

Chapitre 4

Interaction de van der Waals et universalité à basse énergie

Sommaire

1	L'approximation semi-classique	2
1-1	Principe de l'approximation	2
1-2	Première condition de validité : continuité	3
1-3	Quantification de l'énergie dans un puits	3
1-4	Deuxième condition de validité : raccordement	4
2	États liés dans un potentiel vdW	5
2-1	Les énergies de liaison	5
2-2	Une première universalité : les états faiblement liés	7
2-3	Le problème du dernier état lié	9
2-4	États liés de moment cinétique $\ell = 2$	10
3	Mesure expérimentale des états faiblement liés	11
3-1	La photoassociation à deux couleurs	11
3-2	Un exemple : l'atome d'ytterbium	12
3-3	Comparaison avec le modèle théorique	12
4	Longueur de diffusion pour l'interaction vdW	14
4-1	Etats de diffusion et réflexion quantique	14
4-2	La solution exacte pour un potentiel vdW tronqué	16
4-3	L'approche de Gribakin et Flambaum	18
4-4	Universalité dans le problème vdW	19

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 puits de 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 continument 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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{1}$$

sous la forme $\psi(x) = \exp(iS(x)/\hbar)$ et développer $S(x)$ en "puissances de \hbar " :

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots, \tag{2}$$

\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 $S(x)$

$$S'^2 - i\hbar S'' = 2m_r [E - V(x)]. \tag{3}$$

À l'ordre 0 en \hbar , nous obtenons donc

$$\text{Ordre 0 : } S'_0{}^2 = 2m_r [E - V(x)], \tag{4}$$

dont la solution s'écrit selon la valeur relative de l'énergie E et du potentiel $V(x)$:

— région permise $E > V(x)$:

$$S'_0(x) = \pm p(x) \quad \text{avec } p(x) = \sqrt{2m_r(E - V(x))}, \tag{5}$$

— région interdite $E < V(x)$:

$$S'_0(x) = \pm ip(x) \quad \text{avec } p(x) = \sqrt{2m_r(V(x) - E)}. \tag{6}$$

À l'ordre 1, on trouve

$$\text{Ordre 1 : } 2S'_0 S'_1 - iS''_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad S'_1 = i\frac{S''_0}{2S'_0}, \tag{7}$$

dont la solution est $\frac{1}{2} \log(p(x))$.

En nous limitant à cet ordre du calcul, on a donc les solutions approchées :

$$\text{région permise : } \psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(\pm i \int^x k(x') dx'\right) \tag{8}$$

$$\text{région interdite : } \psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(\pm \int^x \kappa(x') dx'\right), \tag{9}$$

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.

². un phénomène bien connu de tous les automobilistes ayant subi une circulation en accordéon sur une route encombrée...

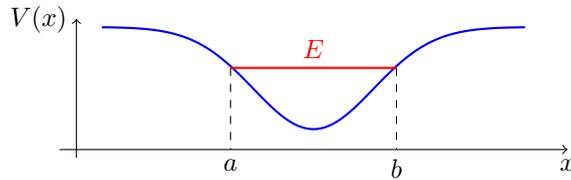


FIGURE 1. Approximation semi-classique dans un puits de potentiel. Le raccordement aux points tournants a et b se fait à l'aide des conditions (12,13).

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

$$\left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{S'} \right) \right| \ll 1. \tag{10}$$

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 :

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \tag{11}$$

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 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 :

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_x^a \kappa dx'\right) \longrightarrow \frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_a^x k dx' + \frac{\pi}{4}\right) \tag{12}$$

et au point tournant b :

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_b^x \kappa dx'\right) \longrightarrow \frac{2}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_x^b k dx' + \frac{\pi}{4}\right). \tag{13}$$

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

$$\text{Avec un cœur dur sur l'un des côtés :} \quad \int_a^b k(x', E) dx' = \left(j - \frac{1}{4}\right) \pi. \quad (15)$$

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 :

$$\text{Avec un cœur dur de chaque côté :} \quad \int_a^b k(x', E) dx' = j \pi. \quad (16)$$

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 :

$$V(x) \approx V(b) + (x - b)V'(b) \quad (17)$$

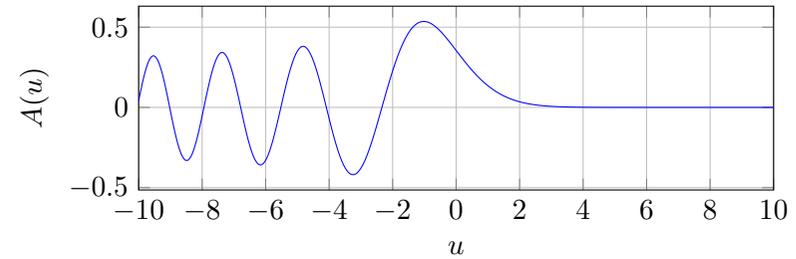


FIGURE 2. Fonction d'Airy, solution de (18).

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 :

$$u \gg 1 : \quad A(u) \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\exp\left(-\frac{2}{3}u^{3/2}\right)}{u^{1/4}} \quad (19)$$

$$u \ll -1 : \quad A(u) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sin\left(\frac{2}{3}|u|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right)}{|u|^{1/4}}. \quad (20)$$

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, LESE-GNO 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 réécrivons 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 :

$$\frac{dE}{dj} \approx K_n |E|^{(n+2)/2n} \quad \text{avec} \quad K_n = \frac{2\hbar\sqrt{\pi}}{\sqrt{2m_r} C_n^{1/n}} \frac{n \Gamma(1 + 1/n)}{\Gamma(1/2 + 1/n)}. \quad (30)$$

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 $j_d \gg 1$.

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) :

$$\Phi = 2 \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad j_d = \frac{1}{4} + \frac{2}{\pi} \left(\frac{R_{\text{vdW}}}{R_a} \right)^2. \quad (35)$$

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 $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

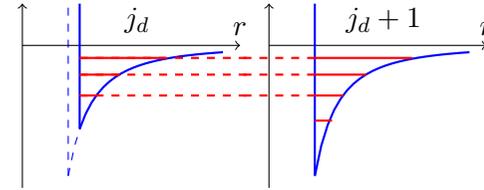


FIGURE 3. Variation de la position des états liés dans un potentiel de van der Waals tronqué, quand on déplace la position du cœur dur vers les r petits pour augmenter j_d d'une unité. Le nombre de niveaux est également augmenté de 1, on retrouve les énergies déjà présentes et la nouvelle valeur propre 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.

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 pre-

nant 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_a 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 ?

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, colorée en vert, toutes les fonctions d'onde oscillent en phase. Cela se comprend bien à partir de l'approximation

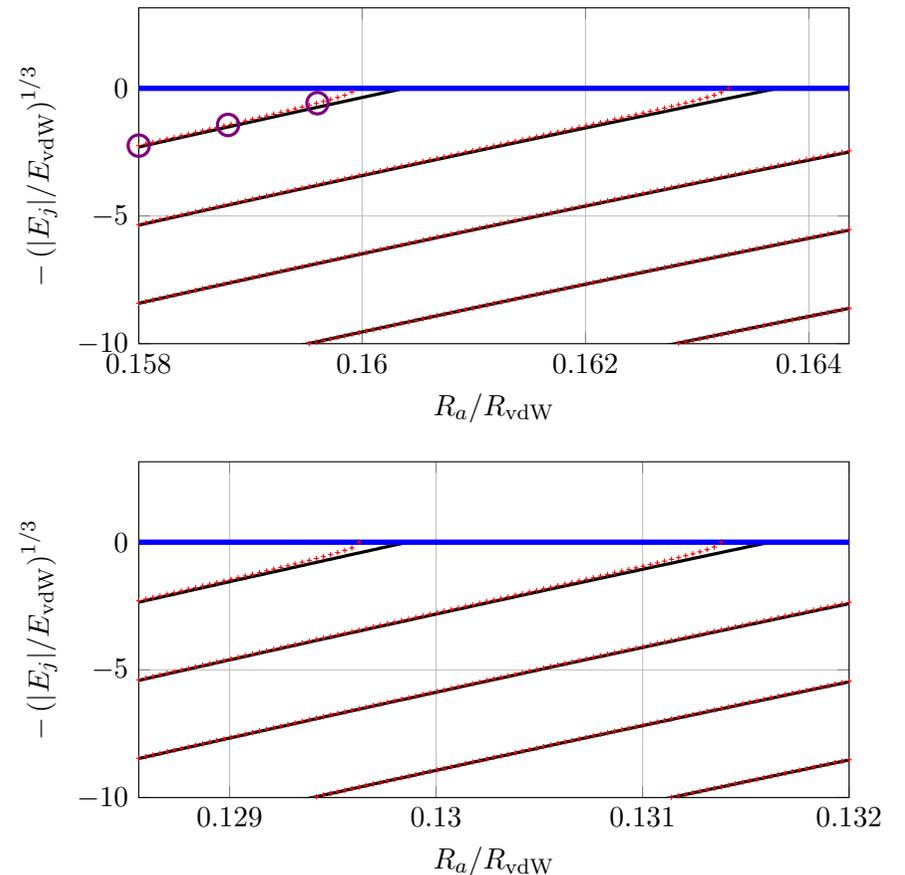


FIGURE 4. Les derniers états liés dans un potentiel de van der Waals tronqué en R_a . Comparaison du résultat semi-classique (34, en noir) et d'un calcul numérique (en rouge). Le nombre d'états liés est de 25, 24 ou 23 dans le graphe du haut (resp. 38, 37 ou 36 dans le graphe du bas) pour cette plage 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.

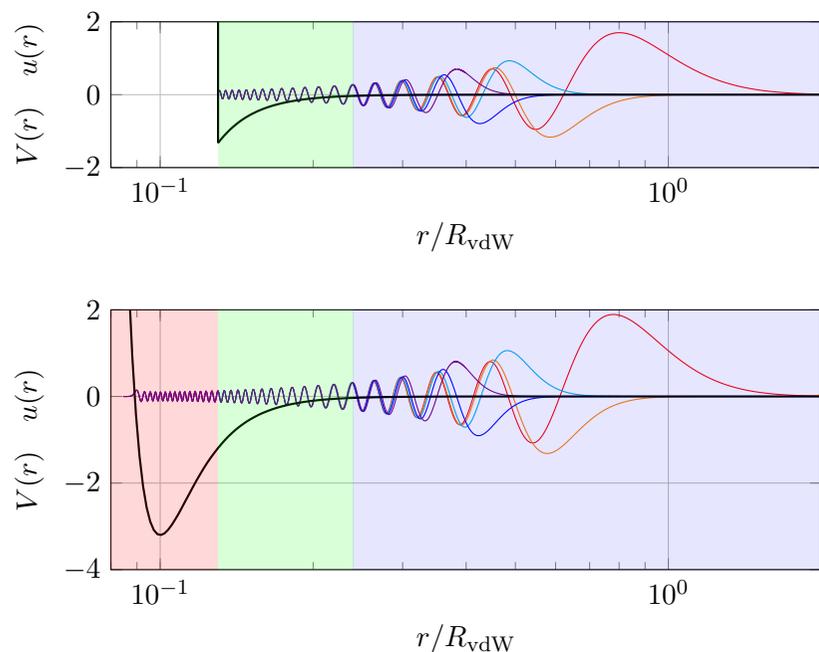


FIGURE 5. Haut : les 5 derniers états liés pour un potentiel de cœur dur en $R_a = 0.13 R_{\text{vdW}}$. Bas : les 5 derniers états liés pour un potentiel de Lennard-Jones avec un minimum en $0.10 R_{\text{vdW}}$.

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

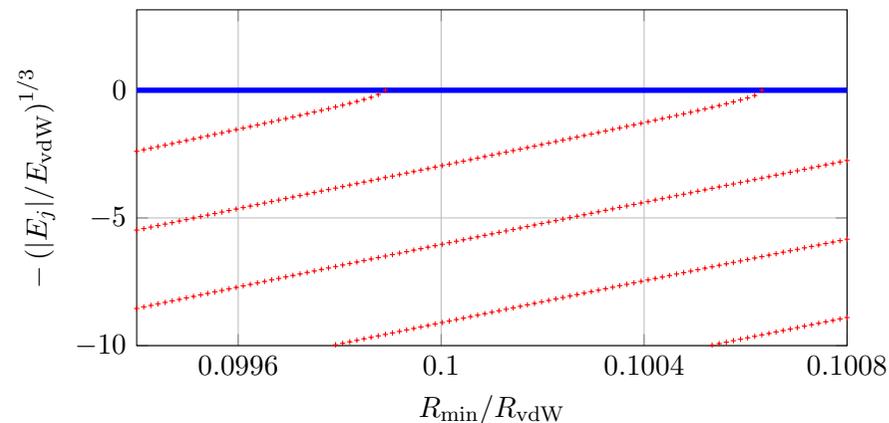


FIGURE 6. Positions des derniers états liés pour un potentiel de Lennard-Jones. Il y a 68,67 ou 66 états liés dans le potentiel pour cette plage de valeurs de r_{min} .

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 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 $R_{\text{min}} = 0.10 R_{\text{vdW}}$. On peut distinguer trois régions de valeurs de r sur ce graphe :

- La zone interne, coloriée 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 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 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

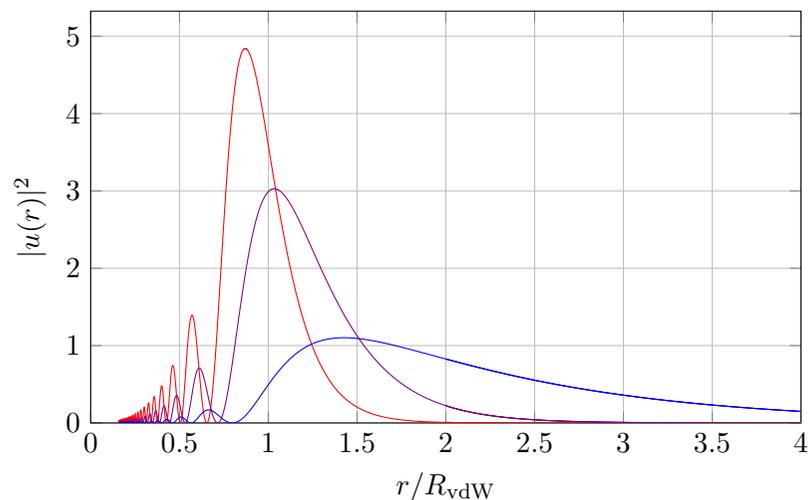


FIGURE 7. Distribution de probabilité du dernier état lié ($j_{\max} = 25$) pour différentes positions du cœur dur, $0.1580, 0.1588$ et $0.1596 R_{\text{vdW}}$, correspondant à des énergies de liaison notablement différentes : $-11.3, -2.95, -0.20 E_{\text{vdW}}$ (rouge, violet, bleu).

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

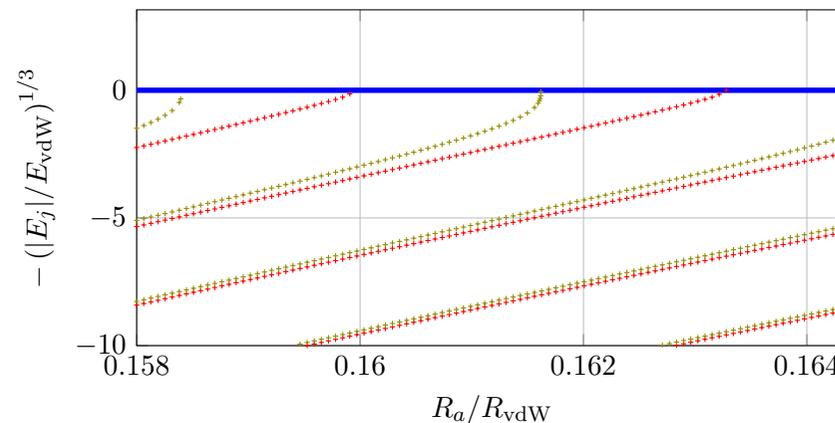


FIGURE 8. Les derniers états liés dans un potentiel de van der Waals tronqué en R_a , pour un moment cinétique $\ell = 0$ (points rouges, identiques à ceux de la figure 4) et $\ell = 2$ (points vert). Une figure quasi-identique (à une translation globale près) est obtenue pour tout autre type de potentiel à courte portée, comme le terme C_{12}/r^{12} du potentiel de Lennard-Jones.

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 $1/r^6$, 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, VAN-HAECKE 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).

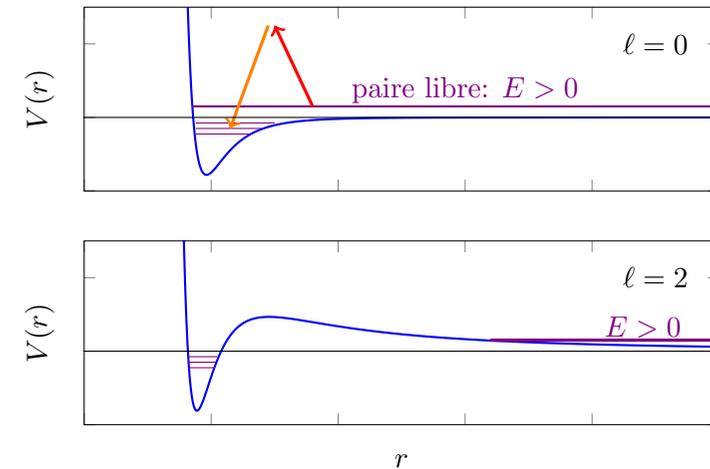


FIGURE 9. Haut : principe d'une expérience de photoassociation à deux couleurs dans un gaz d'atomes froids. Bas : si le moment cinétique incident de la paire d'atomes n'est pas nul, la barrière centrifuge empêche les atomes de s'approcher suffisamment pour effectuer la transition vers un état lié. N.B. : l'échelle d'énergie n'est pas respectée.

3-1 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 $\ell = 2$.

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 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 $\ell = 2$:

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

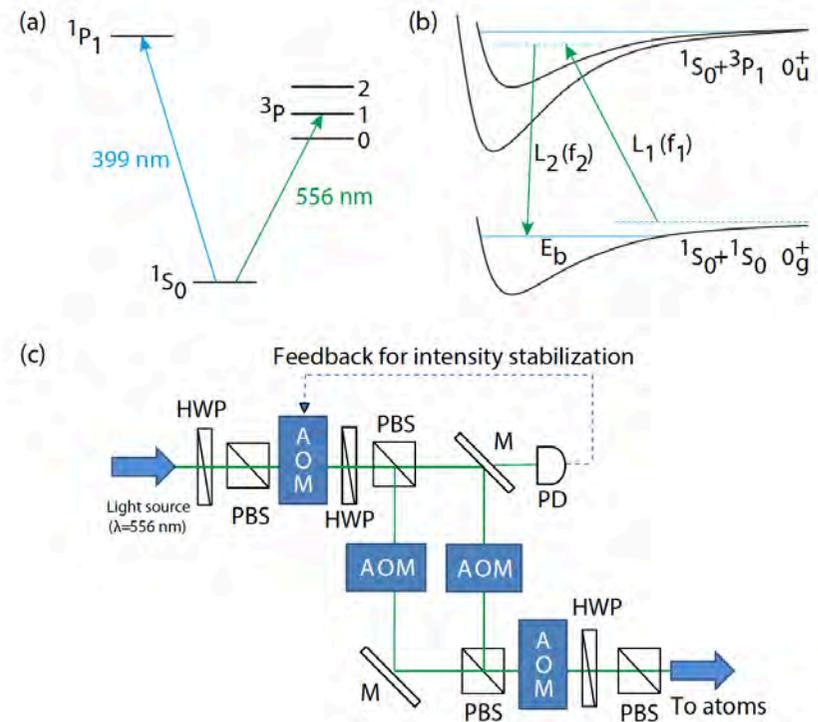


FIGURE 10. Schéma de l'expérience de photo-association à deux couleurs menée dans le groupe de Y. Takahashi sur des atomes d'Ytterbium. Figure extraite de BORKOWSKI, BUCHACHENKO et al. (2017).

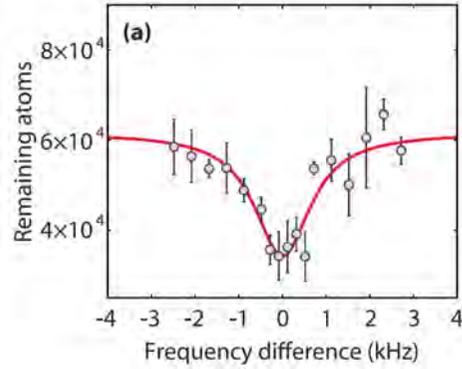


FIGURE 11. Un signal typique de photo-association dans un condensat d'ytterbium. On perd une fraction significative des atomes lorsque la résonance depuis l'état incident (libre) vers un des états liés du potentiel moléculaire est atteinte.

$\ell = 0$	$\ell = 2$
27.70024 (44)	3.66831 (32)
463.72552 (80)	398.05626 (46)
1922.01467 (505)	1817.14074 (80)

TABLE 4.1. Résonances de photo-association (en MHz) mesurées par BORKOWSKI, BUCHACHENKO *et al.* (2017) pour l'isotope ^{170}Yb , pour lequel $E_{vdW}/h = 3.5$ MHz.

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 4.1 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

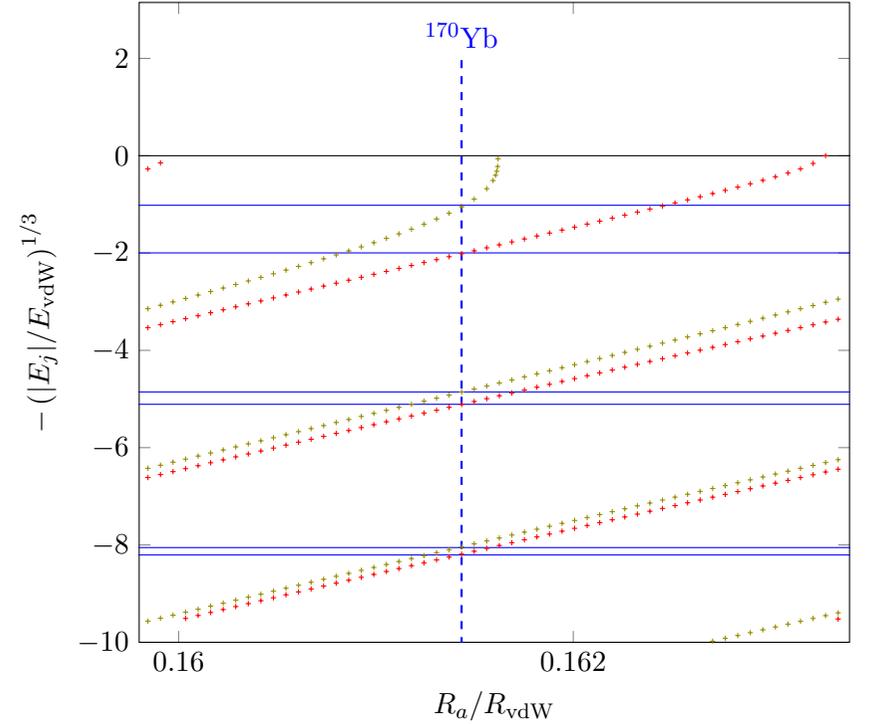


FIGURE 12. Validation du modèle développé précédemment : les lignes horizontales représentent les énergies mesurées expérimentalement pour les 6 derniers états liés du dimère $^{170}\text{Yb}_2$. Les intersections de ces lignes avec les positions calculées des niveaux d'énergie ($\ell = 0$ en rouge et $\ell = 2$ 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).

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.

4-1 États 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 oscillations des fonctions d'onde, qui se font avec des périodes dans les rapports $1 : \sqrt{10} : 10$, comme il se doit compte tenu du rapport des énergies.

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 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

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dr} \right| = \frac{3r^2/4}{(1 + Er^6/16)^{3/2}} \quad (44)$$

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.

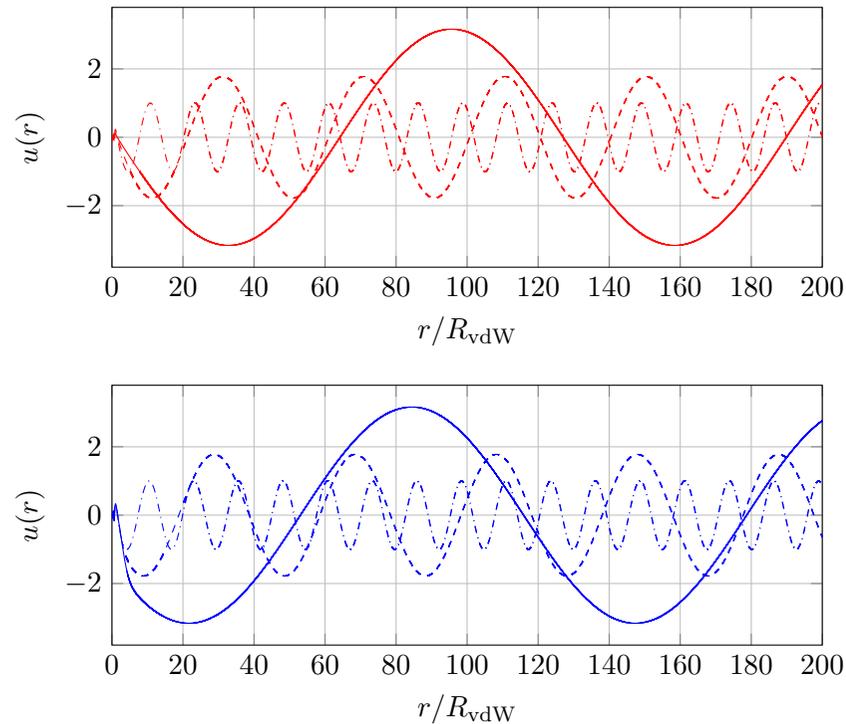


FIGURE 13. Fonctions d'onde réduites pour des énergies faibles et positives $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025, 0.025, 0.25$ pour un potentiel de van der Waals $-C_6/r^6$ tronqué en $R_a/R_{\text{vdW}} = 0.1588$. Haut : résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Bas : solution obtenue dans le cadre de l'approximation semi-classique. La normalisation choisie ici conduit à un courant de probabilité indépendant de E .

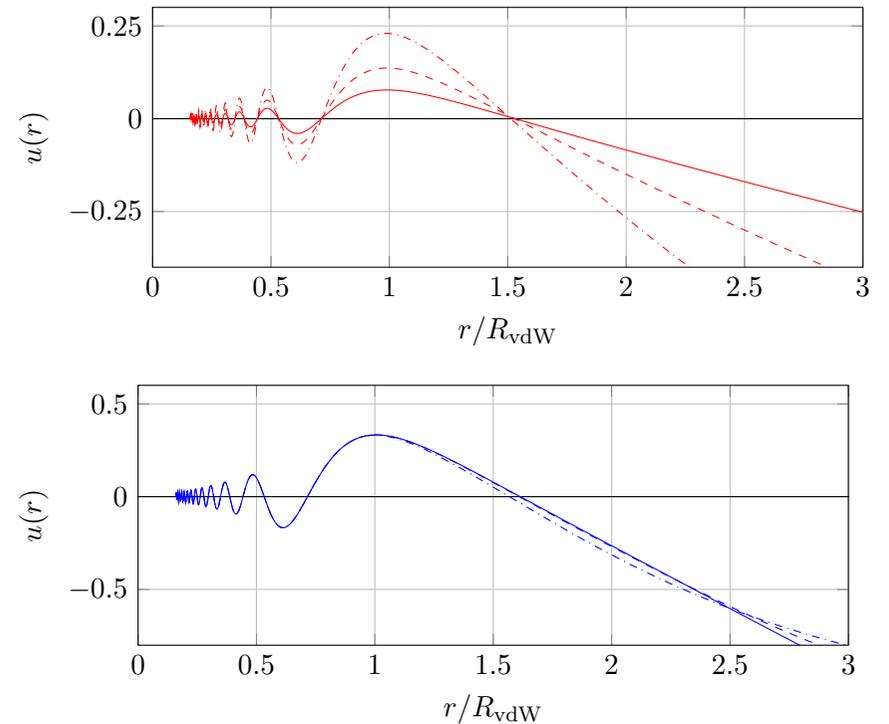


FIGURE 14. Mêmes fonctions d'onde que pour la figure 13, avec un zoom sur la partie centrale. On constate que la probabilité de présence au voisinage de l'origine est fortement réduite pour la solution exacte, comparée à l'approximation semi-classique. De plus, la probabilité de présence pour la solution exacte varie comme \sqrt{E} et tend donc vers 0 quand $E \rightarrow 0$.

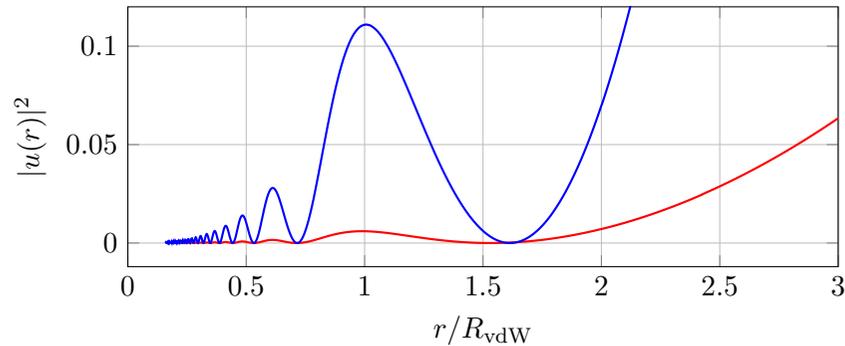


FIGURE 15. Densité de probabilité pour la plus basse des énergies considérées sur les figures 13 et 14, $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025$. On constate que l'approximation semi-classique surestime cette probabilité de présence par un facteur ~ 20 .

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 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

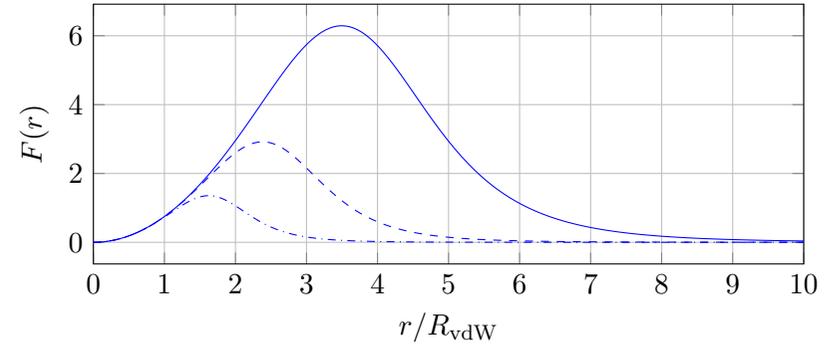


FIGURE 16. Variation de $\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dr} \right|$ avec r , pour les trois énergies considérées dans le texte, $E/E_{\text{vdW}} = 0.0025, 0.025, 0.25$ (trait continu, tireté, et pointillé-tireté).

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 froids et denses. Quand deux atomes sont proches l'un de l'autre, il suffit en effet qu'un troisième partenaire s'approche pour provoquer une transition vers un état dimère, le troisième corps emportant l'énergie libérée par la recombinaison.

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

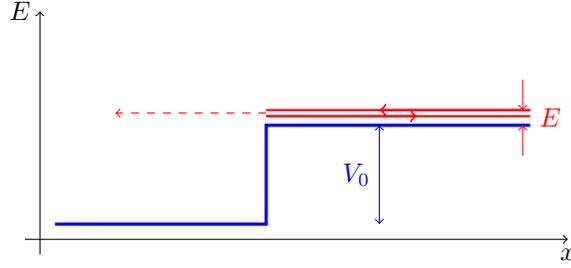


FIGURE 17. Réflexion quantique sur une marche de potentiel; une particule arrivant depuis $x = +\infty$ avec une énergie $E \ll V_0$ fait demi-tour avec une probabilité proche de 1, alors qu'une particule classique continuerait vers $-\infty$.

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 $E = 0$:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{16}{r^6} u(r) = 0 \quad \text{avec} \quad r \leq R_a : u(r) = 0, \quad (45)$$

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

$$\frac{\bar{a}}{R_{\text{vdW}}} = \frac{\pi}{\Gamma(1/4)\Gamma(5/4)} \approx 0.9560. \quad (55)$$

5. Cette définition se trouve sous des formes différentes dans la littérature, ces formes étant reliées entre elles par $\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \pi / \sin(\pi x)$.

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 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 $r < r_*$;

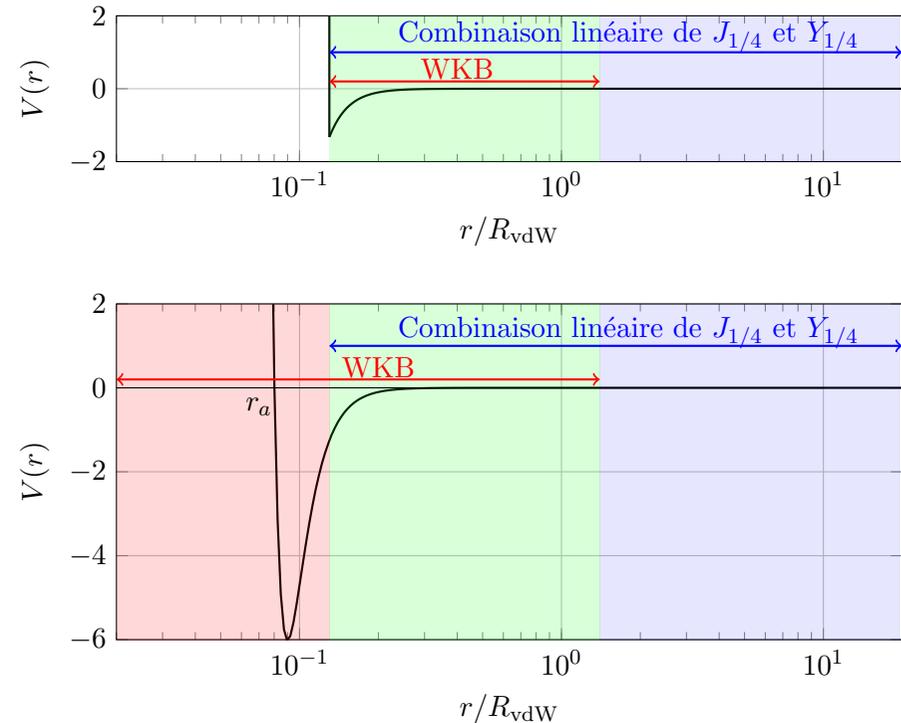


FIGURE 18. Haut : pour un potentiel de van der Waals tronqué, la solution en termes de fonctions de Bessel $J_{1/4}$ et $Y_{1/4}$ est valable sur toute la plage $r > R_a$ (zone verte et zone bleue). La solution semi-classique en revanche n'est utilisable que pour $R_a < r < R_{\text{vdW}}$ (zone verte). 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.

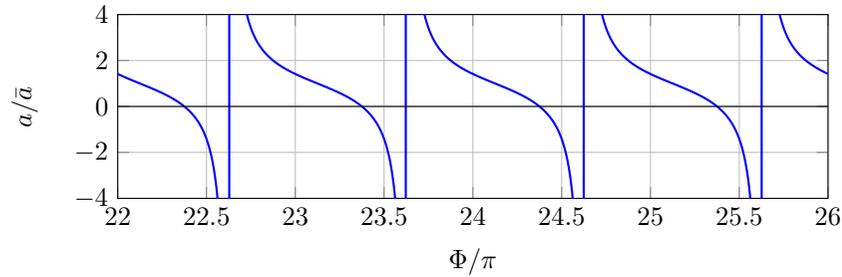


FIGURE 19. Variation de la longueur de diffusion avec la phase Φ .

- 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 :

$$\Phi = \frac{5\pi}{8} \quad \text{mod} [\pi]. \quad (58)$$

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 $\Phi = \frac{\pi}{2} \text{ mod } [\pi]$. On pourra vérifier que le décalage de $\frac{\pi}{8} \text{ mod } [\pi]$ 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 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

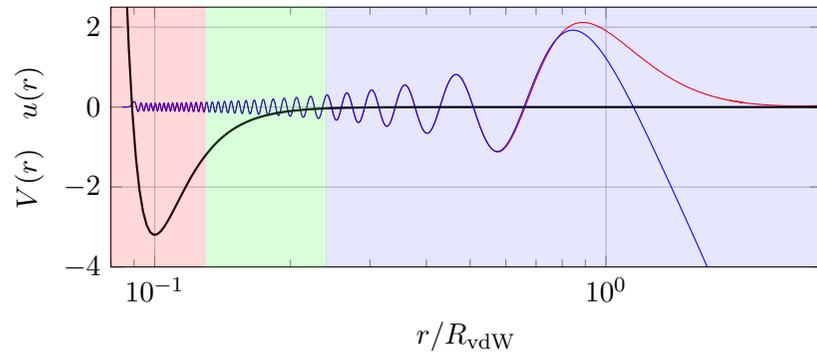


FIGURE 20. Fonction d'onde $u_{j_{\max}}(r)$ du dernier état lié (rouge) et de l'état $u_0(r)$ d'énergie nulle (bleu) dans un potentiel de Lennard-Jones avec un minimum en $R_{\min} = 0.1002 R_{\text{vdW}}$.

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 E_j suffisamment peu profonds 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 $a < 0$ 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 la valeur des énergies des derniers états liés, 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).

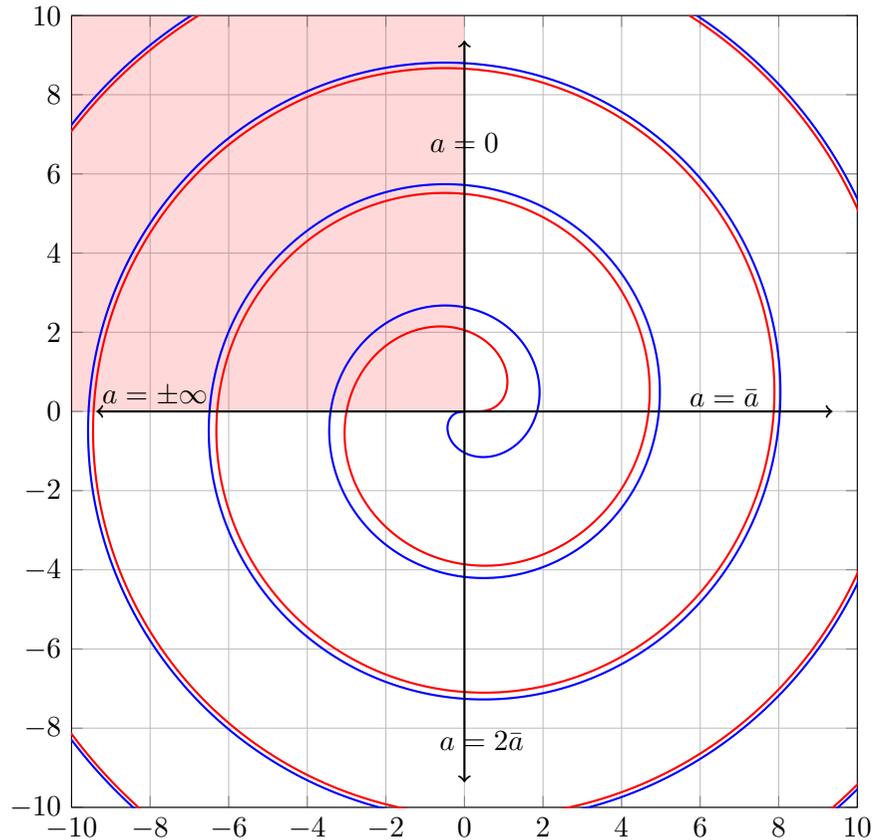


FIGURE 21. Tracé en coordonnées polaires de la relation universelle liant l'ensemble $\{a, E_{j_{\max}}, E_{j_{\max}-1}, E_{j_{\max}-2}, \dots\}$ où les E_j sont des états liés de moment cinétique $\ell = 0$ (bleu) ou $\ell = 2$ (rouge). L'angle polaire paramétrise la longueur de diffusion selon la loi (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.

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 ainsi 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.

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.

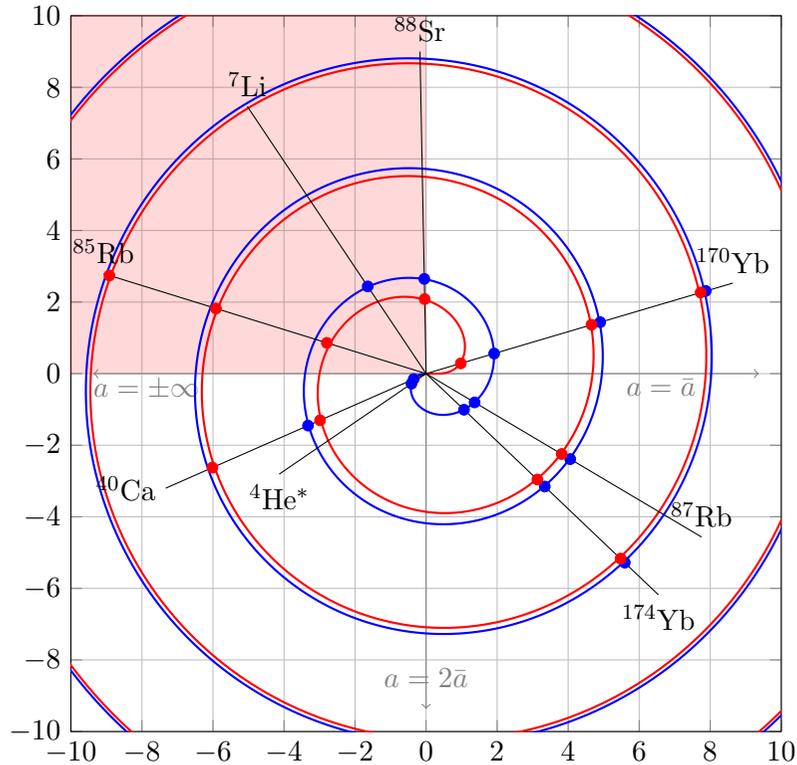


FIGURE 22. Même graphe que pour la figure 21, avec une série de données atomiques. On constate que le modèle développé dans ce chapitre rend très bien compte du lien universel entre longueur de diffusion et derniers états liés.

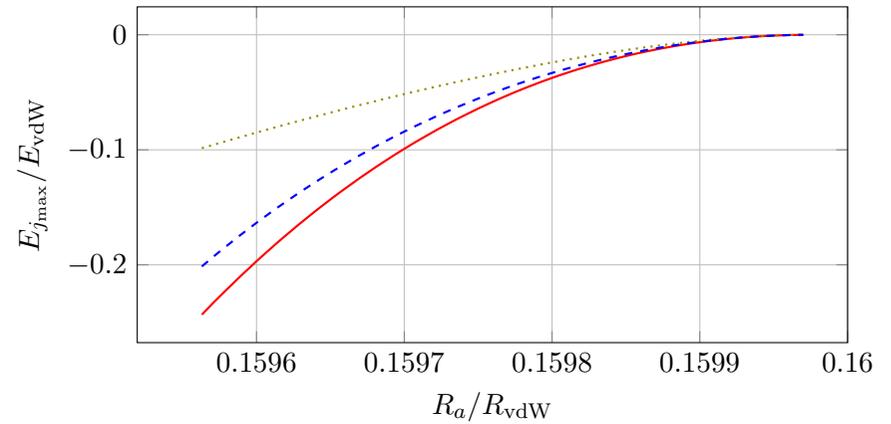


FIGURE 23. Comparaison entre la valeur exacte de l'énergie du dernier état lié, trait rouge continu, et les approximations (63) en vert pointillé et (64) en bleu tireté. Le calcul est fait pour un potentiel de van der Waals tronqué en R_a au voisinage de la résonance, pour a variant de $3.2 R_{vdW}$ à $+\infty$.

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) :

$$E_{\text{lie}} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_r(a - \bar{a})^2}. \tag{64}$$

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.

Références

- ABEELLEN, F. A. van & B. J. VERHAAR (1999), « Determination of collisional properties of cold Na atoms from analysis of bound-state photoassociation and Feshbach resonance field data », in *Physical Review A* **59**, p. 578-584.
- ABRAHAM, E. R. I., W. I. MCALEXANDER, C. A. SACKETT & Randall G. HULET (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.
- BAHNS, JT, PL GOULD & WC STWALLEY (2000), « Formation of Cold ($T \approx \frac{1}{2}$ 1 K) Molecules », in *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics* **42**, p. 171-224.
- 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**, p. 1689-1692.
- BERRY, Michael V & KE MOUNT (1972), « Semiclassical approximations in wave mechanics », in *Reports on Progress in Physics* **35**, p. 315.
- 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**, 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**, p. 063405.
- 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**, p. 062710.
- COMPARAT, Daniel (2004), « Improved LeRoy-Bernstein near-dissociation expansion formula, and prospect for photoassociation spectroscopy », in *The Journal of chemical physics* **120**, p. 1318-1329.
- CÔTÉ, R., E. J. HELLER & A. DALGARNO (1996), « Quantum suppression of cold atom collisions », in *Phys. Rev. A* **53**, p. 234-241.
- 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.
- DRUZHININA, V. & M. DEKIEVIET (2003), « Experimental Observation of Quantum Reflection far from Threshold », in *Phys. Rev. Lett.* **91**, p. 193202.
- 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**.
- 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 ⁸⁸Sr », in *Phys. Rev. A* **78**, p. 062708.
- FLAMBAUM, V. V., G. F. GRIBAKIN & C. HARABATI (1999), « Analytical calculation of cold-atom scattering », in *Physical Review A* **59**, p. 1998-2005.
- GAO, Bo (1998a), « Quantum-defect theory of atomic collisions and molecular vibration spectra », in *Phys. Rev. A* **58**, 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**, 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**, p. 050702.
- (2001), « Angular-momentum-insensitive quantum-defect theory for diatomic systems », in *Phys. Rev. A* **64**, p. 010701.
- (2004), « Binding energy and scattering length for diatomic systems », in *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **37**, p. 4273.

- GRIBAKIN, G. F. & V. V. FLAMBAUM (1993), « Calculation of the scattering length in atomic collisions using the semiclassical approximation », in *Physical Review A* **48**, p. 546-553.
- JELASSI, Haikel, Bruno Viaris de LESEGNO & Laurence PRUVOST (2008), « Reexamination of the LeRoy-Bernstein formula for weakly bound molecules », in *Phys. Rev. A* **77**, p. 062515.
- 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**, p. 012719.
- KOSTRUN, Marijan, Matt MACKIE, Robin CÔTÉ & Juha JAVANAINEN (2000), « Theory of coherent photoassociation of a Bose-Einstein condensate », in *Phys. Rev. A* **62**, p. 063616.
- LANDAU, L. D. & E. M. LIFSHITZ (1975), *Mécanique quantique*, Editions Mir.
- 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.
- 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.
- MOAL, S., M. PORTIER, J. KIM, J. DUGUÉ, U. D. RAPOL, M. LEDUC & C. COHEN-TANNOUDJI (2006), « Accurate Determination of the Scattering Length of Metastable Helium Atoms Using Dark Resonances between Atoms and Exotic Molecules », in *Phys. Rev. Lett.* **96**, p. 023203.
- NAYAK, V. U., D. O. EDWARDS & N. MASUHARA (1983), « Scattering of ^4He Atoms Grazing the Liquid- ^4He Surface », in *Phys. Rev. Lett.* **50**, p. 990-992.
- 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.
- 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**, p. 223201.
- 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.
- SCHIFF, Leonard I (1968), *Quantum Mechanics*, McGrawHill.
- SHIMIZU, Fujio (2001), « Specular Reflection of Very Slow Metastable Neon Atoms from a Solid Surface », in *Phys. Rev. Lett.* **86**, p. 987-990.
- STWALLEY, William C & He WANG (1999), « Photoassociation of ultracold atoms : a new spectroscopic technique », in *Journal of molecular spectroscopy* **195**, p. 194-228.
- THORSHEIM, H. R., J. WEINER & P. S. JULIENNE (1987), « Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms », in *Phys. Rev. Lett.* **58**, p. 2420-2423.
- TSAI, C. C., R. S. FREELAND, J. M. VOGELS, H. M. J. M. BOESTEN, B. J. VERHAAR & D. J. HEINZEN (1997), « Two-Color Photoassociation Spectroscopy of Ground State Rb_2 », in *Physical Review Letters* **79**, p. 1245-1248.
- 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**, p. 032711.
- WEINER, John, Vanderlei S. BAGNATO, Sergio ZILIO & Paul S. JULIENNE (1999), « Experiments and theory in cold and ultracold collisions », in *Rev. Mod. Phys.* **71**, p. 1-85.
- WYNAR, Roahn, RS FREELAND, DJ HAN, C RYU & DJ HEINZEN (2000), « Molecules in a Bose-Einstein condensate », in *Science* **287**, p. 1016-1019.