

Introduction

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

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

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

à la valeur maximale permise par la physique quantique, ce qui établit un lien entre ces gaz d'atomes froids à certains systèmes en interaction forte connus en physique nucléaire ou en physique des particules.

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

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

Références

- FEYNMAN, R. P. (1939), « Forces in Molecules », in *Phys. Rev.* **56**, p. 340-343.
HEITLER, Walther & Fritz LONDON (1927), « Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik », in *Z. Physik* **44**, p. 455.

Chapitre 1

Le potentiel d'interaction entre deux atomes

Sommaire

1	L'interaction de van der Waals	2
1-1	L'interaction dipôle-dipôle	2
1-2	Principe du traitement perturbatif	3
1-3	Dipôles induits et corrélations entre atomes	4
1-4	Le coefficient de van der Waals C_6	5
2	Interaction de vdW pour des atomes excités	8
2-1	Paire d'atomes avec une excitation électronique	8
2-2	Interaction de vdW pour des atomes de Rydberg	9
3	Les dimères de van der Waals	10
3-1	Quand la liaison covalente est absente	10
3-2	L'exemple des gaz rares	10
3-3	Etude expérimentale de la molécule He_2	12
3-4	Les alcalino-terreux	13
4	La "vraie" liaison chimique	14
4-1	Approximation de Born–Oppenheimer	14
4-2	La méthode de Heitler–London	16
4-3	Orbitales liantes et antiliantes	17
4-4	Amélioration de la description de l'interaction	19
4-5	Généralisation aux atomes alcalins	20

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

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

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

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

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

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

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

Nous aborderons ensuite la description de la "vraie" liaison chimique qui apparaît quand les atomes sont proches l'un de l'autre, et qui résulte de la possibilité pour les électrons externes de sauter d'un atome à l'autre par effet tunnel. Nous examinerons les échelles de longueur et d'énergie associées à cette *interaction d'échange* et nous terminerons par la prise en compte de la nature statistique, fermions ou bosons, des électrons et des noyaux en jeu. Ce dernier point joue évidemment un rôle central pour les gaz quantiques.

Pour garder une taille raisonnable à ce chapitre, nous allons nous limiter au cas homo-nucléaire, c'est-à-dire à deux partenaires de collision identiques. Le cas hétéro-nucléaire est bien sûr très intéressant également et nous renvoyons les lecteurs intéressés vers les articles de revue très complets de WEINER, BAGNATO et al. (1999), KÖHLER, GÓRAL et al. (2006) et CHIN, GRIMM et al. (2010). Par ailleurs, nous ne considérerons ici que

des interactions entre atomes neutres. Le problème de l'interaction entre atomes neutres et ions dans le cadre de la physique des gaz froids est passé en revue dans l'article récent de TOMZA, JACHYMSKI et al. (2019).

1 L'interaction de van der Waals

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

1-1 L'interaction dipôle-dipôle

On s'intéresse ici à l'interaction électromagnétique de deux systèmes séparés, composés chacun d'un noyau et d'électrons, et chacun de charge totale nulle. La manière la plus commode pour traiter ce problème est de procéder à un développement multipolaire. Le premier terme est l'interaction dipôle-dipôle électrique :

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

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

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

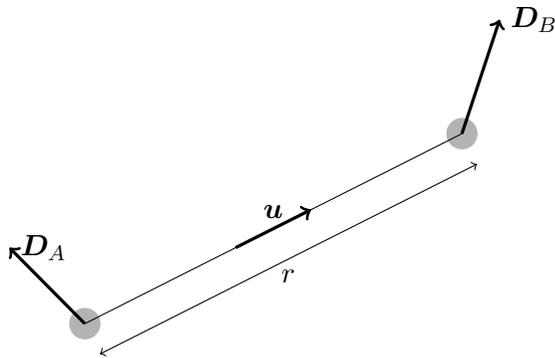


FIGURE 1. Dipôles D_A et D_B séparés par une distance r .

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

1-2 Principe du traitement perturbatif

Nous allons procéder ici à un traitement perturbatif de l'interaction dipôle-dipôle donnée en (2), pour déterminer les modifications à l'énergie E_0 de l'état fondamental, modifications que nous noterons $\Delta E_0^{(k)}$, où k est l'ordre de perturbation.

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

damental électronique est l'état $1s$ dont la fonction d'onde est donnée par

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

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

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

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

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

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

Interactions au deuxième ordre. La situation est radicalement modifiée quand on va au deuxième ordre de la théorie des perturbations. Avant de décrire la physique qui sous-tend l'interaction qui apparaît à cet ordre, rappelons un résultat mathématique très simple concernant cette théorie des perturbations. Partons d'un hamiltonien \hat{H}_0 , caractérisé par ses états propres et énergies propres $|\psi_n\rangle$ et E_n avec n entier et $E_0 \leq E_1 \leq \dots$. Supposons qu'une perturbation \hat{U} est ajoutée à \hat{H}_0 et cherchons le déplacement d'énergie du niveau fondamental E_0 . Si le terme de premier ordre $\langle \psi_0 | \hat{U} | \psi_0 \rangle$ est nul, comme c'est le cas pour le problème qui nous intéresse [cf (6)], alors le terme dominant, du deuxième ordre en U ,

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

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

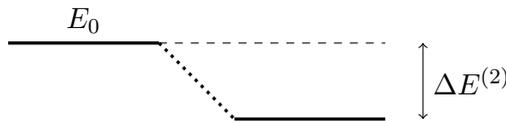


FIGURE 2. Déplacement d'énergie au deuxième ordre pour l'état fondamental donné en (7). Ce terme est toujours négatif.

1-3 Dipôles induits et corrélations entre atomes

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

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

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

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

Il est instructif de regarder ce même problème sous un angle "plus quantique" en considérant le vecteur d'état au premier ordre de la théorie des perturbations. Rappelons tout d'abord que si un hamiltonien \hat{H}_0 a

pour base d'états propres les $|\psi_n\rangle$ d'énergie E_n , et si on ajoute une perturbation statique \hat{U} , l'état $|\psi_n^{(1)}\rangle$ au premier ordre en V s'écrit dans le cas d'un niveau non dégénéré :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

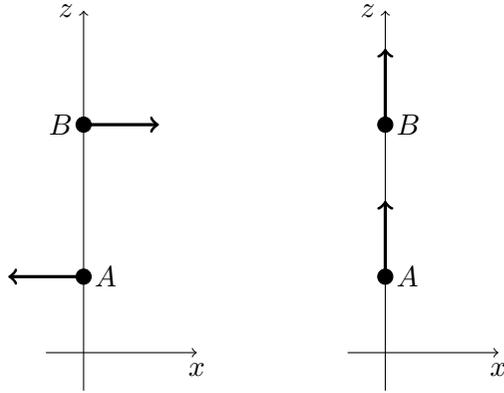


FIGURE 3. Gauche : dipôles induits par la contribution en $|2p_x; 2p_x\rangle$ à l'état (13). Droite : idem pour la contribution en $|2p_z; 2p_z\rangle$.

ou encore

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

avec

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

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

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

Sachant que les centres de ces dipôles sont situés sur une droite parallèle à z (figure 3, gauche), on sait que c'est une configuration attractive. Il en va

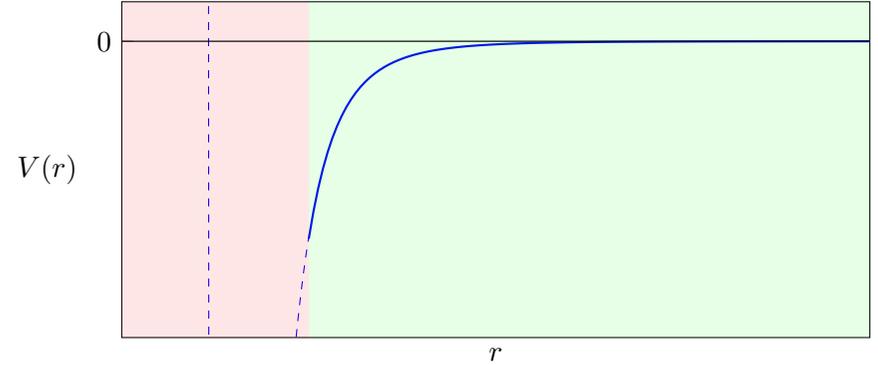


FIGURE 4. Interaction de van der Waals $V(r) = -C_6/r^6$. Cette interaction est dominante à longue distance (zone colorée en vert). À courte distance (zone colorée en rouge), l'interaction d'échange (§ 4) puis la répulsion entre noyaux deviennent prépondérantes.

de même pour la direction y . Les dipôles selon z sont au contraire positivement corrélés : $\langle \hat{z}_A \hat{z}_B \rangle > 0$ (figure 3, droite). Cela correspond là aussi à une configuration attractive, puisque l'axe z est parallèle à l'axe AB .

1-4 Le coefficient de van der Waals C_6

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

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

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

- Pour l'hydrogène : KOLOS & ROOTHAAN 1960
- Pour l'hélium et autres gaz rares : TANG, TOENNIES et al. 1995; TANG & TOENNIES 2003; ZHAO & TRUHLAR 2006.
- Pour les alcalins : DEREVIANKO, BABB et al. (2001) et MITROY & BROMLEY (2003), COXON & HAJIGEORGIOU (2010)
- Pour les alcalino-terreux : MITROY & BROMLEY 2003; PORSEV & DEREVIANKO 2006; LI, XIE et al. 2010; YIN, LI et al. 2010; HEAVEN, MERRITT et al. 2011
- Pour l'erbium et le dysprosium : LEPERS, WYART et al. 2014; LI, WYART et al. 2017 (une légère anisotropie apparaît dans ce cas du fait de la structure électronique complexe du niveau fondamental).

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

Pour obtenir cette estimation, nous allons utiliser la même approximation qu'au paragraphe précédent (§1-3), lors de notre discussion des corrélations présentes dans l'état perturbé. Nous allons supposer que dans la somme sur tous les états excités qui apparaît dans le déplacement de l'énergie à l'ordre 2, la contribution essentielle provient de la raie de résonance de l'atome, qui relie l'état fondamental g à un niveau excité e particulier. Modélisons de plus cette raie comme une transition depuis l'état fondamental de moment cinétique $J_g = 0$ vers le niveau excité de moment cinétique $J_e = 1$; le niveau $|e\rangle$ correspond donc à un espace de dimension 3, dont une base possible est celle des trois orbitales $|e_\alpha\rangle$, $\alpha = x, y, z$, déjà utilisées plus haut.

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

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

Le numérateur fait apparaître les éléments de matrice $\langle e_\alpha | \hat{D}_\alpha | g \rangle$ qui interviennent également dans l'expression de la largeur naturelle (inverse de la

durée de vie) du niveau e , calculée à l'approximation dipolaire électrique :

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

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

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

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

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

La table 1.1 donne la valeur de C_6 approchée obtenue par la loi (19), comparée aux résultats numériques les plus précis (voir aussi la figure 5). Rappelons que les largeurs naturelles $\Gamma/2\pi$ des raies de résonance sont typiquement de l'ordre de 5 à 50 MHz (durée de vie de e de 3 à 30 ns), et les longueurs d'onde correspondantes sont de l'ordre d'une fraction de micron. Le rapport Γ/ω , qui constitue le petit paramètre sans dimension intervenant dans le développement perturbatif et qui figure dans (19), est donc $\sim 3 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-8}$.

Pour tous les atomes de cette table, l'accord est excellent (erreur inférieure à 20%) sauf pour les atomes de la famille des terres rares comme l'erbium, le dysprosium et l'ytterbium pour lequel l'approximation consistant à se limiter à une seule raie de résonance est problématique (SAFRONOVA, PORSEV et al. 2012; PORSEV, SAFRONOVA et al. 2014).

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

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

TABLE 1.1. Valeurs du coefficient de van der Waals C_6 pour certaines espèces atomiques fréquemment utilisées dans les expériences d'atomes froids. La colonne 2 indique la valeur trouvée dans la littérature, résultant d'une analyse détaillée sommant les contributions des différentes transitions atomiques (voir les différentes références dans le texte). La colonne 5 donne la valeur trouvée en se restreignant à la raie de résonance principale [cf. eq. (19)], dont les caractéristiques (largeur et longueur d'onde) sont présentées en colonnes 3 et 4. Dans la littérature, C_6 est traditionnellement exprimé en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire $E_0 a_0^6$ avec $E_0 = e^2/a_0 = 1$ Hartree. On a $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ et $e^2/a_0 = 27.21 \text{ eV}$, de sorte que l'unité atomique pour C_6 vaut $9.55 \times 10^{-80} \text{ Jm}^6$. Rappelons qu'on a posé dans tout ce cours $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$ avec $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

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

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

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

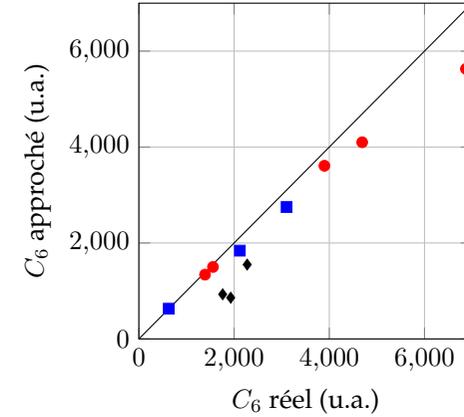


FIGURE 5. Relation entre la valeur mesurée expérimentalement pour le coefficient C_6 et la valeur approchée (19). On a repris ici les valeurs de la table 1.1. Les disques rouges correspondent aux alcalins, les carrés bleus aux alcalino-terreux et les losanges noirs aux lanthanides.

Effets de retard. Nous avons expliqué l'origine de l'interaction de van der Waals en partant du dipôle instantané de l'atome A qui crée un champ polarisant l'atome B , et ce dipôle induit qui crée en retour un champ sur l'atome A . Ce faisant, nous avons négligé tout effet de retard dans l'établissement de ces champs. Il s'agit bien sûr d'une approximation qui n'est valable que si les atomes ne sont pas trop éloignés. Plus précisément, nous avons vu que la dynamique de chaque atome est dominée par sa transition de résonance de fréquence ω . Si le temps de propagation r/c du champ électromagnétique entre les deux atomes est petit devant $1/\omega$, il sera légitime de négliger le déphasage induit par cette propagation. Le critère de validité de la loi en $-C_6/r^6$ est donc donné par :

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

Pour des atomes plus écartés, les effets de retards doivent être pris en compte et conduisent au remplacement de la loi en $1/r^6$ par une décroissance plus rapide en $1/r^7$ (CASIMIR & POLDER 1948). Notons toutefois que ces effets de retard sont en pratique extrêmement faibles et ne

jouent en particulier pas de rôle significatif dans la détermination des longueurs de diffusion que nous étudierons dans un prochain cours. Pour s'en convaincre, on pourra estimer l'énergie d'interaction (19) pour $kr = 1$ (on trouve des énergies de l'ordre du picokelvin).

2 Interaction de vdW pour des atomes excités

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

2-1 Paire d'atomes avec une excitation électronique

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

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

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

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

Fort heureusement, cette diagonalisation est moins complexe qu'il n'y paraît. Prenons comme précédemment l'axe z parallèle au vecteur joignant A à B . On constate que pour un indice α donné, l'opérateur \hat{U}_{dip} n'a de

composante non nulle qu'entre $|g; e_\alpha\rangle$ et $|e_\alpha; g\rangle$ avec par exemple :

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

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

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

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

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

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

et

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

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

- La dépendance ($1/r^3$) vis-à-vis de la distance r est beaucoup moins forte que pour le cas d'une paire d'atomes électronique dans leur état fondamental ($1/r^6$). Ce potentiel se fera donc sentir à plus grande distance.
- Ce potentiel apparaît au premier ordre de la théorie des perturbations, alors que celui trouvé en (19) venait du deuxième ordre. C'est pourquoi le facteur $\Gamma/\omega \sim 10^{-7}$ qui figurait dans (19) est absent ici.
- Les états apparaissant dans (25) et (26) font intervenir l'état électronique excité e qui est instable radiativement et qui peut se désexciter en émettant un photon, avec une durée de vie Γ^{-1} . Ces états propres sont donc également instables. Le calcul précis de leur durée de vie nécessite de mettre en place un formalisme élaboré et nous ne le ferons pas ici. Notons simplement que si on évalue l'élément de matrice de l'opérateur dipôle entre chacun de ces états et l'état fondamental

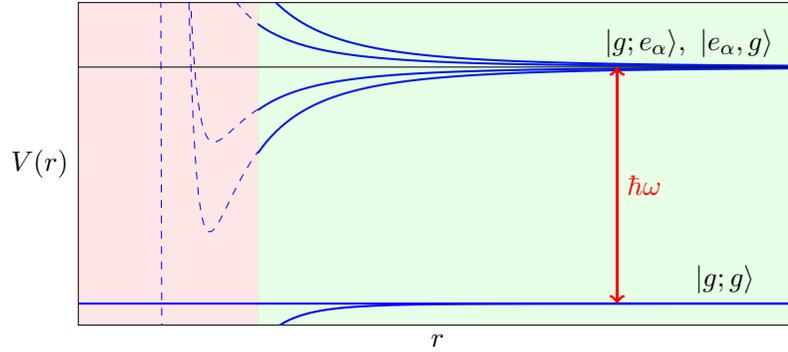


FIGURE 6. Niveaux d'énergie d'une paire d'atomes avec une excitation électronique pour une transition modèle $J_g = 0 \leftrightarrow J_e = 1$.

$|g; g\rangle$, on constate que trois de ces états conduisent à une valeur nulle : ce sont des *états sub-radiants*, de grande durée de vie. Pour les trois autres états, le dipôle est multiplié par $\sqrt{2}$ par rapport au cas d'un atome isolé ; leur durée de vie est donc réduite d'un facteur 2, ce sont des *états super-radiants*.

2-2 Interaction de vdW pour des atomes de Rydberg

Disons maintenant quelques mots du cas où les atomes sont chacun préparés dans un état excité. Pour fixer les idées, considérons des atomes alcalins et supposons que l'électron externe de chaque atome été porté dans un état très excité $|e\rangle \equiv |n, \ell, j, m\rangle$ avec $n \gg 1$, c'est-à-dire un état de Rydberg. Si les atomes sont suffisamment éloignés l'un de l'autre, on peut toujours traiter perturbativement l'interaction dipôle-dipôle électrique \hat{U}_{dip} entre les deux. Comme précédemment, le premier terme non nul du développement de l'énergie apparaît à l'ordre 2 :

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

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

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

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

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

- Le coefficient C_6 est considérablement plus grand que celui trouvé pour l'état fondamental. Cette augmentation résulte de deux facteurs : (i) le numérateur de (27) fait intervenir l'élément de matrice de l'opérateur position entre un état $|n, \ell\rangle$ et un état voisin $|n', \ell \pm 1\rangle$ avec $n' \approx n$. Cet élément de matrice varie comme n^2 , de sorte que le numérateur de (27) varie comme $(n^2)^4 = n^8$. (ii) Le dénominateur de (27) fait intervenir des différences d'énergie d'états hydrogénoïdes voisins. Comme l'énergie de chaque état varie comme $1/n^2$, cette différence varie comme $1/n^3$. Au final, on trouve donc que le coefficient varie comme $\frac{n^8}{1/n^3} = n^{11}$, un exposant rarement rencontré dans les lois d'échelle en physique ! Nous montrons sur la figure 7 la vérification de cette loi d'échelle.

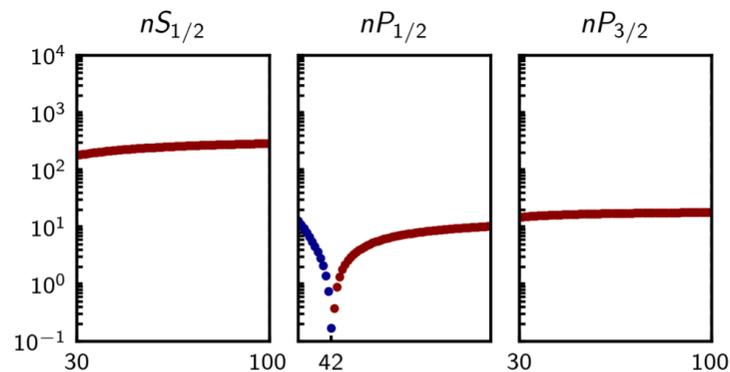


FIGURE 7. Test de la loi d'échelle en n^{11} du coefficient $|C_6|$ pour une paire d'atomes de rubidium placés dans un état de Rydberg. On trace $|C_6|/(n/60)^{11}$ en fonction du nombre quantique principal n . La loi d'échelle est bien vérifiée pour une paire d'atomes dans l'état $|ns, ns\rangle$ ou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

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

3 Les dimères de van der Waals

3-1 Quand la liaison covalente est absente

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

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

3-2 L'exemple des gaz rares

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

du développement

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

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

Le potentiel TT s'écrit plus précisément

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

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

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

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

On a reporté sur la figure 8 (droite) le potentiel obtenu pour les différents gaz rares. On voit que la profondeur du puits de potentiel V_{\min} et la position r_{\min} de ce minimum deviennent de plus en plus grandes quand on se déplace vers le bas du tableau périodique. Les valeurs des coefficients C_6 sont reportées dans la table 1.2. Ces valeurs sont extraites de TANG & TOENNIES (2003), et on pourra également consulter GERBER (2006).

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

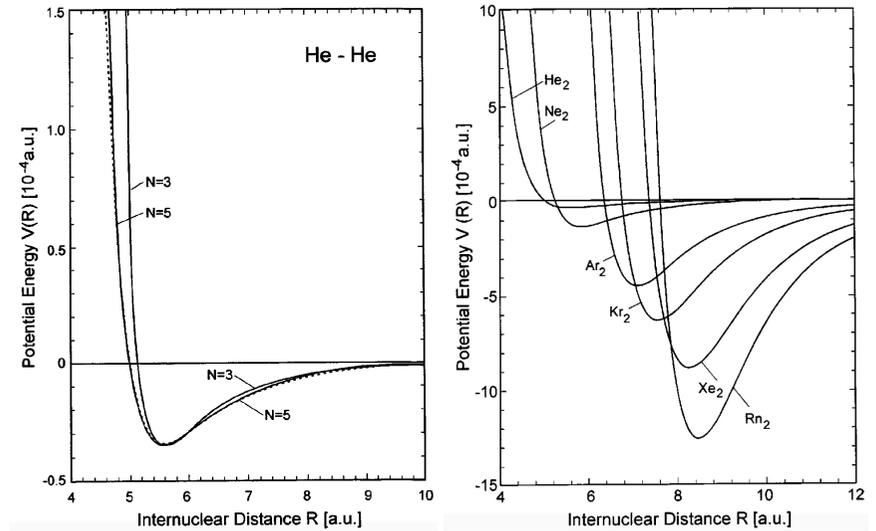


FIGURE 8. Gauche : potentiel d'interaction entre deux atomes d'hélium, obtenu en ne gardant que le terme dipôle-dipôle ($N = 3$) dans (28), comparé au résultat obtenu avec les interactions dipolaires, quadrupolaires et octupolaires ($N = 5$). Le potentiel en pointillé est déterminé de manière à ajuster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

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

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

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

TABLE 1.2. Paramètres des dimères de van der Waals formés à partir des gaz rares et d'alcalino-terreux. Ces données sont en unités atomiques, $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ pour les distances et $e^2/a_0 = 27.21 \text{ eV}$ pour les énergies.

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

On notera par ailleurs sur la table 1.2 que les dimères de gaz rares sont de "grosses molécules". La distance entre atomes pour la molécule He_2 est 4 fois plus grande que pour la molécule de di-hydrogène H_2 . Cela provient bien sûr de la nature du potentiel qui les lie.

3-3 Etude expérimentale de la molécule He_2

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

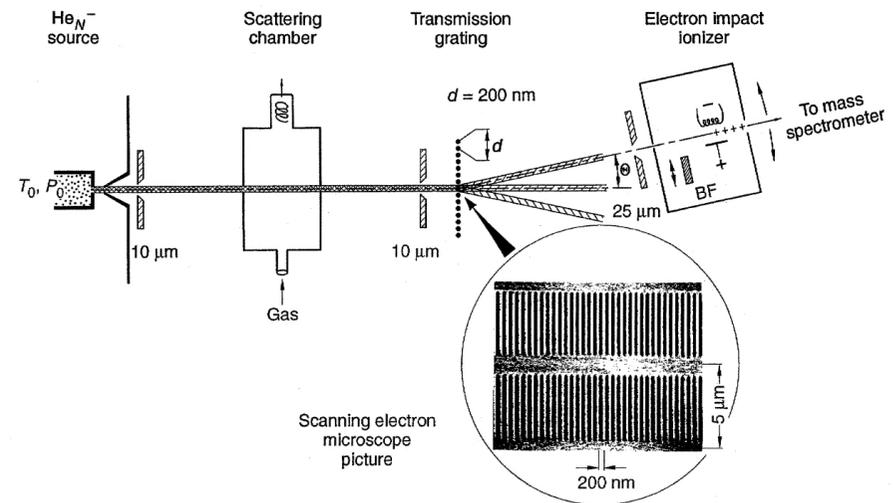


FIGURE 9. Schéma expérimental utilisant la diffraction d'ondes de matière par un réseau pour détecter la présence de dimères et de trimères d'hélium dans un jet supersonique d'hélium atomique. Figure extraite de SCHÖLLKOPF & TOENNIES (1994).

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

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

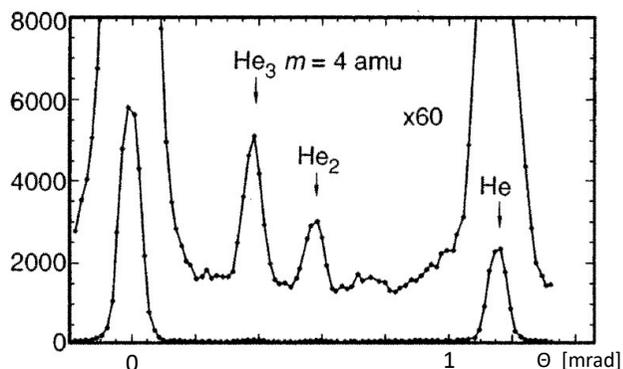


FIGURE 10. Distribution angulaire des particules diffractées par le réseau. Comme le jet est monocinétique, la comparaison des angles de diffraction permet de remonter directement à la masse des particules diffractées. Le grand pic de gauche correspond au jet non diffracté, et le grand pic de droite à l'ordre 1 de la diffraction pour les atomes d'hélium. Les deux petits pics intermédiaires révèlent l'existence des dimères He_2 et des trimères He_3 . Figure extraite de SCHÖLLKOPF & TOENNIES (1994).

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

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

entre les deux atomes est $\sim 50 \text{ \AA}$, beaucoup plus grande que la distance $r_{\min} \sim 3 \text{ \AA}$ à laquelle l'énergie d'interaction est minimale. Cela constitue la signature d'une résonance de diffusion, une notion sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir en profondeur dans les chapitres qui vont suivre.

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

3-4 Les alcalino-terreux

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

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

— Le coefficient C_6 prend pour chaque espèce une valeur significative,

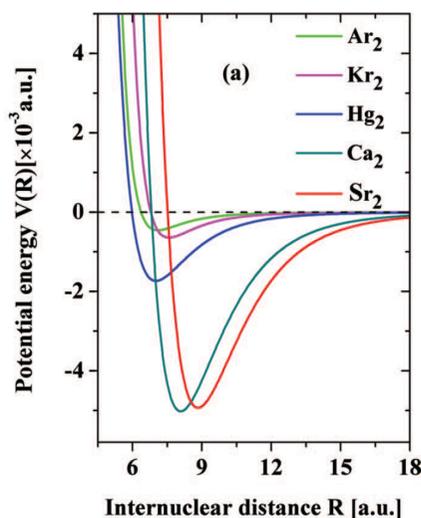


FIGURE 11. Potentiel d'interaction pour Ca, Sr et Hg. Les potentiels des gaz rares Ar et Kr sont indiqués pour comparaison. Figure extraite de YIN, LI et al. (2010).

comparables à celles de l'atome alcalin de la même ligne $\text{Na} \leftrightarrow \text{Mg}$, $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$, $\text{Rb} \leftrightarrow \text{Sr}$ (voir la table 1.1).

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

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

4 La "vraie" liaison chimique

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

4-1 Approximation de Born–Oppenheimer

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

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

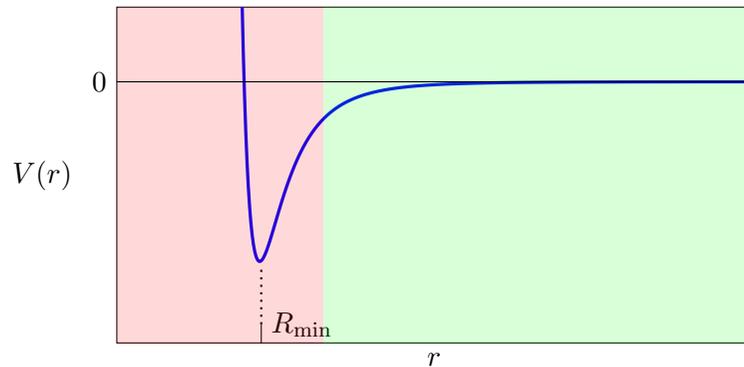


FIGURE 12. Représentation schématique du potentiel effectif $V(r)$ entre les noyaux A et B , obtenue après approximation de Born–Oppenheimer. On a tracé ici uniquement le potentiel correspondant à l'énergie minimale des électrons, calculée pour chaque valeur de la distance $r = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$.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

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

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

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

Cet hamiltonien permet à la fois

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

- le traitement de la collision élastique entre deux atomes d'hydrogène. On se donne des atomes incidents avec des impulsions initiales $\mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B$ et on cherche la distribution des impulsions finales possibles $\mathbf{p}'_A, \mathbf{p}'_B$.

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

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

avec les moments conjugués

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

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

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

avec

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

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

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

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

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

Approximation de Born–Oppenheimer ou approximation adiabatique?

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

4-2 La méthode de Heitler–London

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

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

avec

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

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

— Les deux termes d'énergie cinétique;

— Tous les termes d'interaction coulombienne. Nous avons affaire ici à 4 particules chargées pouvant chacune interagir avec les 3 autres, et il y a donc $\frac{1}{2}(4 \times 3) = 6$ termes, 4 étant attractifs et 2 répulsifs. Notons que nous avons pris en compte ici l'énergie de répulsion entre les deux noyaux e^2/r_{AB} , même si ce terme ne représente à ce stade qu'une énergie constante pour le mouvement des électrons.

— Nous avons également ajouté¹ la constante $2E_I$ où $E_I = 13.6 \text{ eV}$ est l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène; cela permet de fixer la référence d'énergie nulle pour la situation où les deux atomes d'hydrogène sont chacun dans leur état électronique fondamental et infiniment loin l'un de l'autre.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Remarque : la méthode utilisée ici n'est pas une théorie des perturbations du premier ordre, même si le résultat obtenu fait intervenir les éléments de matrice de \hat{H} entre les états $\Psi_{1,2}$. En effet, les états $\Psi_{\text{I,II}}$ ne sont pas des états propres d'un seul et unique hamiltonien \hat{H}_0 qu'on obtiendrait à partir de \hat{H}_{el} . Plus précisément, Ψ_{I} est état propre de

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

alors que Ψ_{II} est état propre de

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

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

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

4-3 Orbitales liantes et antiliantes

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

qui décroît exponentiellement vite avec la distance internucléaire r .

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

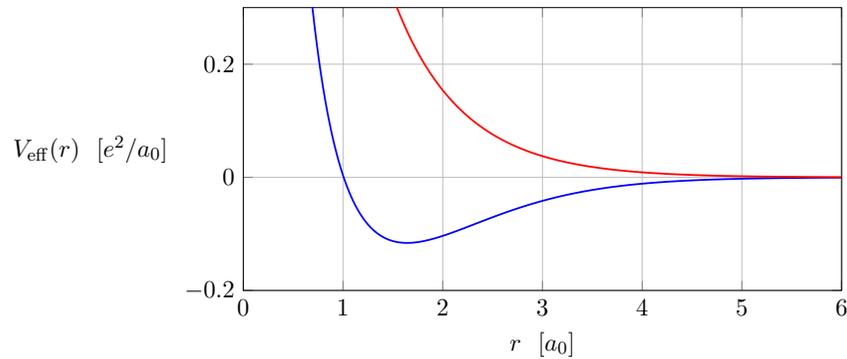


FIGURE 13. Potentiels effectifs $V_{\text{eff},+}$ (bleu) et $V_{\text{eff},-}$ (rouge) entre deux atomes d'hydrogène calculé pour les fonctions d'essai (45) (méthode de Heitler–London). Toutes les intégrales nécessaires au calcul sont données dans SLATER (1968), table 21-1.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cet ensemble d'états est appelé orbitale antiliante.

Au final, on arrive donc à deux canaux d'interaction distincts $V_{\text{eff},\pm}(r)$ selon que le spin total $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ des deux électrons est dans l'état singulet $S = 0$ ou l'état triplet $S = 1$. On peut donc résumer ces deux canaux par la formule générale :

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

où l'opérateur

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

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

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

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

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

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

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

4-4 Amélioration de la description de l'interaction

Expérimentalement, on trouve que le puits de potentiel pour l'orbitale liante de la molécule d'hydrogène a une profondeur² de 4.75 eV. L'approche très simple développée ci-dessus donne une profondeur de 3.15 eV,

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

donc moins grande (ce qui est normal pour une méthode variationnelle), mais relativement proche. Comme toujours avec la méthode variationnelle, on peut améliorer le résultat, c'est-à-dire abaisser la borne inférieure, en enrichissant la classe des fonctions d'essai.

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

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

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

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

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

4-5 Généralisation aux atomes alcalins

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

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

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

Influence du spin nucléaire. Jusqu'ici, nous n'avons pas pris en compte le fait que les noyaux atomiques avaient généralement un spin non nul. Pour terminer ce premier chapitre, nous allons maintenant brièvement indiquer comment cela modifie les résultats obtenus jusqu'ici. À ce spin nucléaire est associé un moment magnétique qui interagit avec le moment magnétique de l'électron, ce qui donne naissance à la structure hyperfine des niveaux atomiques. Le niveau fondamental de chaque atome

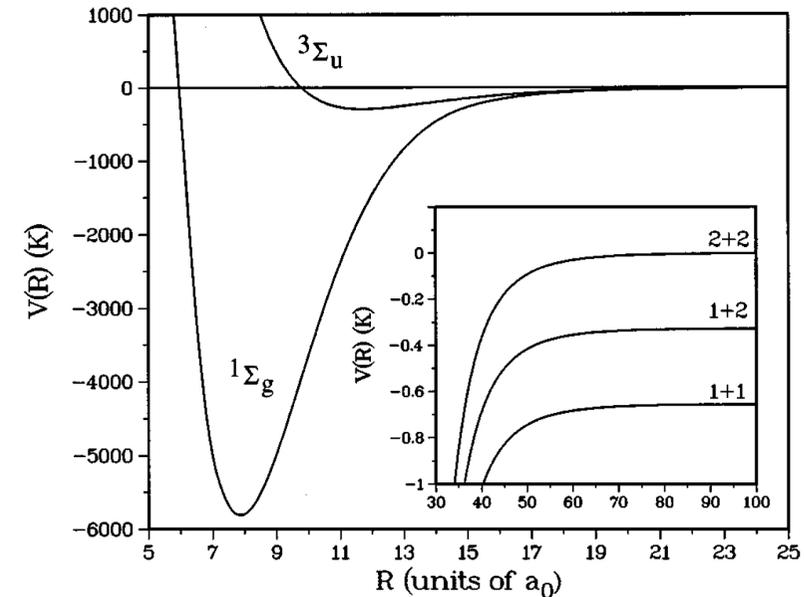


FIGURE 14. Potentiels d'interaction singulet (orbitale liante) et triplet (orbitale antiliante) entre deux atomes de rubidium ^{87}Rb , avec les trois canaux associés aux états hyperfins possibles de chaque atome. Figure extraite de WEINER, BAGNATO et al. (1999).

est clivé en deux sous-niveaux d'énergie E_f et de moment cinétique total $f = i \pm 1/2$, résultant du couplage $\propto \hat{s} \cdot \hat{i}$ du moment cinétique de spin de l'électron $s = 1/2$ et de celui du noyau, noté i . Pour l'hydrogène, le noyau est un proton et on a $i = 1/2$. Pour plusieurs alcalins stables (^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb), on a $i = 3/2$ ce qui conduit aux deux niveaux hyperfins $f = 1$ et $f = 2$.

Considérons maintenant notre paire d'atomes, chacun dans son état électronique fondamental. Il y a trois valeurs possibles de l'énergie pour la paire, comme représenté sur la figure 14 pour le rubidium 87, correspondant aux possibilités $\{f_1, f_2\}$ égal à $\{1, 1\}$, $\{1, 2\}$ ou $\{2, 2\}$. Il est important de noter que ces trois canaux possibles d'interaction sont couplés entre eux. En effet, l'hamiltonien hyperfin dominant quand les atomes sont éloi-

gnés, $\propto (\hat{s}_1 \cdot \hat{i}_1 + \hat{s}_2 \cdot \hat{i}_2)$ ne commute pas avec celui qui donne naissance aux orbitales liantes et antiliantes, repérées par le spin électronique total $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$. Ce couplage entre canaux de collision jouera un rôle important quand nous aborderons au chapitre 4 le problème des résonances de Fano–Feshbach.

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

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

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

Appendice : canaux d'interaction pour atomes alcalins

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

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

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

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

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

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

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

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

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

qui commute avec ces deux couplages et qui constitue donc une constante du mouvement. On peut donc classer les canaux d'interaction selon les valeurs de (F, M_F) où M_F est associé à la projection de F sur un axe fixe. Pour un noyau de spin $i = 3/2$, F peut prendre *a priori* toutes les valeurs entières entre 0 et 4. Il s'agira ensuite de prendre en compte le moment cinétique orbital L de la paire d'atomes pour s'assurer que l'état total (orbital+spin) possède la bonne symétrie vis à vis de l'échange des deux atomes, ce qui peut amener à éliminer certaines valeurs de F , selon l'état orbital choisi. En présence d'un champ magnétique extérieur orienté selon l'axe z , le spin total F n'est plus une constante du mouvement, mais sa projection F_z le reste et le nombre quantique associé M_F peut encore être utilisé pour repérer les différents canaux.

Références

- ARAÚJO, 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.
- BARROW, David A & Ronald A AZIZ (1988), « The neon-argon potential revisited », in *The Journal of chemical physics* **89**, p. 6189-6194.
- CASIMIR, H. B. G. & D. POLDER (1948), « The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces », in *Phys. Rev.* **73**, p. 360-372.
- CHIN, Cheng, Rudolf GRIMM, Paul JULIENNE & Eite TIESINGA (2010), « Feshbach resonances in ultracold gases », in *Rev. Mod. Phys.* **82**, p. 1225-1286.
- COMPARAT, Daniel (1999), « Molecules froides : formation de molécules froides par photoassociation d'atomes froids de césium. mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium », thèse de doct.Paris 11.
- COXON, John A & Photos G HAJIGEORGIU (2010), « The ground $X \Sigma^+ 1g^+$ electronic state of the cesium dimer : Application of a direct potential fitting procedure », in *The Journal of chemical physics* **132**, p. 094105.
- DEISS, Markus, Björn DREWS, Johannes Hecker DENSCHLAG, Nadia BOULOUBA-MAAFA, Romain VEXIAU & Olivier DULIEU (2015), « Polarizability of ultracold molecules in the rovibrational ground state of », in *New Journal of Physics* **17**, p. 065019.
- DEMTRÖDER, Wolfgang (2010), *Atoms, molecules and photons*, Springer.
- DEREVIANKO, A., J. F. BABB & A. DALGARNO (2001), « High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers », in *Phys. Rev. A* **63**, p. 052704.
- EFIMOV, V (1971), « Weakly-bound states of three resonantly-interacting particles », in *Sov. J. Nucl. Phys* **12**, p. 101.
- GERBER, Ian (2006), « Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée », thèse de doct.Nancy-I : Université Henri Poincaré.
- GRISENTI, R. E., W. SCHÖLLKOPF, J. P. TOENNIES, G. C. HEGERFELDT, T. KÖHLER & M. STOLL (2000), « Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating », in *Phys. Rev. Lett.* **85**, p. 2284-2287.
- HEAVEN, Michael C, Jeremy M MERRITT & Vladimir E BONDYBEY (2011), « Bonding in beryllium clusters », in *Annual review of physical chemistry* **62**, p. 375-393.
- HEITLER, Walther & Fritz LONDON (1927), « Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik », in *Z. Physik* **44**, p. 455.
- KÖHLER, Thorsten, Krzysztof GÓRAL & Paul S. JULIENNE (2006), « Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances », in *Rev. Mod. Phys.* **78**, p. 1311-1361.
- KOŁOS, W. & C. C. J. Roothaan (1960), « Accurate Electronic Wave Functions for the H₂ Molecule », in *Rev. Mod. Phys.* **32**, p. 219-232.
- KOŁOS, W & L WOLNIEWICZ (1975), « Improved potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule », in *Journal of Molecular Spectroscopy* **54**, p. 303-311.
- KOŁOS, Włodzimierz, Krzysztof SZALEWICZ & Hendrik J MONKHORST (1986), « New Born-Oppenheimer potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule », in *The Journal of chemical physics* **84**, p. 3278-3283.
- KUNITSKI, Maksim, Stefan ZELLER, Jörg VOIGTSBERGER, Anton KALININ, Lothar Ph H SCHMIDT, Markus SCHÖFFLER, Achim CZASCH, Wieland SCHÖLLKOPF, Robert E GRISENTI, Till JAHNKE et al. (2015), « Observation of the Efimov state of the helium trimer », in *Science* **348**, p. 551-555.
- LEPERS, Maxence, J-F WYART & Olivier DULIEU (2014), « Anisotropic optical trapping of ultracold erbium atoms », in *Physical Review A* **89**, p. 022505.
- LEROY, Robert J, Nikesh S DATTANI, John A COXON, Amanda J ROSS, Patrick CROZET & Colan LINTON (2009), « Accurate analytic potentials for Li₂ ($X^1\Sigma_g^+$) and Li₂ ($A^1\Sigma_u^+$) from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of Li (2 p) », in *The Journal of chemical physics* **131**, p. 204309.
- LI, H., J.-F. WYART, O. DULIEU, S. NASCIBENE & M. LEPERS (2017), « Optical trapping of ultracold dysprosium atoms : transition probabilities, dynamic dipole polarizabilities and van der Waals C₆ coefficients », in *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **50**, p. 014005.
- LI, P, W XIE & KT TANG (2010), « The van der Waals potential of the magnesium dimer », in *The Journal of chemical physics* **133**, p. 084308.
- LIM, T. K., Sister Kathleen DUFFY & William C. DAMER (1977), « Efimov State in the ⁴He Trimer », in *Phys. Rev. Lett.* **38**, p. 341-343.

- LONDON, Fritz (1930), « Zur theorie und systematik der molekularkräfte », in *Zeitschrift für Physik* **63**, p. 245-279.
- MATSUNAGA, Nikita & Andreas A ZAVITSAS (2004), « Comparison of spectroscopic potentials and an a priori analytical function. The potential energy curve of the ground state of the sodium dimer, $X^1\Sigma_g^+ Na_2$ », in *The Journal of chemical physics* **120**, p. 5624-5630.
- MITROY, J. & M. W. J. BROMLEY (2003), « Semiempirical calculation of van der Waals coefficients for alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms », in *Phys. Rev. A* **68**, p. 052714.
- OGLIVIE, JF & Frank YH WANG (1992), « Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species », in *Journal of molecular structure* **273**, p. 277-290.
- PORSEV, S. G., M. S. SAFRONOVA, A. DEREVIANKO & Charles W. CLARK (2014), « Long-range interaction coefficients for ytterbium dimers », in *Phys. Rev. A* **89**, p. 012711.
- PORSEV, SG & A DEREVIANKO (2006), « High-accuracy calculations of dipole, quadrupole, and octupole electric dynamic polarizabilities and van der Waals coefficients C_6 , C_8 , and C_{10} for alkaline-earth dimers », in *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **102**, p. 195-205.
- SAFFMAN, M., T. G. WALKER & K. MØLMER (2010), « Quantum information with Rydberg atoms », in *Rev. Mod. Phys.* **82**, p. 2313-2363.
- SAFRONOVA, MS, SG PORSEV & Charles W CLARK (2012), « Ytterbium in quantum gases and atomic clocks : van der Waals interactions and black-body shifts », in *Physical review letters* **109**, p. 230802.
- SCHIFF, Leonard I (1968), *Quantum Mechanics*, McGrawHill.
- SCHÖLLKOPF, Wieland & J Peter TOENNIES (1994), « Nondestructive mass selection of small van der Waals clusters », in *Science* **266**, p. 1345-1348.
- SLATER, John C. (1968), *Quantum Theory Of Matter*, McGraw-Hill.
- TANG, K. T., J. P. TOENNIES & C. L. YIU (1995), « Accurate Analytical He-He van der Waals Potential Based on Perturbation Theory », in *Phys. Rev. Lett.* **74**, p. 1546-1549.
- TANG, KT & J Peter TOENNIES (1984), « An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients », in *The Journal of chemical physics* **80**, p. 3726-3741.
- TANG, KT & JP TOENNIES (2003), « The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn », in *The Journal of chemical physics* **118**, p. 4976-4983.
- TOMZA, Michał, Krzysztof JACHYMSKI, Rene GERRITSMA, Antonio NEGRETTO, Tommaso CALARCO, Zbigniew IDZIASZEK & Paul S. JULIENNE (2019), « Cold hybrid ion-atom systems », in *Reviews of Modern Physics* **91**, p. 035001.
- WALKER, Thad G. & M. SAFFMAN (2008), « Consequences of Zeeman degeneracy for the van der Waals blockade between Rydberg atoms », in *Phys. Rev. A* **77**, p. 032723.
- WALRAVEN, JTM (1990), « Atomic hydrogen and liquid helium surfaces », in *Fundamental systems in quantum optics*, sous la dir. de J. DALIBARD, JM RAIMOND & J. ZINN-JUSTIN, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- 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.
- YIN, GP, P LI & KT TANG (2010), « The ground state van der Waals potentials of the strontium dimer and strontium rare-gas complexes », in *The Journal of chemical physics* **132**, p. 074303.
- ZAVITSAS, Andreas A (2006), « The potential energy curve of the ground state of the potassium dimer, $X^1\Sigma_g^+ K_2$ », in *The Journal of chemical physics* **124**, p. 144318.
- ZHAO, Yan & Donald G TRUHLAR (2006), « Comparative DFT study of van der Waals complexes : rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers », in *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, p. 5121-5129.