}}^2}{R_a^2} = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E=0) dr$$

La phase de l'approximation WKB apparaît dans le résultat exact

Au delà du potentiel de vdW tronqué

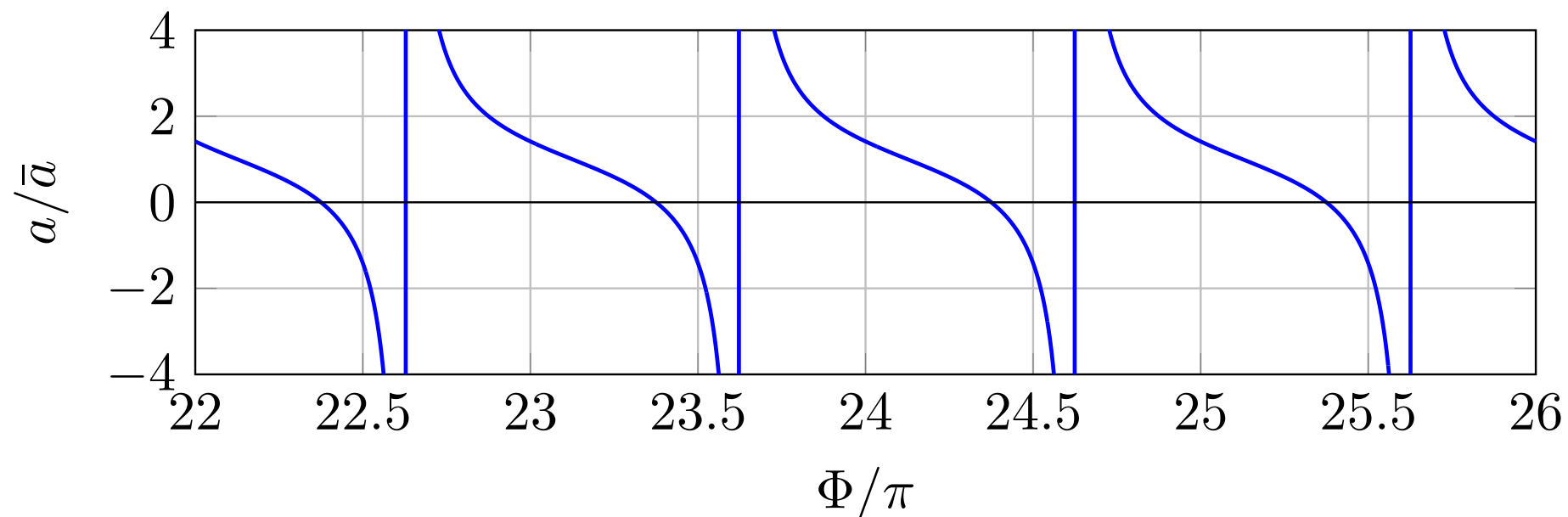
Gribakin & Flambaum



Raccord entre solution WKB
et fonctions de Bessel

$$a = \bar{a} \left[1 - \tan \left(\Phi - \frac{\pi}{8} \right) \right]$$

avec $\Phi = \int_{r_a}^{+\infty} k(r, E=0) dr$

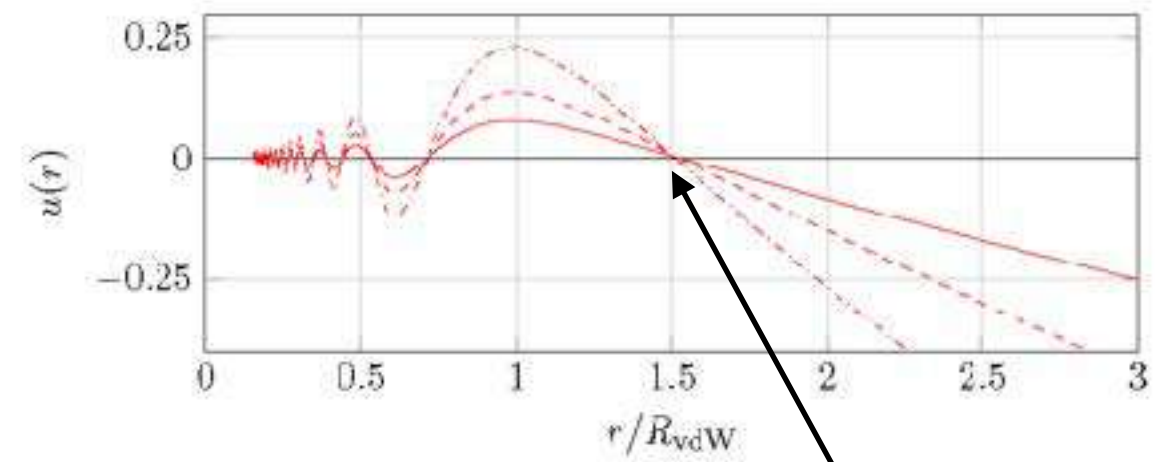
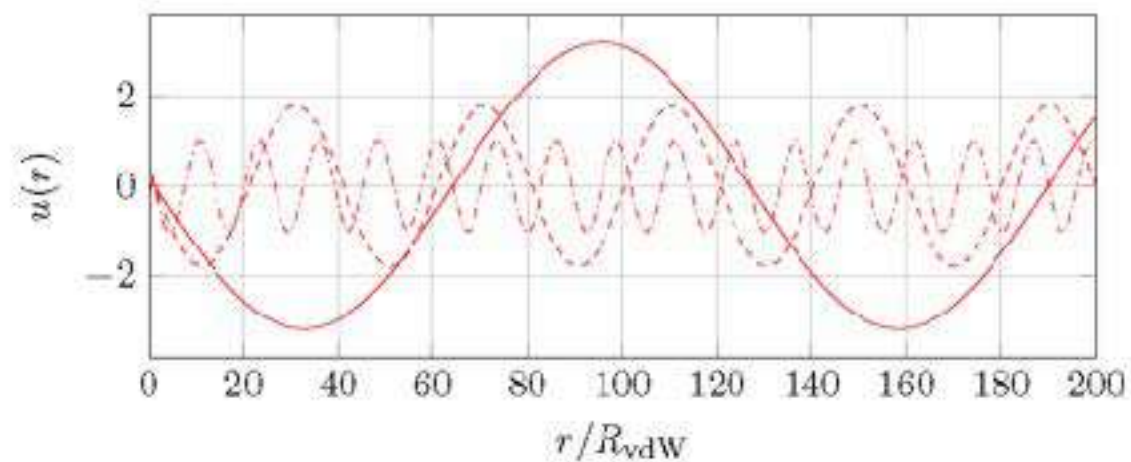


Si Φ est uniformément répartie entre 0 et 2π , probabilité 3/4 d'avoir $a > 0$

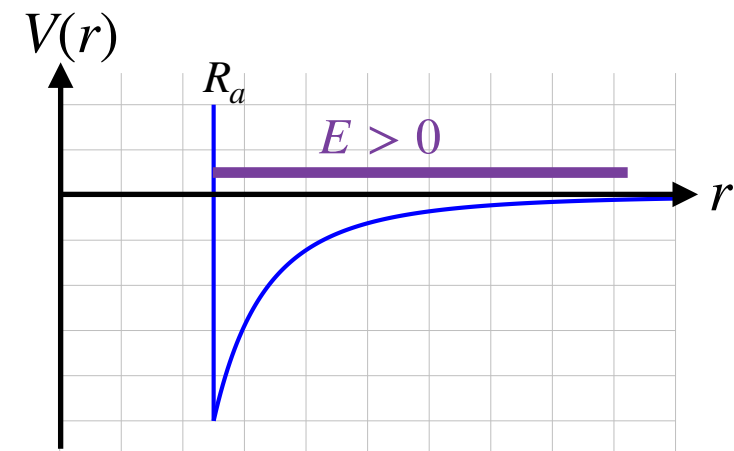
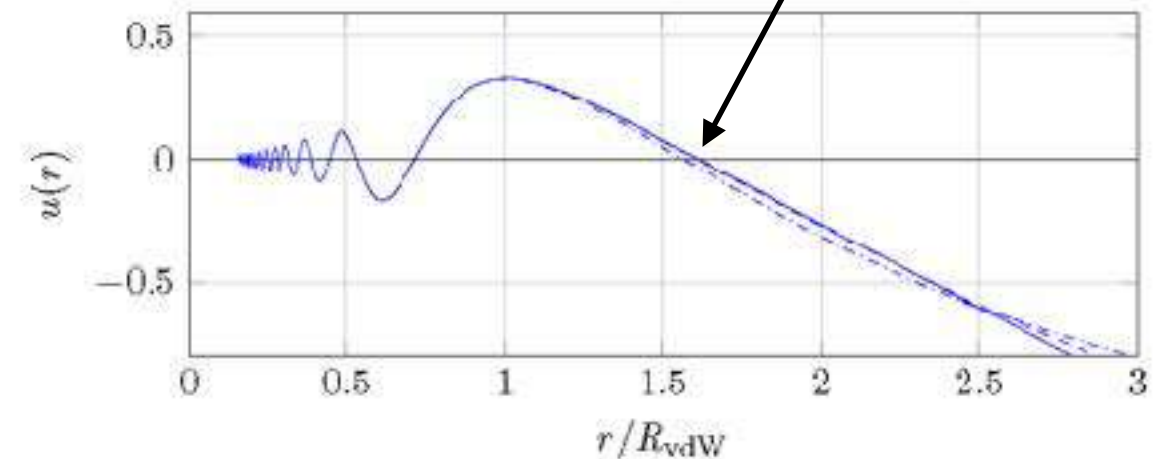
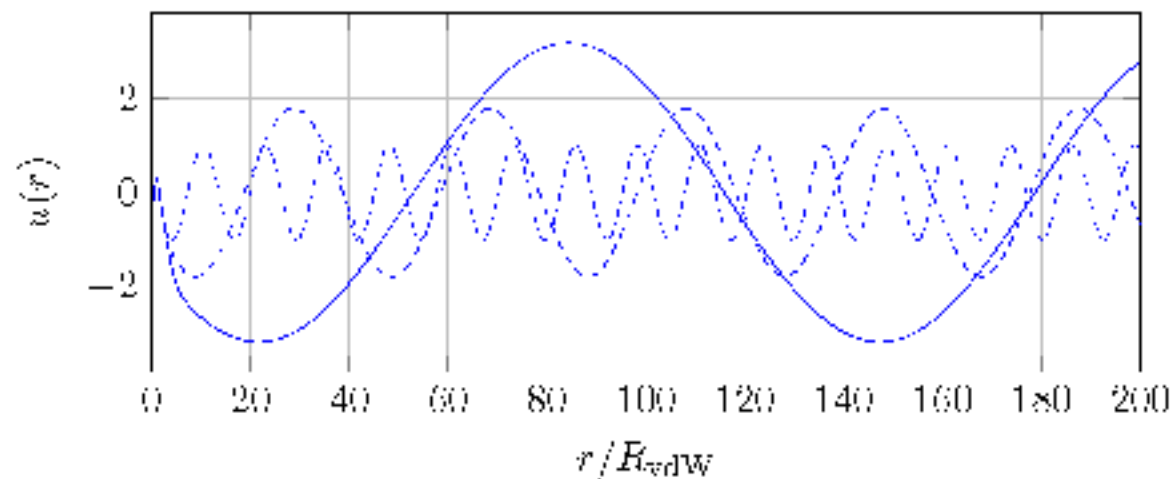
Que donne l'approximation WKB pour la détermination de a ?

$$E/E_{\text{vdW}} = 0.0025, 0.025, 0.25$$

Solution exacte



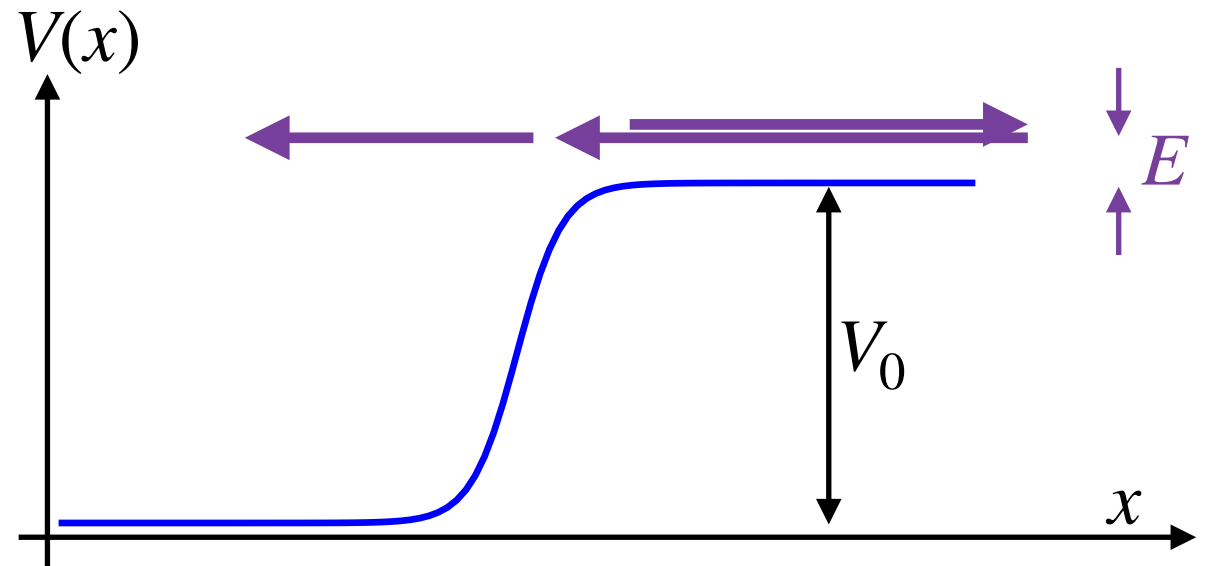
Solution WKB



longueur
de diffusion

La réflexion quantique

*Un phénomène bien connu
en physique ondulatoire*



Si $E \ll V_0$, la probabilité de faire demi-tour est proche de 1, alors qu'une particule classique continuerait son chemin

Dans le cadre de l'approximation WKB "de base", la probabilité de faire demi-tour est nulle comme en physique classique

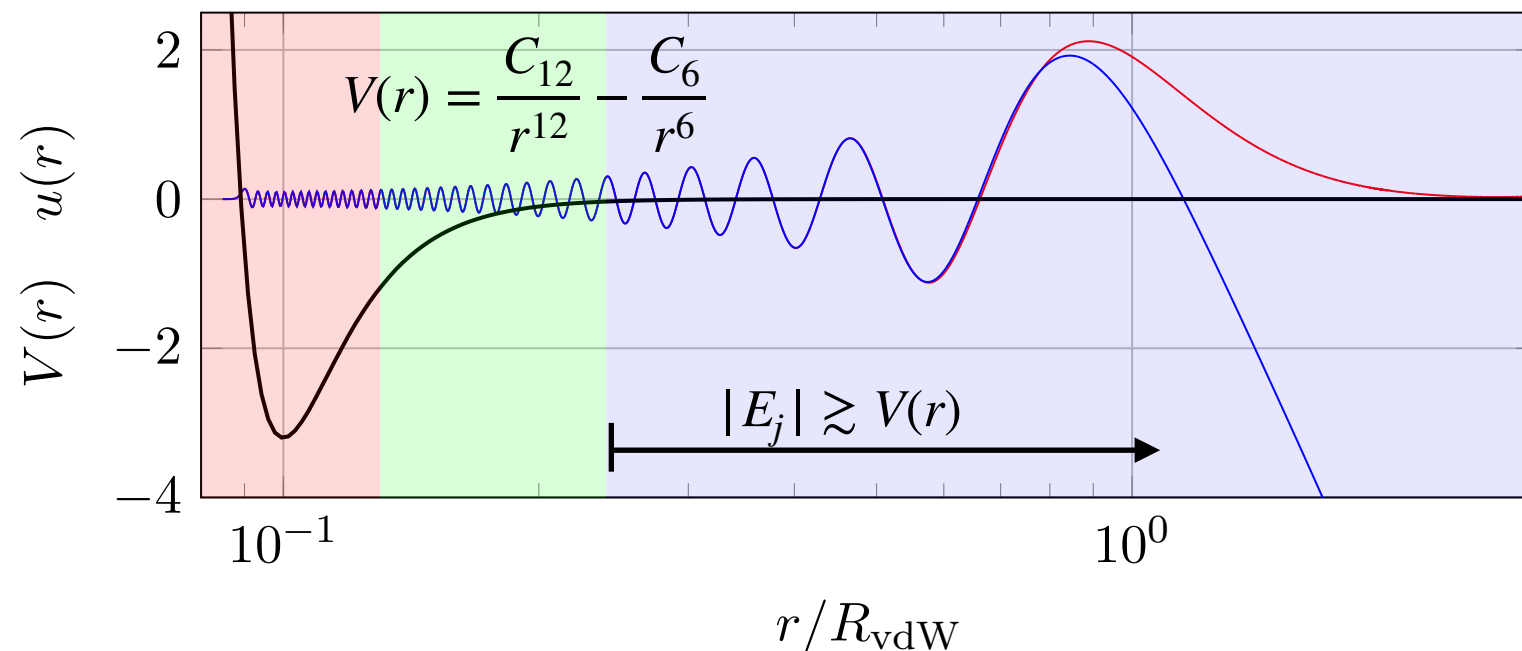
$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp \left(-i \int^x k(x') dx' \right)$$

**Cette réflexion quantique joue un rôle crucial
pour assurer la stabilité des gaz d'atomes froids**

5.

L'universalité du problème vdW

“Mise en phase” des états propres



dernier état lié

état d'énergie nulle

→ longueur de diffusion

Dans toute la région intérieure (rouge+verte), ces deux fonctions d'onde coïncident

- Même point tournant intérieur (quasiment)
- Même nombre d'onde $k(r, E_j) \approx k(r, E = 0)$

La phase $\Phi = \int_{R_a}^{+\infty} k(r, E = 0) dr = \pi(j_d - 1/4)$ fixe l'ensemble :

$$\{a, E_{j_{\max}}, E_{j_{\max}-1}, E_{j_{\max}-2}, \dots\}$$

Vers un tracé “universel”

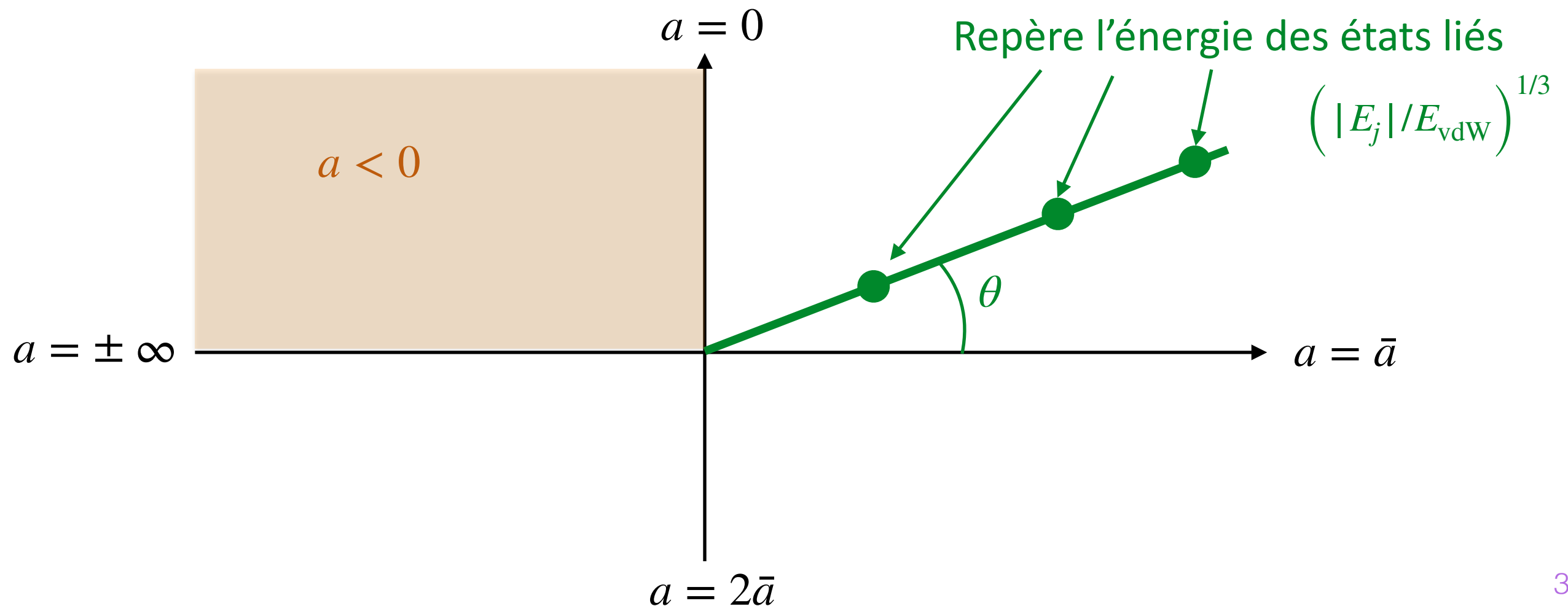
$$R_{\text{vdW}}, E_{\text{vdW}}$$

$$\bar{a} \approx 0.96 R_{\text{vdW}}$$

Longueur de diffusion : $\frac{a}{\bar{a}} = 1 - \tan \left(\Phi - \frac{\pi}{8} \right)$

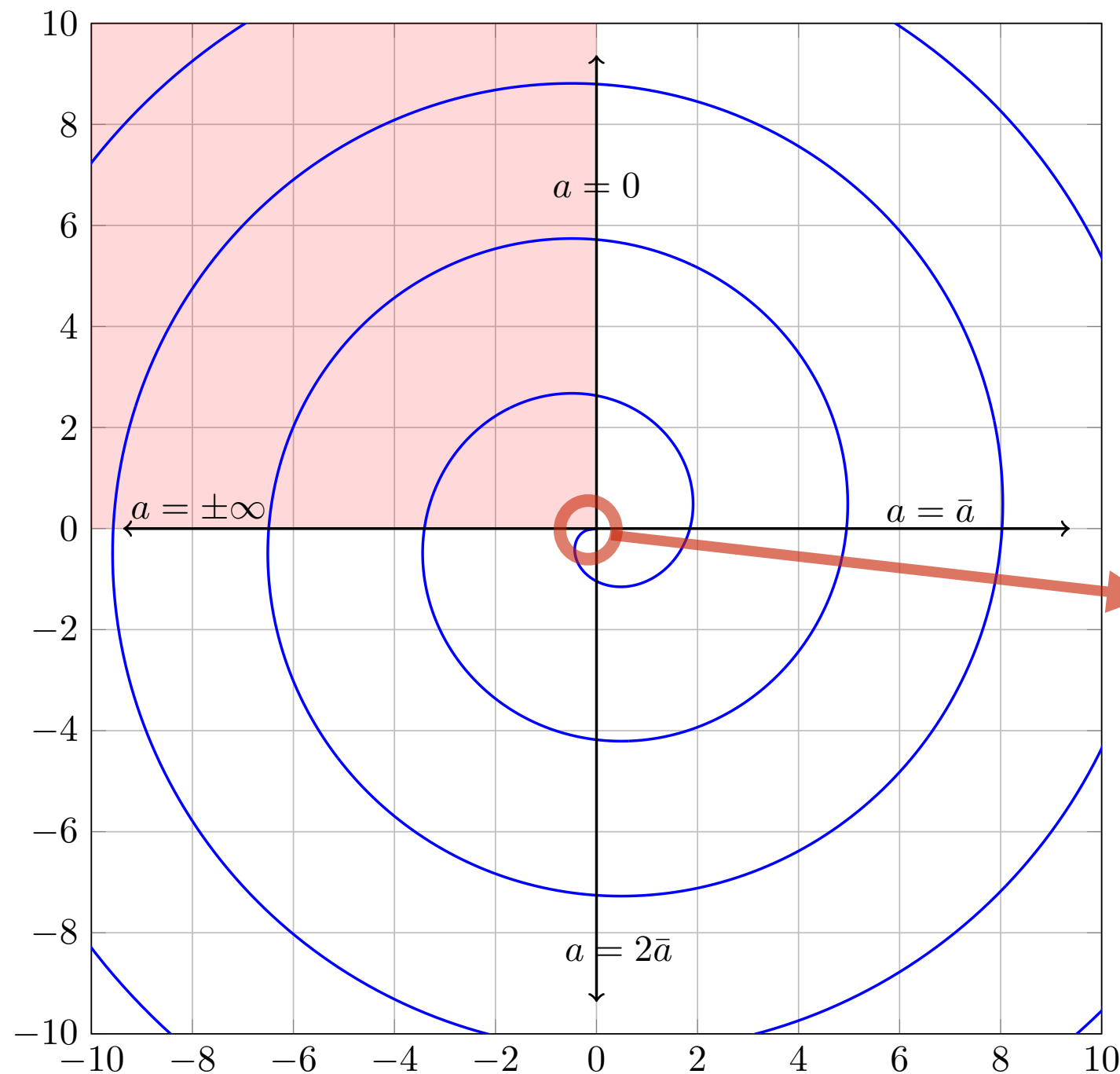
On va repérer le rapport $a/\bar{a}$ par un angle polaire variant entre 0 et 2π

$$\frac{\theta}{2} = \Phi - \frac{\pi}{8} \longrightarrow \theta = 2\Phi - \frac{\pi}{4} \qquad a/\bar{a} = 1 - \tan(\theta/2)$$



Le tracé universel pour les derniers états liés $\ell = 0$

$\left(|E_j|/E_{vdW} \right)^{1/3} \propto j_d - j \propto \theta - 2\pi j$: on attend une spirale d'Archimède

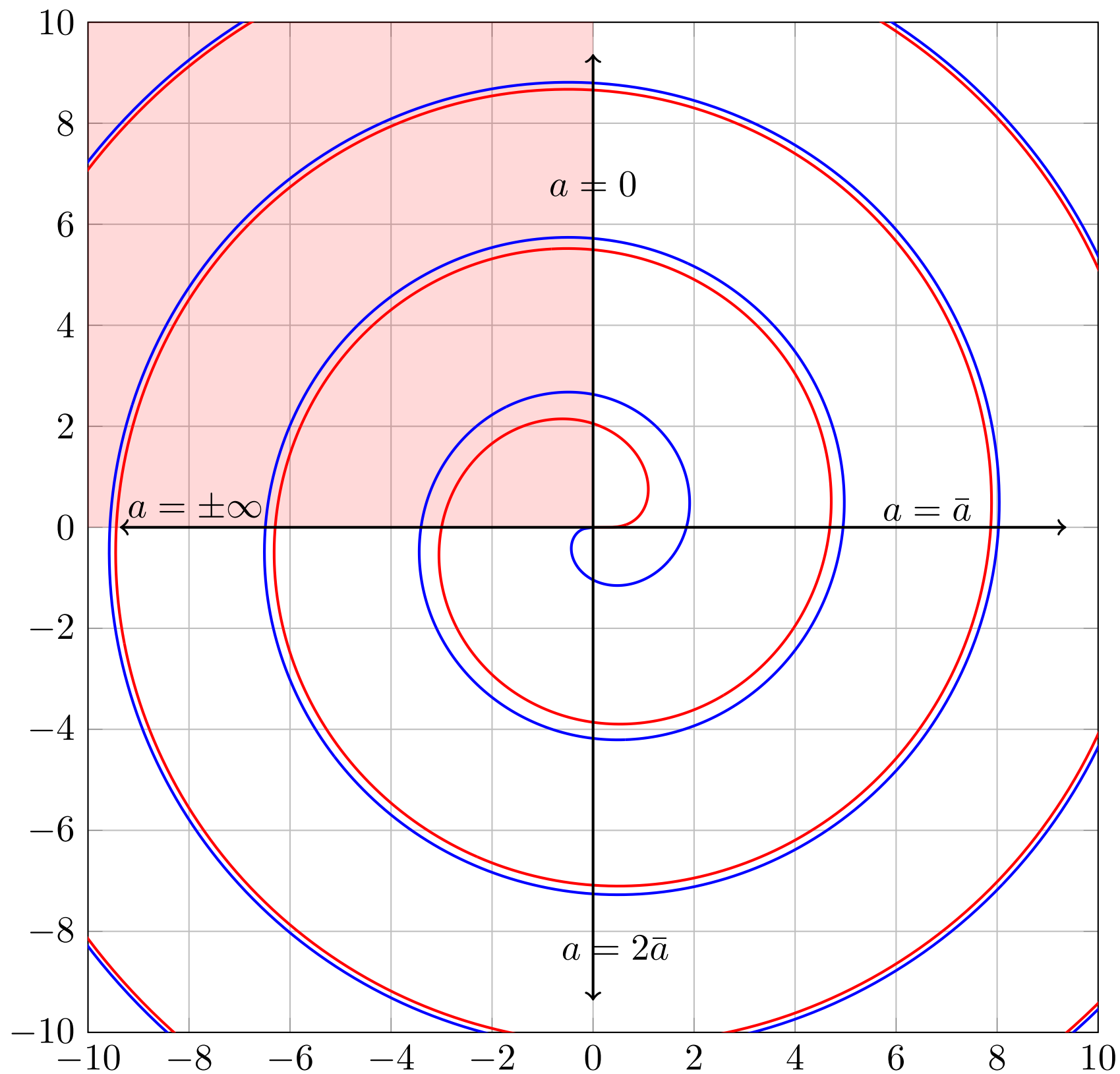


Tracé obtenu par résolution numérique de l'eq. de S. dans un potentiel Lennard-Jones

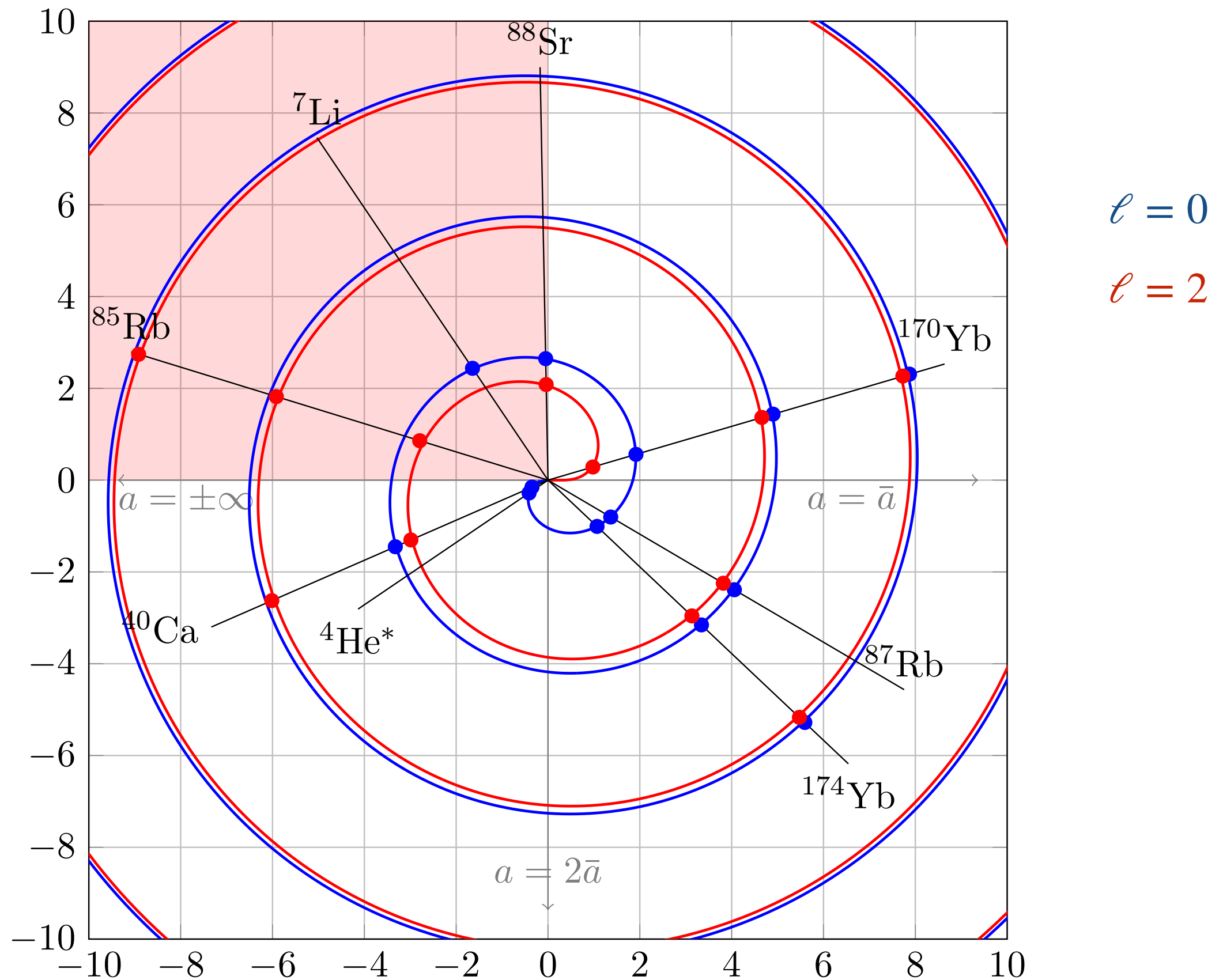
Apparition d'un nouvel état lié quand a bascule de $-\infty$ à $+\infty$

Théorème de Levinson

Le tracé universel pour les derniers états liés $\ell = 0$ et $\ell = 2$



Avec les espèces atomiques utilisées dans les expériences

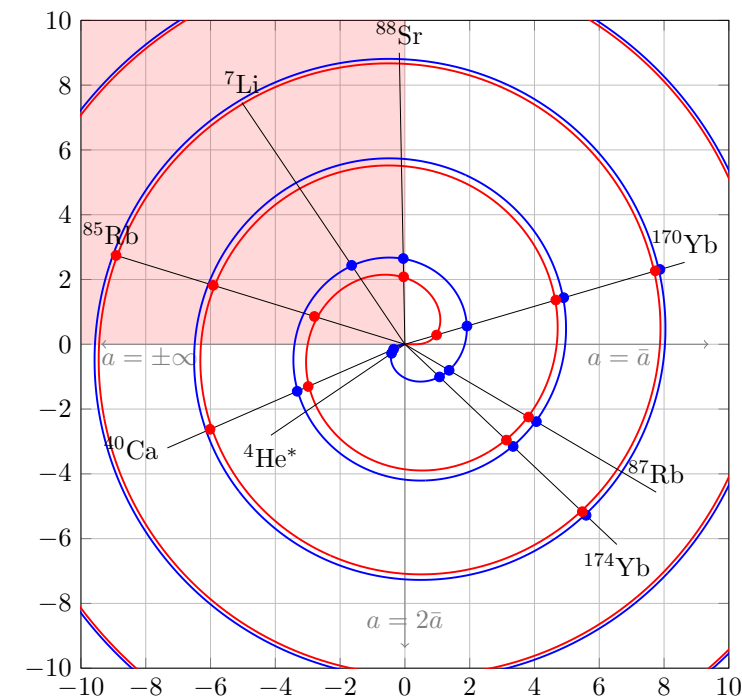


En conclusion

Forme du potentiel de van der Waals en $-C_6/r^6$
et calcul du coefficient C_6 à partir des données atomiques
fréquence et largeur naturelle de la raie de résonance

Description de l'interaction en terme d'amplitude
de diffusion

à basse énergie :
$$\frac{1}{f(k)} \approx -\frac{1}{a} - ik$$



Lien “universel” entre longueur de diffusion et derniers états liés pour vdW

$$\{a, E_{j_{\max}}, E_{j_{\max}-1}, E_{j_{\max}-2}, \dots\}$$

*La connaissance d'un élément de l'ensemble fournit
tous les autres, au moins pour une diffusion monocanal*