

3/12/74

I-1

Rappel de quelques résultats établis l'an dernier

Développement du champ électromagnétique classique en ondes planes progressives ou en ondes multipolaires.

On a montré tout d'abord que la solution la plus générale des équations de Maxwell (en l'absence de sources) ^(pouvait être développée) en ondes planes progressives, de vecteur d'onde \vec{k} , de pulsation $\omega = c|\vec{k}|$, et de polarisation transverse, c-à-d perpendiculaire à \vec{k} .

Ce développement fait apparaître très naturellement une fonction vectorielle transverse de \vec{k} , $\vec{\alpha}(\vec{k})$, qui est très analogue à la fonction d'onde, dans l'espace des \vec{k} , d'une particule de spin 1, le photon. Les expressions qui donnent l'énergie totale, l'impulsion totale, le moment cinétique total du champ apparaissent en effet comme la valeur moyenne dans cette fonction d'onde des opérateurs quantiques associés à ces diverses grandeurs physiques : $H = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $\vec{P} = \hbar \vec{k}$, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{k} \times \vec{\nabla}_k$, \vec{S} : opérateurs de spin d'une particule de spin 1.

On a ensuite recherché l'expression générale, dans l'espace des \vec{k} , des fonctions propres $\vec{\alpha}(\vec{k})$ du moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Les harmoniques sphériques vectorielles ont été ainsi introduites de même que leurs combinaisons linéaires qui tiennent compte du caractère transversal du champ et que l'on peut classer par leur parité. Ce caractère transversal du champ entraîne d'ailleurs que \vec{L} et \vec{S} ne sont pas séparément des observables du champ. Seul $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ est observable.

Les résultats ainsi obtenus ont permis alors d'étudier en détail la structure des ondes multipolaires électriques et magnétiques, c-à-d des ondes électromagnétiques correspondant à des photons d'énergie, de moment cinétique et de parité bien définis. Les formules permettant de passer de la base des ondes planes à celle des ondes multipolaires (et réciproquement) ont été établies.

On a ensuite montré que le champ rayonné à grande distance par des sources caractérisées par leur densité de charge, de courant et de magnétisation, pouvait être analysé en ondes multipolaires, l'amplitude de chacune de ces ondes étant reliée à un paramètre caractéristique des sources, que l'on appelle moment multipolaire, et dont on a établi l'expression exacte.

Nous rappelons maintenant quelques formules importantes relatives au développement en ondes planes progressives (dans la jauge de Coulomb : $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, $V = 0$)

Potentiel vecteur.

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \int d^3k N(k) \left[a_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} + a_{\vec{k}\lambda}^* \vec{e}_{\lambda}^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \right] \quad (I-1)$$

$$= \vec{A}^{(+)}(\vec{r}, t) + \vec{A}^{(-)}(\vec{r}, t)$$

\sum_{λ} : somme sur 2 vecteurs normés et orthogonaux \vec{e}_{λ} et \vec{e}_{λ}' tous 2 perpendiculaires à \vec{k} (si \vec{e}_{λ} complexe, polarisation circulaire ou elliptique).

$N(k)$: coefficient de normalisation choisi de manière à rendre aussi simple que possible l'expression des grandeurs physiques (voir I-5 et I-6 ci dessous).

$$N(k) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega (2\pi)^3}} \quad (I-2)$$

$\vec{A}^{(+)}(\vec{r}, t)$: composante de fréquence > 0 de $\vec{A}(\vec{r}, t)$, c-a-d somme de tous les termes en $e^{-i\omega t}$

$\vec{A}^{(-)}(\vec{r}, t)$: composante de fréquence < 0 de $\vec{A}(\vec{r}, t)$ (termes en $e^{i\omega t}$)

$a_{\vec{k}\lambda}$: coefficient du développement relatif à l'onde plane progressive $\vec{e}_{\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$

Champs électrique et magnétique.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{\lambda} \int d^3k N(k) i\omega a_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} + c.c. \quad (I-3)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \int d^3k N(k) i a_{\vec{k}\lambda} \vec{k} \times \vec{e}_{\lambda} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} + c.c. \quad (I-4)$$

Energie totale et impulsion totale.

$$\mathcal{H}_R = \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r [\vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2] = \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \omega a_{\vec{k}\lambda}^* a_{\vec{k}\lambda} \quad (I-5)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \int d^3r \vec{E} \times \vec{B} = \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar \vec{k} a_{\vec{k}\lambda}^* a_{\vec{k}\lambda} \quad (I-6)$$

Remarques

- (i) \hbar est introduit ici de manière artificielle dans $N(k)$, de manière à faire apparaitre $\hbar\omega$ et $\hbar\vec{k}$ dans (I-5) et (I-6).
En théorie classique $a_{\vec{k}\lambda}^* a_{\vec{k}\lambda}$ peut varier continûment entre 0 et $+\infty$. En théorie quantique, cette quantité deviendra un opérateur ne pouvant prendre que des valeurs entières et $\hbar\omega$ représentera un quantum élémentaire d'énergie.
- (ii) $\vec{A}(\vec{r}, t)$ ne peut être considéré comme la fonction d'onde du photon dans l'espace des \vec{r} . Nous verrons plus loin comment décrire l'état du champ quantifié.
- (iii) L'énergie totale et l'impulsion totale s'expriment simplement en fonction des coefficients $a_{\vec{k}\lambda}$ du développement en ondes planes

progressives. Par contre, le moment cinétique total $\vec{J} = \epsilon_0 \int d^3r \vec{r} \times (\vec{E} \times \vec{B})$ s'exprime simplement en fonction des coefficients du développement en ondes multipolaires.

(iv) Développement sur une base discrète d'ondes planes progressives.

On enferme le champ dans un cube de côté L très grand et on impose les conditions de périodicité sur les parois du cube. Artifice pour remplacer l'intégrale sur \vec{k} par une sommation sur une suite discrète de vecteurs \vec{k}_i tels que

$$k_{\begin{smallmatrix} x \\ y \\ z \end{smallmatrix}} = \frac{2\pi}{L} n_{\begin{smallmatrix} x \\ y \\ z \end{smallmatrix}} \quad \text{avec } n_{\begin{smallmatrix} x \\ y \\ z \end{smallmatrix}} = \text{entiers } \geq 0 \quad (\text{I-7})$$

Nombre de vecteurs \vec{k}_i dans l'élément d^3k : $\frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$

Le coefficient de normalisation $N(k)$ doit être remplacé par

$$N(k_i) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \quad (\text{I-8})$$

et l'on a par exemple

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\lambda} \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \left(a_{i\lambda} \vec{e}_{\lambda} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + \text{c.c.} \right) \quad (\text{I-9})$$

$$\mathcal{H}_R = \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \frac{\epsilon_0}{2} (\vec{E}^2 + c^2 \vec{B}^2) = \sum_{\lambda} \sum_i \hbar \omega_i a_{i\lambda}^* a_{i\lambda} \quad (\text{I-10})$$

et des formules analogues pour \vec{E} , \vec{B} , \vec{P}

A la fin des calculs, on fait tendre L vers $+\infty$ et l'on vérifie bien que tous les résultats physiques ne dépendent pas de L .

Description Lagrangienne et Hamiltonienne du champ électromagnétique classique.

Considérons un ensemble de particules classiques interagissant avec un champ électromagnétique classique.

Description Lagrangienne

- On a introduit l'an dernier un Lagrangien L dépendant
- d'une suite discrète de variables dynamiques : les coordonnées $\vec{q}_{\alpha}(t)$ et les vitesses $\dot{\vec{q}}_{\alpha}(t)$ des particules α .
 - d'une suite continue de variables dynamiques : les potentiels vecteur et scalaire $\vec{A}(\vec{r}, t)$, $V(\vec{r}, t)$ ainsi que les "vitesses" correspondantes $\dot{\vec{A}}(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t)$ et $\dot{V}(\vec{r}, t) = \frac{\partial V(\vec{r}, t)}{\partial t}$ en chaque point \vec{r} de l'espace (\vec{r} doit être considéré ici, non comme une variable, mais comme un paramètre continu permettant de repérer la variable dynamique à laquelle on s'intéresse).

On a montré ensuite que les équations de Lagrange dérivées de ce Lagrangien, et caractérisant les mouvements pour lesquels l'action est extrémale, ne sont autres que

- d'une part, les équations de Maxwell en présence des charges et courants associés aux particules.
- d'autre part, les équations du mouvement des particules soumises aux forces de Lorentz associées à \vec{E} et \vec{B} .

On a ainsi donné une description variationnelle de l'évolution couplée des particules et des champs (en se limitant au domaine non relativiste pour les particules). De plus, on peut déduire du Lagrangien l'expression des grandeurs physiques importantes qui se conservent lors d'un mouvement réel du système : énergie totale, impulsion totale, moment cinétique total du système particules + champs. $\mathcal{H}, \vec{P}, \vec{J}$.

Description hamiltonienne.

On change de variables dynamiques

$$\{ \vec{q}_\alpha, \dot{\vec{q}}_\alpha \} \longrightarrow \{ \vec{q}_\alpha, \vec{P}_\alpha = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_\alpha} \}$$

$$\{ \vec{A}(\vec{r}, t), \dot{\vec{A}}(\vec{r}, t) \} \longrightarrow \{ \vec{A}(\vec{r}, t), \vec{\Pi}(\vec{r}, t) = \frac{\delta L}{\delta \dot{\vec{A}}(\vec{r}, t)} \}$$

Cas du potentiel scalaire U

\dot{U} n'apparaît pas dans le Lagrangien et il est impossible de définir un moment conjugué de U qui serait $\frac{\delta L}{\delta \dot{U}}$

Les équations de Hamilton-Jacobi ne déterminent pas le mouvement de U . L'ensemble de leurs solutions est plus vaste que celui des équations solutions des équations de Maxwell et Newton couplées. On peut montrer toutefois qu'on réobtient les équations moyennant des conditions initiales adéquates.

Le fait que U n'ait pas de moment conjugué est cependant gênant si l'on veut effectuer une quantification canonique et l'on a eu alors recours à la solution suivante pour résoudre cette difficulté.

Jauge de Coulombs - Quantification.

On a montré qu'on peut choisir une jauge particulière, la jauge de Coulombs, permettant d'éliminer U du Lagrangien L de l'hamiltonien \mathcal{H} et de toutes les grandeurs physiques importantes \vec{P}, \vec{J} .

Dans cette jauge, \vec{A} est toujours transversal

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad \forall t \tag{I-11}$$

et U peut être entièrement réexprimé en fonction des coordonnées \vec{q}_α des particules

Comme
$$\vec{E} = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla U \tag{I-12}$$

et que $-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ est transversal en jauge de Coulomb, la partie longitudinale de \vec{E} se réduit à $-\nabla U$ et peut être elle aussi réexprimée en fonction des \vec{q}_α .

Toutes les grandeurs importantes s'expriment finalement en fonction des variables dynamiques :

$$\{ \vec{q}_\alpha(t), \vec{p}_\alpha(t), \vec{A}(\vec{r}, t), \vec{\Pi}(\vec{r}, t) \}$$

On trouve d'ailleurs que $\vec{\Pi}$ est à un facteur près la partie transversale de \vec{E}

$$\vec{\Pi}(\vec{r}, t) = - \epsilon_0 \vec{E}_\perp(\vec{r}, t) \tag{I-13}$$

Rappelons l'expression de ces grandeurs

Hamiltonien \mathcal{H}

$$\mathcal{H} = \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \left[\vec{p}_\alpha - e_\alpha \vec{A}(\vec{q}_\alpha) \right]^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha > \beta} \frac{e_\alpha e_\beta}{|\vec{q}_\alpha - \vec{q}_\beta|} + \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r \left[\frac{1}{\epsilon_0^2} \vec{\Pi}^2 + c^2 (\nabla \times \vec{A})^2 \right] \tag{I-14}$$

Impulsion totale \vec{P}

$$\vec{P} = \sum_\alpha \vec{p}_\alpha + \epsilon_0 \int d^3r \left[-\frac{\vec{\Pi}}{\epsilon_0} \times (\nabla \times \vec{A}) \right] \tag{I-15}$$

Moment cinétique total

$$\vec{J} = \sum_\alpha \vec{q}_\alpha \times \vec{p}_\alpha + \epsilon_0 \int d^3r \vec{r} \times \left[\left(-\frac{\vec{\Pi}}{\epsilon_0}\right) \times (\nabla \times \vec{A}) \right] \tag{I-16}$$

La quantification ^{canonique} s'effectue en associant à chaque variable dynamique un opérateur hermitique, indépendant du temps dans le point de vue de Schrödinger, le commutateur de 2 variables dynamiques conjuguées étant égal à $i\hbar$.

$$\vec{q}_\alpha(t) \rightsquigarrow \vec{Q}_\alpha \quad \vec{p}_\alpha(t) \rightsquigarrow \vec{P}_\alpha \quad \vec{A}(\vec{r}, t) \rightsquigarrow \vec{A}(\vec{r}) \quad \vec{\Pi}(\vec{r}, t) \rightsquigarrow \vec{\Pi}(\vec{r})$$

Une petite difficulté est liée à la transversalité de \vec{A} et $\vec{\Pi}$. Les 3 composantes $A_i(\vec{r})$ et $\Pi_i(\vec{r})$ des observables vectorielles $\vec{A}(\vec{r})$ et $\vec{\Pi}(\vec{r})$ ne sont pas indépendantes puisque, en jauge de Coulomb, $\nabla \cdot \vec{A} = \nabla \cdot \vec{\Pi} = 0$. Cette difficulté est résolue en prenant les transformées de Fourier $\vec{A}(\vec{k})$ et $\vec{\Pi}(\vec{k})$ de $\vec{A}(\vec{r})$ et $\vec{\Pi}(\vec{r})$ et en considérant comme indépendantes, les composantes de $\vec{A}(\vec{k})$ et $\vec{\Pi}(\vec{k})$ le long de 2 directions perpendiculaires contenant toutes 2 dans le plan \perp à \vec{k} .

On trouve ensuite qu'il est commode d'introduire à partir de $\vec{A}(\vec{k})$ et $\vec{\Pi}(\vec{k})$ des nouveaux opérateurs $a_{\vec{k}\lambda}$ et $a_{\vec{k}\lambda}^+$ permettant d'écrire $\vec{A}(\vec{r}), \vec{E}_\perp(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \vec{\Pi}(\vec{r})$

et $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ sous la forme des développements suivants :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \int d^3k N(k) \left[a_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} \vec{e}_{\lambda}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \quad (\text{I-17})$$

$$\vec{E}_{\perp}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \int d^3k N(k) i\omega \left[a_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} \vec{e}_{\lambda}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \quad (\text{I-18})$$

$$\vec{B}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \int d^3k N(k) i \left[a_{\vec{k}\lambda} \vec{k} \times \vec{e}_{\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} \vec{e}_{\lambda}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \quad (\text{I-19})$$

et satisfaisant de plus aux relations de commutation suivantes :

$$[a_{\vec{k}\lambda}, a_{\vec{k}'\lambda'}] = [a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger}, a_{\vec{k}'\lambda'}^{\dagger}] = 0 \quad (\text{I-20})$$

$$[a_{\vec{k}\lambda}, a_{\vec{k}'\lambda'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (\text{I-21})$$

Finalement, les opérateurs quantiques $\vec{A}(\vec{r})$, $\vec{E}_{\perp}(\vec{r})$, $\vec{B}(\vec{r})$ se déduisent des grandeurs classiques correspondantes (I-1), (I-3), (I-4) en remplaçant les coefficients $a_{\vec{k}\lambda} e^{-i\omega t}$ et $a_{\vec{k}\lambda}^* e^{+i\omega t}$ du développement en ondes plane progressives par des opérateurs adjoints $a_{\vec{k}\lambda}$, $a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger}$ indépendants du temps et satisfaisant aux relations de commutation (I-20) (I-21)

$a_{\vec{k}\lambda}$ et $a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger}$ sont appelés opérateurs de destruction et de création d'un photon $\vec{k}\lambda$.

En reportant les développements (I-17), (I-18) et (I-19) dans les expressions (I-14) et (I-15), on obtient et en prenant garde de respecter l'ordre des a et a^{\dagger} , on obtient pour les opérateurs \vec{H} et \vec{P} associés à \vec{H} et \vec{P}

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left[\vec{P}_{\alpha} - e_{\alpha} \vec{A}(\vec{\varphi}_{\alpha}) \right]^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha>\beta} \frac{e_{\alpha} e_{\beta}}{|\vec{\varphi}_{\alpha} - \vec{\varphi}_{\beta}|} \\ &+ \sum_{\lambda} \int d^3k \frac{\hbar\omega}{2} \left(a_{\vec{k}\lambda} a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} + a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} a_{\vec{k}\lambda} \right) \end{aligned} \quad (\text{I-22})$$

$$\vec{P} = \sum_{\alpha} \vec{P}_{\alpha} + \sum_{\lambda} \int d^3k \hbar\vec{k} a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} a_{\vec{k}\lambda} \quad (\text{I-23})$$

But de ce §

Présenter quelques états du champ électromagnétique libre et discuter à partir de ces états les aspects corpusculaire et ondulatoire du rayonnement.

A - Hamiltonien \mathcal{H}_R du champ électromagnétique libre

- En l'absence de particules, l'hamiltonien I-22 s'écrit (on a choisi le développement dans un cube de côté L avec conditions aux limites périodiques):

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\lambda} \sum_{\vec{k}_i} \underbrace{\hbar \omega_i (a_{i\lambda}^{\dagger} a_{i\lambda} + a_{i\lambda} a_{i\lambda}^{\dagger})}_{\mathcal{H}_{i\lambda}} = \sum_{\lambda} \sum_{\vec{k}_i} \mathcal{H}_{i\lambda} \quad (\text{II}, 1)$$

avec

$$\begin{cases} [a_{i\lambda}, a_{i'\lambda'}] = [a_{i\lambda}^{\dagger}, a_{i'\lambda'}^{\dagger}] = 0 \\ [a_{i\lambda}, a_{i'\lambda'}^{\dagger}] = \delta_{ii'} \delta_{\lambda\lambda'} \end{cases} \quad (\text{II}, 2)$$

- De même, l'impulsion totale s'écrit :

$$\vec{\mathcal{P}}_R = \sum_{\lambda} \sum_{\vec{k}_i} \hbar \vec{k}_i a_{i\lambda}^{\dagger} a_{i\lambda} \quad (\text{II}, 3)$$

- Mode $i\lambda$: Chaque onde progressive est caractérisée par un vecteur d'onde \vec{k}_i et une polarisation $\vec{e}_{i\lambda}$ ($\perp \vec{k}_i$). Elle définit le "mode $\vec{k}_i, \vec{e}_{i\lambda}$ " ou plus simplement le mode $i\lambda$ (pour simplifier les notations, nous sous-entendons même l'indice λ et parlerons du mode i).

Les relations (II, 2) montrent qu'à chaque mode est associé un oscillateur harmonique quantique, l'énergie totale du champ étant d'après (II, 1) la somme des énergies de ces oscillateurs harmoniques.

- En conclusion, le champ électromagnétique libre est équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques quantiques indépendants (3 ± 1 dimension).

B - Aspect corpusculaire

- ① Etats propres de l'hamiltonien \mathcal{H}_i du mode i (cf théorie de l'oscillateur harmonique)

$$\mathcal{H}_i |n_i\rangle = (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i |n_i\rangle \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II}, 4)$$

- repérés par un entier ≥ 0

- action de a_i et a_i^{\dagger} sur les états $|n_i\rangle$

$$\begin{cases} a_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i - 1\rangle \\ a_i^{\dagger} |n_i\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle \\ a_i |0_i\rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{II}, 5)$$

$$|n_i\rangle = \frac{(a_i^{\dagger})^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0_i\rangle \quad (\text{II}, 5, \text{bis})$$

- ② Etats propres de \mathcal{H}_R

- Produits tensoriels des états propres $|n_i\rangle$ des \mathcal{H}_i (les \mathcal{H}_i commutent ^{entre eux})

$$|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_i\rangle \otimes \dots = |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (\text{II}, 6)$$

$$\begin{cases} \mathcal{H}_R |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sum_i (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \\ \vec{\mathcal{P}}_R |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sum_i n_i \hbar \vec{k}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \end{cases} \quad (\text{II}, 7)$$

- Etat fondamental de \mathcal{H}_R . (Tous les oscillateurs i dans l'état le plus bas) (II-2)
- $|0\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_i, \dots\rangle$ (II-8)
- Expression de $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ à partir de $|0\rangle$
- $$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(a_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots \frac{(a_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} \dots |0\rangle$$
 (II-9)

L'état $|0\rangle$ est appelé vide.

③ Photons.

- Par rapport au vide, l'énergie et l'impulsion de l'état (II, 6) s'écrivent :

$$\begin{cases} \sum_i n_i \hbar \omega_i \\ \sum_i n_i \hbar \vec{k}_i \end{cases} \quad (II-10)$$

(Différences entre les valeurs propres de \mathcal{H}_R et \vec{P}_R correspondant aux états $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ et $|0\rangle$).

Par rapport au vide, on peut donc dire que l'état $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ contient n_1 corpuscules d'énergie $\hbar \omega_1$, et d'impulsion $\hbar \vec{k}_1, \dots, n_i$ corpuscules d'énergie $\hbar \omega_i$ et d'impulsion $\hbar \vec{k}_i, \dots$

Ces corpuscules sont appelés photons.

Le vide ne contient aucun photon.

- Comme n_i peut être > 1 , les photons sont des bosons.
- A chaque mode i est associé un type de photons caractérisés par l'énergie $\hbar \omega_i$, l'impulsion $\hbar \vec{k}_i$ (et la polarisation transverse \vec{e}_λ).
Un autre développement, par exemple le développement en ondes multipolaires, ferait apparaître lors de la quantification un autre type de photons caractérisés par l'énergie, le moment cinétique \vec{J}^2, J_z et la parité π . $\vec{k}_i, \vec{e}_\lambda \rightsquigarrow \hbar \omega_i, J, M, \pi$
- $a_i, (a_i^\dagger)$ faisant passer de l'état $|n_i\rangle$ à l'état $|n_i-1\rangle$ ($|n_i+1\rangle$) détruisent (créent) un photon du type i , d'où l'origine de leur nom d'opérateurs de destruction (création) d'un photon i .

Remarque: La quantification à partir du développement en ondes multipolaires ferait apparaître des opérateurs $a_{kJM\pi}$ et $a_{kJM\pi}^\dagger$ destruction et création d'un photon $kJM\pi$. Les $a_{kJM\pi}$ sont des combinaisons linéaires des $a_{\vec{k}\lambda}$ (voir relation XII-38 du cours de l'an dernier) parfaitement calculables.

④ Etat le plus général du champ.

- Les états $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ forment une base orthonormée dans l'espace des états du champ. L'état le plus général du champ est une superposition linéaire de ces états $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} c_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots}(t) |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (II-11)$$

- On a adopté ici le point de vue de Schrödinger (dépendance temporelle pour le vecteur d'état et non pour les opérateurs). Pour le champ libre, on a :

$$c_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots}(t) = c_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots}(0) e^{-i \sum_{n_i} (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i t} \quad (II-12)$$

- Point de vue de Heisenberg

$|\psi\rangle$ ne dépend pas du temps. Par contre toute observable G évolue conformément à :

$$G(t) = e^{i\mathcal{H}_R t/\hbar} G e^{-i\mathcal{H}_R t/\hbar} \quad (\text{II-13})$$

En particulier, l'évolution de a_i et a_i^+ est intéressante car toutes les observables s'expriment en fonction de a_i et a_i^+

$$\begin{aligned} a_i(t) &= e^{i\mathcal{H}_R t/\hbar} a_i e^{-i\mathcal{H}_R t/\hbar} \\ &= e^{i\omega_i a_i^+ a_i t} a_i e^{-i\omega_i a_i^+ a_i t} \\ &= a_i e^{-i\omega_i t} \end{aligned} \quad (\text{II-14})$$

(III-14) se démontre en vérifiant sur les éléments de la matrice de $e^{i\omega_i a_i^+ a_i t} a_i e^{-i\omega_i a_i^+ a_i t}$ et $a_i e^{-i\omega_i t}$ entre $\langle n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle$ et $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ sont égaux $\neq n_i, n_i, \dots, n_i, n_i, \dots$. Ils ne peuvent être $\neq 0$ que si $n_j' = n_j$ pour $j \neq i$ et $n_i' = n_i - 1$. Les valeurs propres de $e^{\pm i\omega_i a_i^+ a_i t}$ se soustraient alors pour donner $e^{-i\omega_i t}$.

En prenant l'adjoint de (III-14), on obtient finalement :

$$\begin{cases} a_i(t) = a_i e^{-i\omega_i t} \\ a_i^+(t) = a_i^+ e^{i\omega_i t} \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

- Opérateur densité.

Indispensable lorsque l'état du rayonnement n'est pas imparfaitement connu (mélange statistique d'états $|\psi_\alpha\rangle, |\psi_\beta\rangle, \dots$ avec des poids $\pi_\alpha, \pi_\beta, \dots$ tels que $\pi_\alpha + \pi_\beta + \dots = 1$). On a alors :

$$\rho = \pi_\alpha |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha| + \pi_\beta |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| + \dots \quad (\text{II-16})$$

De même, nous verrons que, lorsque le champ de rayonnement interagit avec un système atomique, son état quantique ne peut plus être décrit par un ket tel que (II-11) même si initialement cela est possible. L'état du seul champ est alors un mélange statistique d'états et ne peut être décrit que par un opérateur densité.

Dans la base $\{|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle\}$, l'opérateur densité ρ est représenté par la matrice :

$$\langle n_1', n_2', \dots, n_i', \dots | \rho | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \quad (\text{II-17})$$

⑤ Opérateur densité du rayonnement en équilibre thermodynamique à la température T .

- D'après la mécanique statistique, on a :

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}_R/kT}}{\text{Tr} e^{-\mathcal{H}_R/kT}} \quad (\text{II-18})$$

k : constante de Boltzmann. Le dénominateur de (II-18), appelé encore "fonction de partition" assure que ρ est normé ($\text{Tr} \rho = 1$)

Comme \mathcal{H}_R est diagonal dans la base $\{|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle\}$, ρ n'a dans cette base que des éléments diagonaux (qui peuvent être interprétés comme les populations des divers niveaux d'énergie du champ).

- Comme les \mathcal{H}_i commutent entre eux et que la trace d'un produit direct d'opérateurs est égale au produit des traces, ρ se factorise :

$$\rho = \rho_1 \otimes \rho_2 \otimes \dots \otimes \rho_i \otimes \dots = \prod_i \rho_i \quad (\text{II-19})$$

ρ_i étant l'opérateur densité du mode i en équilibre thermodynamique à la température T

$$\rho_i = \frac{e^{-\mathcal{H}_i/kT}}{\text{Tr} e^{-\mathcal{H}_i/kT}} = \frac{\sum_{n_i=0}^{\infty} |n_i\rangle\langle n_i| e^{-(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i/kT}}{\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i/kT}} \quad (\text{II-20})$$

$e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_i/kT}$ se simplifie en haut et en bas. Un calcul simple donne :

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-n_i\hbar\omega_i/kT} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}} \quad (\text{II-21})$$

de sorte que :

$$\rho_i = (1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \sum_{n_i=0}^{\infty} |n_i\rangle\langle n_i| e^{-n_i\hbar\omega_i/kT} \quad (\text{II-22})$$

La probabilité $p(n_i)$ d'avoir n_i photons dans le mode i est donc égale à :

$$p(n_i) = (1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) e^{-n_i\hbar\omega_i/kT} \quad (\text{II-23})$$

- Il est commode d'exprimer les quantités précédentes en fonction du nombre moyen $\langle N_i \rangle$ de photons dans le mode i

$$\langle N_i \rangle = \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i p(n_i) \quad (\text{II-24})$$

Un calcul simple donne lorsqu'on reporte (II-23) dans (II-24) :

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (\text{II-25})$$

d'où l'on tire :
$$e^{-\hbar\omega_i/kT} = \frac{\langle N_i \rangle}{\langle N_i \rangle + 1} \quad (\text{II-26})$$

En reportant (II-26) dans (II-22), on obtient pour ρ_i :

$$\rho_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{\langle N_i \rangle^{n_i}}{(\langle N_i \rangle + 1)^{n_i+1}} |n_i\rangle\langle n_i| \quad (\text{II-27})$$

- On peut aussi calculer l'écart quadratique moyen ΔN_i de N_i

$$(\Delta N_i)^2 = \langle (N_i - \langle N_i \rangle)^2 \rangle = \langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2$$

avec $\langle N_i^2 \rangle = \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i^2 p(n_i)$ et $\langle N_i \rangle$ donné par (II-24)

On trouve :
$$(\Delta N_i)^2 = \langle N_i \rangle^2 + \langle N_i \rangle \quad (\text{II-27 bis})$$

Formule caractéristique des fluctuations d'un système de bosons.

- Connaissant $\langle N_i \rangle$, on peut calculer l'énergie moyenne $\hbar\omega_i \langle N_i \rangle$ du mode i et en déduire l'énergie moyenne du rayonnement par unité de volume et unité de fréquence. On retrouve la loi de Planck.

C - Etude de quelques propriétés du vide.

- Energie absolue du vide.

$$E_0 = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \hbar c k = \infty \quad (\text{II-28})$$

Difficulté : l'énergie absolue du vide (somme des énergies de point zéro des divers oscillateurs harmoniques) est infinie.

On esquive cette difficulté en ne regardant que les énergies des deux états par rapport au vide (on ne s'intéresse qu'à des différences d'énergie).

- Valeurs moyennes ^{dans le vide} des champs et potentiels en un point \vec{r} de l'espace.

$\vec{A}(\vec{r})$, $\vec{E}_\perp(\vec{r})$ et $\vec{B}(\vec{r})$ sont des combinaisons linéaires des a_i et a_i^\dagger (cf expressions I-17, 18, 19). Or, d'après (II-5), les éléments de matrice diagonaux de a_i et a_i^\dagger , en particulier $\langle 0 | a_i | 0 \rangle$ et $\langle 0 | a_i^\dagger | 0 \rangle$ sont nuls.

Donc, dans le vide, les valeurs moyennes des champs et potentiels sont nulles en tout point de l'espace.

$$\langle 0 | \vec{A}(\vec{r}) | 0 \rangle = \langle 0 | \vec{E}_\perp(\vec{r}) | 0 \rangle = \langle 0 | \vec{B}(\vec{r}) | 0 \rangle = 0 \quad (\text{II-29})$$

- Ecart quadratique moyen dans le vide des champs et potentiels.

Calculons par exemple $\langle 0 | (\vec{E}_\perp(\vec{r}))^2 | 0 \rangle$. En utilisant (I-18) (sous sa forme discrète et non continue) et en remarquant que seuls des produits du type $a a^\dagger$ peuvent avoir des valeurs moyennes non nulles dans le vide, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle 0 | (\vec{E}_\perp(\vec{r}))^2 | 0 \rangle &= \sum_{\substack{i\lambda \\ j\lambda'}} \frac{\hbar \sqrt{\omega_i \omega_j}}{2\epsilon_0 L^3} \underbrace{\langle 0 | a_{i\lambda} a_{j\lambda'}^\dagger | 0 \rangle}_{\delta_{ij} \delta_{\lambda\lambda'}} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \vec{k}_j \cdot \vec{r})} \vec{E}_{\lambda} \cdot \vec{E}_{\lambda'}^* \\ &= \sum_{i\lambda} \frac{\hbar \omega_i}{2\epsilon_0 L^3} = \frac{\hbar c}{\epsilon_0 (2\pi)^3} \int d\Omega \int_0^\infty k^3 dk = \infty \end{aligned} \quad (\text{II-30})$$

Même en l'absence de tout photon, il y a donc un champ électrique fluctuant en chaque point de l'espace, dont la valeur moyenne est nulle, mais dont la valeur quadratique moyenne est infinie (difficulté à rapprocher de celle soulevée par l'énergie absolue infinie du vide).

On appelle ces fluctuations les "fluctuations du vide".

- Moyenne des champs et potentiels dans un volume fini.

Au lieu de considérer les champs et potentiels en un point \vec{r} de l'espace, considérons les moyennes de ces champs et potentiels dans un volume fini entourant le point \vec{r} et d'extension linéaire r_0 . De manière plus précise, soit $f(\vec{p})$ une fonction ne dépendant que de $|\vec{p}|$ telle que $\int d^3p f(\vec{p}) = 1$ et de largeur r_0 .



Nous allons remplacer $\vec{E}(\vec{r})$ par exemple par

$$\vec{E}(\vec{r}) = \int d^3p f(\vec{p}) \vec{E}(\vec{r} + \vec{p}) \quad (\text{II-31})$$

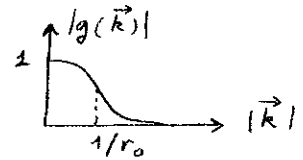
En reportant le développement (I-18) de $\vec{E}(\vec{r})$ dans (II-31) (\vec{r} étant remplacé par $\vec{r} + \vec{\rho}$) et en effectuant l'intégration sur $\vec{\rho}$, on obtient pour l'opérateur $\vec{E}(\vec{r})$:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_{i,\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3}} i\omega_i \left[a_{i,\lambda} g(\vec{k}_i) \vec{e}_\lambda e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \text{conj. hermit.} \right] \quad (\text{II-32})$$

ou $g(\vec{k})$ est la transformée de Fourier de $f(\vec{\rho})$

$$g(\vec{k}) = \int d^3\rho e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} f(\vec{\rho}) \quad (\text{II-33})$$

$g(\vec{k})$ ne dépend que de $|\vec{k}|$ et tend vers 0 quand $|\vec{k}| \gg \frac{1}{r_0}$. Pour $\vec{k} = 0$, on a $G(\vec{k}) = 1$ par suite de la normalisation de $f(\vec{\rho})$.



On voit ainsi que moyenniser les champs sur un volume d'extension linéaire r_0 autour de \vec{r} revient à introduire une "fonction de coupe" $g(\vec{k})$ dans le développement en onde progressive, qui supprime les contributions des modes de vecteurs d'onde $\gg 1/r_0$.

les mêmes calculs que ceux faits plus haut donnent ici :

$$\begin{aligned} \langle 0 | \vec{E}_\perp(\vec{r}) | 0 \rangle &= 0 \\ \langle 0 | (\vec{E}_\perp(\vec{r}))^2 | 0 \rangle &= \frac{\hbar c}{\epsilon_0 (2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^3 |g(\vec{k})|^2 dk \end{aligned} \quad (\text{II-34})$$

convergent si $|g(\vec{k})|$ décroît assez vite

Dans un volume fini, les fluctuations du vide ont donc un écart quadratique fini.

Fonctions de corrélation des fluctuations du vide.

Nous avons étudié plus haut les valeurs moyennes dans le vide de $\vec{E}_\perp(\vec{r})$ et $\vec{E}_\perp^2(\vec{r})$ à un instant donné t .

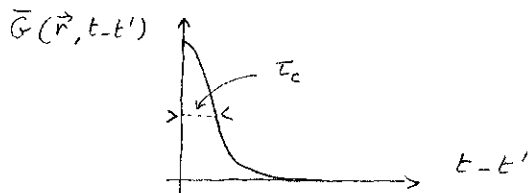
Prenons maintenant le point de vue de Heisenberg et étudions la valeur moyenne dans le vide du produit de 2 champs électriques correspondant au même point \vec{r} (ou au même volume fini entourant \vec{r}) mais à 2 instants t et t' différents. La quantité ainsi introduite qui n'est autre que la fonction de corrélation de $\vec{E}(\vec{r})$ dans le vide nous renseignera sur l'aspect temporel des fluctuations du vide.

D'après (II-15), l'expression de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ dans le point de vue de Heisenberg s'obtient en remplaçant dans (II-32) $a_{i,\lambda}$ par $a_{i,\lambda} e^{-i\omega_i t}$, $a_{i,\lambda}^+$ par $a_{i,\lambda}^+ e^{i\omega_i t}$. Le calcul de la fonction de corrélation $\text{Re} \langle 0 | \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t') | 0 \rangle$ est donc très voisin de celui qui donne (II-34) et l'on obtient :

$$\text{Re} \langle 0 | \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t') | 0 \rangle = \frac{4\pi \hbar c}{\epsilon_0 (2\pi)^3} \text{Re} \int_0^\infty k^3 |g(\vec{k})|^2 e^{i\omega(t-t')} dk \quad (\text{II-35})$$

On voit tout d'abord que la fonction de corrélation ne dépend que de $t-t'$ (le vide est un état stationnaire invariant par translation dans le temps). Nous la notons $\bar{G}(\vec{r}, t-t')$.

$\bar{G}(\vec{r}, t-t')$ prend sa valeur maximale pour $t-t'=0$. (II-35) se réduit alors à (II-34). $\bar{G}(\vec{r}, t-t')$ est, à un facteur près, la transformée de Fourier de $k^3 |g(\vec{k})|^2$. Si r_0 est très petit, la largeur de $k^3 |g(\vec{k})|^2$ est très grande, de l'ordre de $\frac{1}{r_0}$. $\bar{G}(\vec{r}, t-t')$ a alors une largeur τ_c très petite de l'ordre $\frac{r_0}{c}$ de r_0/c (cf Figure)



τ_c est le temps de corrélation des fluctuations du vide. A la limite où $r_0 \rightarrow 0$, le temps de corrélation est infiniment court.

Remarque

On peut se représenter qualitativement l'émission spontanée (c-à-d l'émission d'un photon par un atome initialement excité dans le vide) comme une "émission induite par les fluctuations du vide". On comprend alors plusieurs caractéristiques de l'émission spontanée :

- elle a lieu dans toutes les directions et avec toutes les polarisations (puisque les fluctuations du vide font intervenir des modes de toutes directions et de toutes polarisations).
- L'importance de l'émission spontanée croît avec la fréquence k_0 de la transition atomique. En effet, on voit sur l'intégrale en k de (II-30) que la densité spectrale des fluctuations du vide, prise à la fréquence k_0 de l'atome, varie en k_0^3 .
- L'émission spontanée est un processus sans mémoire (on dit encore un processus de Markoff). En d'autres termes, l'évolution de l'atome à un instant donné ne dépend que du présent, et non du passé. Ceci est lié au fait que l'interaction de l'atome avec les fluctuations du vide, responsable de l'émission spontanée, a un temps de corrélation infiniment court.

D. Aspect ondulatoire du champ.

① Importance des éléments non-diagonaux de l'opérateur densité.

a_i et a_i^\dagger ne commutent pas avec $a_i^\dagger a_i$. Donc les opérateurs champs et potentiels \vec{A}, \vec{E} et \vec{B} ne commutent pas avec l'énergie totale \mathcal{H}_R et l'impulsion totale \vec{P}_R , et ne peuvent être mesurés simultanément avec ces grandeurs.

On trouve aisément que, dans un état propre de \mathcal{H}_R , $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$, la valeur moyenne d'un opérateur champ est nulle (aussi grands d'ailleurs que soient les n_i)

$$\langle n_1, n_2, \dots, n_i, \dots | \vec{E}(\vec{r}) | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle = 0 \quad \forall n_1, n_2, \dots, n_i \quad (\text{III-1})$$

Il y a donc incertitude sur la valeur du champ quand on connaît parfaitement le nombre de photons.

On ne peut obtenir des valeurs moyennes non-nulles pour le champ, et par suite retrouver l'aspect ondulatoire du champ, qu'en prenant des superpositions linéaires d'états correspondant à des nombres de photons différents. L'aspect ondulatoire ne peut être précisé qu'à une précision sur le nombre de photons.

Raisonnons pour simplifier sur un vecteur d'état du type :

$$|\psi\rangle = \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} c_{n_i} |n_i\rangle \right) \otimes |\varphi\rangle_{\text{autres modes}} \quad (\text{III-2})$$

A partir de l'expression de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ (dans le point de vue de Heisenberg) :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{i\lambda} \sqrt{\frac{\hbar \omega_i}{2\epsilon_0 L^3}} i a_i \vec{e}_\lambda e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + h.c. \quad (\text{III-3})$$

on obtient pour la contribution du mode $i\lambda$ à $\langle \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle$:

$$\langle \psi | \vec{E}(\vec{r}, t) | \psi \rangle = \sum_{n_i} \sqrt{\frac{\hbar \omega_i}{2\epsilon_0 L^3}} i c_{n_i-1}^* c_{n_i} \sqrt{n_i} \vec{e}_\lambda e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c. \quad (\text{III-4})$$

$\langle \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle$ a bien un comportement d'onde plane progressive (aspect ondulatoire). On voit d'autre part que $\langle \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle$ n'est sensible qu'à des termes croisés du type $c_{n_i-1}^* c_{n_i}$. Pour que $\langle \vec{E} \rangle$ soit $\neq 0$, il faut donc que l'état du mode i soit une superposition linéaire d'au moins 2 états $|n_i\rangle$ et $|n_i-1\rangle$.

Dans le cas plus général où l'état du rayonnement est décrit, non par un vecteur d'état comme en III-2, mais par un opérateur densité ρ d'éléments $\langle n_1, n_2, \dots, n_i, \dots | \rho | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle$, on voit aisément que la contribution du mode i à $\langle \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle = \text{Trace } \rho \vec{E}$ n'est sensible qu'à des éléments non diagonaux de ρ du type :

$$\langle n_1, n_2, \dots, n_i \mp 1, \dots | \rho | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \quad (\text{III-5})$$

Raisonné uniquement en termes de photons revient à ne conserver de la matrice densité du rayonnement que les termes diagonaux dans la base $\{|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle\}$. L'aspect ondulatoire est contenu dans les termes non-diagonaux qu'il ne faut donc pas négliger.

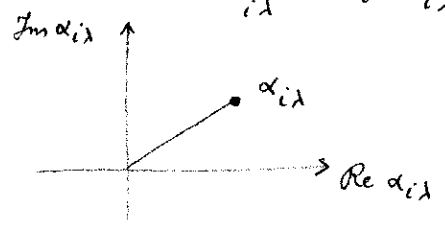
② "Etats quasi-classiques" du champ (on envoie "état cohérents")

- Essayons de construire des états quantiques du champ qui, compte tenu des contraintes imposées par la non-commutation des a_i et a_i^\dagger (relations d'incertitude), reproduisent le plus fidèlement possible les propriétés d'un champ classique.

- Un état du champ classique est parfaitement défini par la donne des coefficients $\alpha_{i\lambda}$ (qui sont des nombres complexes) intervenant dans le développement en ondes planes progressives de ce champ. On a par exemple

$$\vec{A}_{cl}(\vec{r}, t) = \sum_{i\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \alpha_{i\lambda} \vec{e}_\lambda e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + c.c. \quad (III-6)$$

$$\mathcal{H}_{cl} = \sum_{i\lambda} \hbar \omega_i \alpha_{i\lambda}^* \alpha_{i\lambda} \quad (III-7)$$



Le module du nombre complexe $\alpha_{i\lambda}$ représente, à un facteur près, l'amplitude de l'oscillation du champ classique dans le mode $i\lambda$.

L'argument de $\alpha_{i\lambda}$ représente la phase de cette oscillation.

- Comme les opérateurs quantique $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et \mathcal{H}_R ne commutent pas, il est impossible de trouver un vecteur propre commun à ces 2 opérateurs avec des valeurs propres égales aux grandeurs classiques (III-6) et (III-7) (les aspects corpusculaire et ondulatoire sont complémentaires).

- Essayons alors de réaliser un compromis entre ces 2 aspects corpusculaire et ondulatoire en recherchant s'il existe un état $|\psi\rangle$ du champ tels que les valeurs moyennes des opérateurs $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et \mathcal{H}_R (dans le p^e de vue de Heisenberg) dans cet état $|\psi\rangle$ soient égales à (III-6) et (III-7)

Existe-t-il $|\psi\rangle$ tel que
$$\begin{cases} \langle \psi | \vec{A}(\vec{r}, t) | \psi \rangle = \vec{A}_{cl}(\vec{r}, t) & (III-8-a) \\ \langle \psi | \mathcal{H}_R | \psi \rangle = \mathcal{H}_{cl} & (III-8-b) \end{cases} ?$$

L'expression de $\vec{A}(\vec{r}, t)$ s'obtient en remplaçant dans (III-6) les nombre $\alpha_{i\lambda}$ par les opérateurs $a_{i\lambda}$. En reportant ce développement dans (III-8-a), on obtient :

$$\langle \psi | a_{i\lambda} | \psi \rangle = \alpha_{i\lambda} \quad (III-9-a)$$

qui est strictement équivalent à (III-8-a).

De même, comme l'opérateur \mathcal{H}_R est donné par II-1 ou encore par,

$$\mathcal{H}_R = \sum_{i\lambda} \hbar \omega_i (a_{i\lambda}^\dagger a_{i\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (III-10)$$

on obtient en reportant (III-10) dans (III-8-b) :

$$\langle \psi | a_{i\lambda}^\dagger a_{i\lambda} | \psi \rangle = \alpha_{i\lambda}^* \alpha_{i\lambda} - \frac{1}{2} \quad (III-9-b)$$

qui est strictement équivalent à (III-8-b).

- Nous allons montrer qu'il est possible de résoudre simultanément (III-9-a) et (III-9-b) à condition de négliger le terme $-\frac{1}{2}$ au 2^{ème} membre de (III-9-b), c-à-d à condition de remplacer (III-9-b) par :

$$\langle \psi | a_{i\lambda}^\dagger a_{i\lambda} | \psi \rangle = \alpha_{i\lambda}^* \alpha_{i\lambda} \quad (III-9-c)$$

Négliger le terme $-\frac{1}{2}$ dans (III-9-b), ou encore le terme $\frac{1}{2}$ dans (III-10), revient à repérer toutes les énergies du champ quantique par rapport au vide, ce que nous avons déjà fait plus haut.

Posons

$$b_{i\lambda} = a_{i\lambda} - \alpha_{i\lambda} \quad (III-11)$$

En reportant (III-11) dans (III-9-a) et (III-9-c), on obtient le système de 2 équations :

$$\begin{cases} \langle \psi | b_{i\lambda} | \psi \rangle = 0 \\ \langle \psi | b_{i\lambda}^\dagger b_{i\lambda} | \psi \rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

dont la solution est (le carré de la norme de $b_{i\lambda} | \psi \rangle$ ne peut être nul comme l'exige la 2^e équation III-12 que si ce vecteur est lui-même nul) :

$$b_{i\lambda} | \psi \rangle = 0 \quad (\text{III-13})$$

c-à-d encore d'après (III-11) :

$$a_{i\lambda} | \psi \rangle = \alpha_{i\lambda} | \psi \rangle \quad (\text{III-14})$$

$| \psi \rangle$ doit donc être ket propre de l'opérateur d'annihilation $a_{i\lambda}$ avec la valeur propre $\alpha_{i\lambda}$. Si l'on pose :

$$a_{i\lambda} | \alpha_{i\lambda} \rangle = \alpha_{i\lambda} | \alpha_{i\lambda} \rangle \quad (\text{III-15})$$

on voit finalement que $| \psi \rangle$ doit être de la forme (III-14 doit être vérifié pour tous les modes) :

$$| \psi \rangle = | \alpha_1 \rangle | \alpha_2 \rangle \dots | \alpha_i \rangle \dots \quad (\text{III-16})$$

On trouve donc pour $| \psi \rangle$ un produit d'états propres des opérateurs d'annihilation de chaque mode, les valeurs propres correspondantes étant les coefficients α_i qui interviennent dans le développement en ondes planes progressives du champ classique que l'on essaie de reproduire quantiquement le mieux possible.

E - Etude de quelques propriétés des états cohérents.

On étudie quelques propriétés des états propres de l'opérateur d'annihilation a d'un mode du champ électromagnétique.

① Développement sur les états propres $\{ |n\rangle \}$ de \mathcal{H} .

$$a | \alpha \rangle = \alpha | \alpha \rangle \rightarrow \underbrace{\langle n-1 | a | \alpha \rangle}_{\sqrt{n} \langle n | \alpha \rangle} = \alpha \langle n-1 | \alpha \rangle \quad (\text{III-17})$$

$$\sqrt{n} \langle n | \alpha \rangle = \alpha \langle n-1 | \alpha \rangle \quad (\text{III-18})$$

Relation de récurrence qui donne $\langle n | \alpha \rangle$ en fonction de $\langle 0 | \alpha \rangle$. Si l'on impose à $| \alpha \rangle$ d'être normé, et si l'on convient de prendre $\langle 0 | \alpha \rangle$ réel > 0 , on obtient

$$| \alpha \rangle = e^{-\frac{1}{2} |\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} | n \rangle \quad (\text{III-19})$$

② Valeur moyenne et écart quadratique moyen du nombre N de photons dans l'état cohérent $| \alpha \rangle$.

- Probabilité d'avoir n photons. D'après (III-19), on a :

$$\mathcal{P}(n) = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \quad (\text{III-20})$$

- Nombre moyen $\langle N \rangle$ de photons

$$\langle N \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} n = e^{-|\alpha|^2} |\alpha|^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(|\alpha|^2)^{n-1}}{(n-1)!} = |\alpha|^2 \quad (\text{III-21})$$

En utilisant (III-21), on peut réécrire (III-20) sous la forme :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{e^{-\langle N \rangle} \langle N \rangle^n}{n!} \quad (\text{III-22})$$

Loi de Poisson

- Ecart quadratique moyen ΔN

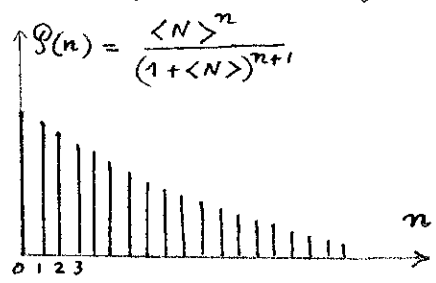
$$\langle N^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \mathcal{P}(n) = e^{-|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[n(n-1) + n]}{n!} (|\alpha|^2)^n = e^{-|\alpha|^2} \left[|\alpha|^4 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(|\alpha|^2)^{n-2}}{(n-2)!} + |\alpha|^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(|\alpha|^2)^{n-1}}{(n-1)!} \right]$$

$$= |\alpha|^4 + |\alpha|^2 = \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle \quad (\text{III-23})$$

On en déduit

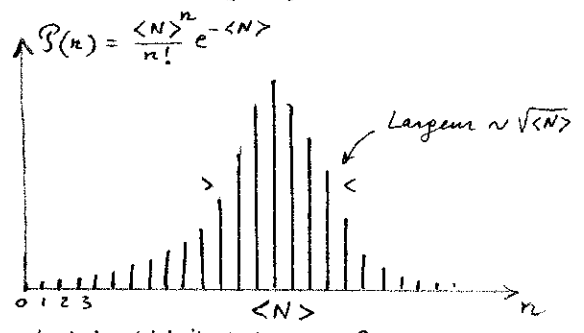
$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle \quad (\text{III-24})$$

- Comparaisons entre les lois de distribution de Bose (rayonnement Hermique) et Poisson (état cohérent)



Loi de distribution de Bose

- $\mathcal{P}(n)$ décroît toujours avec n
- $\Delta N = \sqrt{\langle N \rangle^2 + \langle N \rangle}$ est de l'ordre de $\langle N \rangle$ pour $\langle N \rangle$ grand et de l'ordre de $\sqrt{\langle N \rangle}$ pour $\langle N \rangle$ petit



Loi de distribution de Poisson

- $\mathcal{P}(n)$ passe par un maximum au voisinage de $n = \langle N \rangle$ (pour $\langle N \rangle$ suffisamment grand)
- $\Delta N = \sqrt{\langle N \rangle} \ll \langle N \rangle$

Pour $\langle N \rangle \ll 1$ les 2 distributions sont très voisines. On a $\mathcal{P}(0) \approx 1$ et $\mathcal{P}(n \neq 0) \ll 1$.
 Pour $\langle N \rangle \gg 1$, c-à-d à la limite classique, les 2 distributions sont très \neq .

La distribution de Bose est très large: $\Delta N \approx \langle N \rangle$. La largeur de la distribution de Poisson, tout en étant très grande en valeur absolue ($\Delta N \approx \sqrt{\langle N \rangle} \gg 1$), est très petite en valeur relative ($\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \ll 1$). C'est ce qui permet aux états cohérents de reproduire très bien à la limite $\langle N \rangle \gg 1$, à la fois l'aspect ondulatoire (d'après III-19, on superpose linéairement un très grand nombre d'états de n différents) et l'aspect corpusculaire (le nombre de photons est très bien défini en valeur relative).

③ Les états cohérents peuvent être obtenus à partir du vide par une transformation unitaire.

- Formule de Glauber

Si A et B commutent avec $[A, B]$

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]} \quad (\text{III-25})$$

- Considérons l'opérateur $D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$ (III-26)

Il est unitaire car $D^\dagger(\alpha) = e^{\alpha^* a - \alpha a^\dagger} = e^{-(\alpha a^\dagger - \alpha^* a)} = D^{-1}(\alpha)$ (III-27)

On peut appliquer (III-25) à (III-26) car $[\alpha^* a, -\alpha a^\dagger] = -|\alpha|^2$ commute avec αa^\dagger et $\alpha^* a$

$$D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} = e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \quad (\text{III-28})$$

- Calculons $D(\alpha)|0\rangle$

$$e^{-\alpha^* a} |0\rangle = \left(1 - \alpha^* a + \frac{(\alpha^*)^2}{2!} a^2 + \dots \right) |0\rangle = |0\rangle \quad (\text{III-29})$$

On en déduit d'après (III-28):

$$D(\alpha)|0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle$$

$$= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} (a^\dagger)^n |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (\text{III-30})$$

En comparant avec (III-19), on voit que :

$$|\alpha\rangle = D(\alpha)|0\rangle \quad (\text{III-31})$$

④ Produit scalaire et relation de fermeture.

- $\langle \beta | \alpha \rangle$ n'est pas nul quand $\beta \neq \alpha$. D'après (III-19), on a en effet :

$$\langle \beta | \alpha \rangle = e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\beta|^2)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta^*)^n \alpha^n}{n!} = e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\beta|^2)} e^{\alpha \beta^*} \quad (\text{III-32})$$

d'où l'on tire :

$$|\langle \beta | \alpha \rangle|^2 = e^{-|\alpha - \beta|^2} \quad (\text{III-33})$$

- Relation de fermeture. Montrons que :

$$\frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1 \quad (\text{III-34})$$

où $d^2\alpha = d\text{Re}\alpha d\text{Im}\alpha = p dp d\theta$ avec $\alpha = p e^{i\theta}$. En effet, d'après (III-19)

ona :

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty p dp |\alpha\rangle \langle \alpha| = \frac{1}{\pi} \sum_{m,n} |m\rangle \langle n| \int_0^\infty \frac{p^{m+n}}{\sqrt{m!n!}} e^{-p^2} p dp \int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\theta} d\theta$$

$$= \sum_m |m\rangle \langle m| \int_0^\infty \frac{(p^2)^m}{m!} e^{-p^2} dp^2 \quad (\text{III-35})$$

On montre aisément par une suite d'intégrations par parties que l'intégrale en p^2 est égale à 1.

Finalement,

$$\frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = \sum_m |m\rangle \langle m| = 1 \quad (\text{III-36})$$

⑤ Caractère "minimal" des états cohérents $|\alpha\rangle$.

- Considérons l'oscillateur harmonique fictif à 1 dimension associé au mode étudié. On peut introduire les observables position et impulsion de cet oscillateur qui peuvent s'écrire, avec un choix convenable d'unités :

$$\begin{cases} X = \frac{1}{\sqrt{2}} (a + a^\dagger) \\ P = -\frac{i}{\sqrt{2}} (a - a^\dagger) \end{cases} \quad (\text{III-37})$$

Comme $[X, P] = i$, la valeur minimale du produit des écarts quadratique ΔX et ΔP de X et P est $1/2$

$$\Delta X \cdot \Delta P \leq 1/2 \quad (\text{III-38})$$

- On vérifie aisément que si $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$

$$\langle \alpha | X | \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha + \alpha^*) \quad \langle \alpha | P | \alpha \rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\alpha - \alpha^*)$$

$$\langle \alpha | X^2 | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | a^2 + a^{\dagger 2} + 2a^\dagger a + 1 | \alpha \rangle = \frac{1}{2} (\alpha + \alpha^*)^2 + \frac{1}{2} = \langle X \rangle^2 + \frac{1}{2}$$

$$\langle \alpha | P^2 | \alpha \rangle = -\frac{1}{2} \langle \alpha | a^2 + a^{\dagger 2} - 2a^\dagger a - 1 | \alpha \rangle = -\frac{1}{2} (\alpha - \alpha^*)^2 + \frac{1}{2} = \langle P \rangle^2 + \frac{1}{2} \quad (\text{III-39})$$

d'où l'on déduit

$$(\Delta X)^2 = \frac{1}{2} \quad (\Delta P)^2 = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \Delta X \cdot \Delta P = \frac{1}{2} \quad (\text{III-40})$$

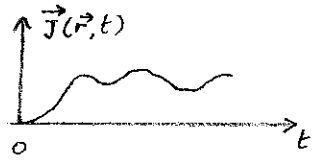
Les états cohérents sont donc les états pour lesquels $\Delta X \cdot \Delta P$ prend la valeur minimale compatible avec les relations d'incertitude de Heisenberg.

- En représentation $\{|x\rangle\}$, la fonction d'onde associée à $|\alpha\rangle$ est une gaussienne, obtenue à partir de la gaussienne associée à l'état fondamental $|0\rangle$ par une translation (interprétation géométrique de l'opérateur $D(\alpha)$).

Au cours du temps, le paquet d'ondes associé à $|\alpha\rangle$ oscille sur l'axe des x sans se déformer.

F - Exemple d'états cohérents : états quantiques du champ rayonné par des sources classiques.

① Problème



On part initialement (à $t=0$) du vide de rayonnement. On brasse des sources classiques caractérisées par des densités de courant et de charge $\vec{J}(\vec{r}, t)$ et $\rho(\vec{r}, t)$ qui sont des fonctions classiques et dont la dépendance temporelle est donnée a priori (on néglige la réaction du champ sur ces sources).
Comment va évoluer l'état quantique du champ ?

② Hamiltonien du champ

(Il n'y a pas de variables dynamiques à associer aux sources puisque ce sont des fonctions données du temps).

- Hamiltonien classique (dans la jauge de Coulomb)

$$\mathcal{H} = \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r [E_{\perp}^2(\vec{r}, t) + c^2 B^2(\vec{r}, t)] - \int d^3r \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (\text{III-41})$$

(III-41) peut aisément être établi à partir des résultats de l'an dernier. Plus simplement, on peut vérifier que les équations de Hamilton-Jacobi écrites à partir de (III-41) ne sont autres que les équations de Maxwell pour les champs E_{\perp} et B en présence des sources \vec{J} et ρ [Dans la jauge de Coulomb, E_{\parallel} est le champ électrostatique instantané produit par ρ].

- Hamiltonien quantique

Il s'obtient en remplaçant dans (III-41), $\vec{A}(\vec{r}, t), E_{\perp}(\vec{r}, t), B(\vec{r}, t)$ par les opérateurs $\vec{A}(\vec{r}), E_{\perp}(\vec{r}), B(\vec{r})$ (quantification canonique), dont les développements en ondes planes progressives sont donnés en (I-17, 18, 19)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r [E_{\perp}^2(\vec{r}) + c^2 B^2(\vec{r})] - \int d^3r \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{A}(\vec{r}) \\ &= \sum_i \hbar \omega_i [a_i^{\dagger} a_i + \frac{1}{2}] - \hbar \sum_i [\beta_i(t) a_i^{\dagger} + \beta_i^*(t) a_i] \end{aligned} \quad (\text{III-42})$$

avec $\hbar \beta_i(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \int_{L^3} d^3r \vec{e}_{\lambda}^* \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$

$\hbar \beta_i(t)$ n'est autre que la composante du courant $\vec{J}(\vec{r}, t)$ sur le mode $i\lambda$.

(III-42) apparaît comme l'hamiltonien d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants, chaque oscillateur étant soumis à une force classique caractérisée par $\beta_i(t)$ [par exemple, oscillateur chargé plongé dans un champ électrique uniforme dépendant du temps].

③ Etude de l'évolution du système dans le point de vue de Heisenberg

- Le problème précédent, caractérisé par l'hamiltonien (III-42), est exactement soluble. Les calculs sont plus simples à mener dans le point de vue de Heisenberg.

Tableau comparatif entre les 2 points de vue

	<u>Schrödinger</u>	Transf. unitaire $U^{-1}(t, 0)$	<u>Heisenberg</u>
<u>Etats</u>	$ \Psi^S(t)\rangle = U(t, 0) \Psi^S(0)\rangle$ $i\hbar \frac{d}{dt} U(t, 0) = H^S U(t, 0) \quad (\text{III-43-a})$ $i\hbar \frac{d}{dt} \Psi^S(t)\rangle = H^S \Psi^S(t)\rangle$		$ \Psi^H(t)\rangle = U^{-1}(t, 0) \Psi^S(t)\rangle = \Psi^S(0)\rangle = \Psi^H\rangle$ Indépendant du temps (III-43-b)
<u>Observables</u>	$G^S(t) = G^S$ Indépendant du temps (III-44-a)		$G^H(t) = U^{-1}(t, 0) G^S U(t, 0)$ $i\hbar \frac{d}{dt} G^H(t) = [H^H, G^H(t)] \quad (\text{III-44-b})$

- Evolution de $a_i^H(t)$
$$i\hbar \frac{d}{dt} a_i^H(t) = [H^H, a_i^H(t)] \quad (\text{III-45})$$

H^H étant l'hamiltonien dans le p^r de vue Heisenberg obtenu en remplaçant dans (III-42), $a_i = a_i^S$ et $a_i^\dagger = a_i^{S\dagger}$ par $a_i^H(t)$ et $a_i^{\dagger H}(t)$. A cause du dernier terme de (III-42), $a_i^H(t)$ n'est pas simplement égal à $a_i^H(0) e^{-i\omega_i t}$ comme c'est le cas pour un rayonnement libre (sans sources).

Notons également que les relations de commutation canoniques entre a_i et a_j^\dagger restent valables dans le point de vue de Heisenberg à condition de considérer des commutateurs entre opérateurs pris à un même instant t .

$$[a_i^S, a_j^{S\dagger}] = \delta_{ij} \quad \xrightarrow{\text{Transf. unitaire } U^{-1}(t,0)} [a_i^H(t), a_j^{\dagger H}(t)] = \delta_{ij} \quad (\text{III-46})$$

Par contre, on ne peut rien dire a priori de $[a_i^H(t), a_j^{\dagger H}(t')]$ avec $t' \neq t$

- (III-45) s'écrit grâce à (III-42)

$$\frac{d}{dt} a_i^H(t) = -i\omega_i \underbrace{[a_i^H(t), a_i^{\dagger H}(t) a_i^H(t)]}_{= a_i^H(t)} + i \underbrace{[a_i^H(t), \beta_i(t) a_i^{\dagger H}(t) + \beta_i^*(t) a_i^H(t)]}_{\beta_i(t)} \quad (\text{III-47})$$

soit encore

$$\frac{d}{dt} a_i^H(t) = -i\omega_i a_i^H(t) + i \beta_i(t) \quad (\text{III-48})$$

équation très simple qui s'intègre immédiatement pour donner :

$$a_i^H(t) = a_i^H(0) e^{-i\omega_i t} + i \int_0^t dt' \beta_i(t') e^{-i\omega_i(t-t')} \quad (\text{III-49})$$

On vérifie bien que si $\beta_i \equiv 0$, $a_i^H(t) = a_i^H(0) e^{-i\omega_i t}$.

④ Interprétation du résultat.

- Initialement (avant le branchement des sources à $t=0$), le rayonnement est dans l'état $|0\rangle$ qui est un état cohérent particulier correspondant à $\alpha_i = 0$. Donc

$$a_i^H(0) |\psi^H\rangle = a_i^H(0) |0\rangle = 0 \quad (\text{III-50})$$

Appliquons les 2 membres de (III-49) à $|\psi^H\rangle$ et utilisons (III-50). Il vient

$$a_i^H(t) |\psi^H\rangle = \alpha_i(t) |\psi^H\rangle \quad (\text{III-51})$$

avec
$$\alpha_i(t) = i \int_0^t dt' \beta_i(t') e^{-i\omega_i(t-t')} \quad (\text{III-52})$$

$|\psi^H\rangle$ reste toujours état propre de l'opérateur d'annihilation $a_i^H(t)$

- Revenons au p^r de vue de Schrödinger. En utilisant $a_i^H(t) = U^{-1}(t,0) a_i^S U(t,0)$ et $|\psi^H\rangle = U^{-1}(t,0) |\psi^S(t)\rangle$, on obtient à partir de (III-51) :

$$a_i^S |\psi^S(t)\rangle = \alpha_i(t) |\psi^S(t)\rangle \quad (\text{III-53})$$

L'état du rayonnement évolue donc au cours du temps en restant constamment un état cohérent caractérisé par $\alpha_1(t)$ $\alpha_2(t)$...

$$|\psi^S(t)\rangle = |\alpha_1(t)\rangle |\alpha_2(t)\rangle \dots |\alpha_i(t)\rangle \dots \quad (\text{III-54})$$

On vérifie aisément d'ailleurs que $\alpha_i(t)$ donné par (III-52) est la solution de l'équation
$$\dot{\alpha}_i(t) = -i\omega_i \alpha_i(t) + i \beta_i(t) \quad (\text{III-55})$$

avec la condition initiale $\alpha_i(0) = 0$

C'est l'équation d'un oscillateur classique initialement au repos et soumis à la "force" $\beta_i(t)$

L'état quantique du champ est l'état "minimal" qui suit le mieux possible le mouvement de cet oscillateur classique.

7.1.75

Etats quantiques du champ électromagnétique libre (suite et fin)

G - Représentation $P(\alpha)$ pour l'opérateur densité.

① Définition de la représentation $P(\alpha)$.

- Développement d'un vecteur ou d'un opérateur sur la base non orthonormée et "surcomplète" des états $|\alpha\rangle$.

A partir de la relation de fermeture (III-36), on obtient :

$$|\Psi\rangle = \mathbb{1} |\Psi\rangle = \frac{1}{n} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle\alpha| \Psi\rangle \tag{IV-1}$$

$$\begin{aligned} A &= \mathbb{1} A \mathbb{1} = \frac{1}{n^2} \int d^2\alpha d^2\beta |\alpha\rangle \langle\alpha| \rho |\beta\rangle \langle\beta| \\ &= \frac{1}{n^2} \int d^2\alpha d^2\beta \langle\alpha| \rho |\beta\rangle |\alpha\rangle \langle\beta| \end{aligned} \tag{IV-2}$$

- Le développement IV-2 d'un opérateur A n'est pas unique. Ainsi, en prenant $A = \mathbb{1}$, on a par exemple :

$$\mathbb{1} = \frac{1}{n^2} \int d^2\alpha d^2\beta \underbrace{\langle\alpha|\beta\rangle}_{\neq 0 \text{ car } |\alpha\rangle \text{ et } |\beta\rangle \text{ ne sont pas } \perp} |\alpha\rangle \langle\beta| \tag{IV-3}$$

mais on a aussi, d'après (III-36)

$$\mathbb{1} = \frac{1}{n} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle\alpha| \tag{IV-4}$$

- Nous verrons plus loin que, dans de très nombreux cas, on peut prendre pour A des développements ne faisant intervenir que des projecteurs $|\alpha\rangle \langle\alpha|$ (et non des opérateurs de la forme $|\alpha\rangle \langle\beta|$ avec $\beta \neq \alpha$).

En particulier, pour l'opérateur densité ρ , on peut très souvent écrire :

$$\boxed{\rho = \int d^2\alpha P(\alpha) |\alpha\rangle \langle\alpha|} \tag{IV-5}$$

(IV-5) définit la représentation $P(\alpha)$ de ρ . Nous indiquerons plus loin des manières de calculer $P(\alpha)$ lorsque cette quantité existe.

② Propriétés de $P(\alpha)$ - Ressemblances avec une densité de probabilité.

- ρ est hermitique ($\rho = \rho^\dagger$), de même que $|\alpha\rangle \langle\alpha|$. Donc $P(\alpha)$ réel (IV-6)

- ρ est normé : $\text{Tr} \rho = 1$. Donc :

$$\int d^2\alpha P(\alpha) \text{Tr} |\alpha\rangle \langle\alpha| = \int d^2\alpha P(\alpha) \langle\alpha|\alpha\rangle = \int d^2\alpha P(\alpha) = 1 \tag{IV-7}$$

On a utilisé pour démontrer IV-7, le théorème suivant très utile :

$$\text{Tr} A |\varphi\rangle \langle\psi| = \langle\psi| A |\varphi\rangle \tag{IV-8}$$

En effet :

$$\text{Tr} A |\varphi\rangle \langle\psi| = \sum_n \langle u_n | A |\varphi\rangle \langle\psi | u_n\rangle = \sum_n \langle\psi | u_n\rangle \langle u_n | A |\varphi\rangle = \langle\psi | A |\varphi\rangle$$

- Valeur moyenne d'une fonction de a et a^\dagger mise sous forme normale, c-à-d où tous les a sont à droite des a^\dagger :

$$\langle (a^\dagger)^l a^m \rangle = \text{Tr} \rho a^{\dagger l} a^m = \int d^2\alpha P(\alpha) \text{Tr} a^{\dagger l} a^m |\alpha\rangle \langle\alpha|$$

En utilisant (IV-8), on obtient :

$$\langle a^l a^m \rangle = \int d^2\alpha P(\alpha) \underbrace{\langle \alpha | a^l a^m | \alpha \rangle}_{\alpha^* l \alpha^m} = \int d^2\alpha P(\alpha) \alpha^* l \alpha^m \quad (IV-9)$$

La réalité de $P(\alpha)$, sa normalisation à 1 (cf IV-7), le fait que le calcul de $\langle a^l a^m \rangle$ se ramène à l'intégrale sur α du produit de $\alpha^* l \alpha^m$ par $P(\alpha)$, font que $P(\alpha)$ ressemble à une densité de probabilité de la variable complexe α .

③ $P(\alpha)$ n'est pas une densité de probabilité, mais plutôt une densité de "quasiprobabilité".

- $P(\alpha)$ ne peut être interprété comme une densité de probabilité pour que le système soit dans l'état cohérent $|\alpha\rangle$.
En effet, les états $|\alpha\rangle$ ne sont pas \perp . Donc, dans IV-5, on ne somme pas sur des probabilités exclusives (le fait d'être dans l'état $|\alpha\rangle$ n'exclut pas d'être dans l'état $|\beta\rangle$ avec $\beta \neq \alpha$).
- α est la valeur propre d'un opérateur non hermitique a dont les parties réelle et imaginaire (qui ne sont autres que X et P) ne commutent pas. Il est impossible de mesurer simultanément ces parties réelle et imaginaire, ou encore le module et l'argument de α . La densité de probabilité de la variable α n'est donc pas accessible à la mesure, et par suite n'a pas de sens.
- On peut trouver des ρ pour lesquels $P(\alpha)$ prend dans certaines régions du plan complexe des valeurs négatives, ce qui est exclu pour une densité de probabilité.
On peut encore dire qu'on ne peut considérer ρ , défini par IV-5, comme un mélange statistique d'états $|\alpha\rangle$ avec des "poids" $P(\alpha)$.

En résumé, $P(\alpha)$ ressemble beaucoup à une densité de probabilité mais n'en est pas réellement une. C'est une densité de "quasiprobabilité" (d.q-p), qui tend vers une vraie densité de probabilité à la limite classique ($|\alpha| \gg 1$).

L'intérêt de $P(\alpha)$ est de conduire à des formules simples comme (IV-9). Nous verrons également plus tard son intérêt pour l'étude de l'évolution de ρ . A l'équation "pilote" qui donne $\frac{d}{dt} \rho$ correspond très souvent une équation aux dérivées partielles pour $P(\alpha)$ qui a la structure d'une "équation de Fokker-Planck", bien connue en mécanique statistique classique.

④ Une première manière de calculer $P(\alpha)$ connaissant ρ .

Supposons ρ mis sous forme antirnormale, c-à-d sous forme d'une fonction de a et a^+ où tous les a^+ sont à droite des a .

$$\rho = \sum_{k,l} f_{kl} a^k a^{+l} \quad (IV-10)$$

Dans IV-10, introduisons entre a^k et a^{+l} , l'opérateur \mathbb{I} donné par IV-4 :

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{k,l} f_{kl} \frac{1}{N} \int d^2\alpha a^k |\alpha\rangle \langle \alpha| a^{+l} \\ &= \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| \left(\frac{1}{N} \sum_{k,l} f_{kl} \alpha^k \alpha^{*l} \right) \end{aligned} \quad (IV-11)$$

On en déduit immédiatement

$$P(\alpha) = \frac{1}{n} \sum_{k,l} f_{kl} \alpha^k \alpha^{*l} \quad (IV-12)$$

Au facteur $\frac{1}{n}$ près, $P(\alpha)$ s'obtient donc en remplaçant dans la forme anti-normale de ρ , a par α et a^\dagger par α^*

H - Autres exemples de densités de quasi-probabilité.

① Rappels sur la fonction caractéristique associée à une variable aléatoire classique.

- x, p : variables aléatoires classiques
 $f(\xi, \eta) d\xi d\eta$: probabilité de trouver x entre $\xi, \xi+d\xi$ et p entre η et $\eta+d\eta$.
- Fonction caractéristique : T.F. de la densité de probabilité $f(\xi, \eta)$
 $C(u, v) = \int f(\xi, \eta) e^{-i(u\xi + v\eta)} d\xi d\eta = \overline{e^{-i(ux + vp)}} \quad (IV-13)$
 (— : valeur moyenne classique, $\langle \rangle$: valeur moyenne quantique)
- Intérêt pour le calcul des "moments".

$$\frac{\partial^{k+l}}{\partial(-iu)^k \partial(-iv)^l} C(u, v) \Big|_{u=v=0} = \int \xi^k \eta^l f(\xi, \eta) d\xi d\eta = \overline{x^k p^l} \quad (IV-14)$$

② Introduction pour un mode du champ électromagnétique quantifié de 3 fonctions ressemblant à des fonctions caractéristiques.

- ρ étant l'opérateur densité, λ une constante complexe, posons :

$$C_S(\lambda) = \text{Tr} \rho e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a} \quad (IV-15)$$

Comme $a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iP)$ et $a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iP)$, il vient si l'on pose $\lambda = \frac{v - iu}{\sqrt{2}}$ avec v et u réels :

$$C_S(\lambda) = \text{Tr} \rho e^{-i(uX + vP)} = \langle e^{-i(uX + vP)} \rangle \quad (IV-16)$$

Ressemblance avec (IV-13).

- D'après la formule de Glauber (cf III-25), on a :

$$e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a} = e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda^* a} e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} = e^{-\lambda^* a} e^{\lambda a^\dagger} e^{\frac{1}{2}|\lambda|^2} \quad (IV-17)$$

Introduisons maintenant 2 autres fonctions de λ qui sont par définition :

$$C_N(\lambda) = \text{Tr} \rho e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda^* a} \quad (IV-18)$$

$$C_A(\lambda) = \text{Tr} \rho e^{-\lambda^* a} e^{\lambda a^\dagger} \quad (IV-19)$$

D'après (IV-17), on a :

$$C_S(\lambda) = e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} C_N(\lambda) = e^{\frac{1}{2}|\lambda|^2} C_A(\lambda) \quad (IV-20)$$

- Calcul des moments de fonctions de a et a^\dagger à partir de C_S, C_N, C_A .

Évaluons les dérivées partielles de C_N, C_A, C_S par rapport à λ et λ^* en $\lambda = \lambda^* = 0$. Par exemple, prenons 1 fois la dérivée par rapport à λ , et fois la dérivée par rapport à $-\lambda^*$.

$$\frac{\partial^3}{\partial \lambda \partial (-\lambda^*)^2} C_N(\lambda) = \text{Tr } \rho a^+ a^2 = \langle a^+ a^2 \rangle \quad (IV-21)$$

$$\frac{\partial^3}{\partial \lambda \partial (-\lambda^*)^2} C_A(\lambda) = \text{Tr } \rho a^2 a^+ = \langle a^2 a^+ \rangle \quad (IV-22)$$

$$\frac{\partial^3}{\partial \lambda \partial (-\lambda^*)^2} C_S(\lambda) = \text{Tr } \rho \frac{a^+ a^2 + a a^+ a + a^2 a^+}{3} = \frac{1}{3} \langle a^+ a^2 + a a^+ a + a^2 a^+ \rangle \quad (IV-23)$$

Pour établir (IV-23), on développe dans (IV-15) $e^{(\lambda a^+ - \lambda^* a)}$ en puissances de $\lambda a^+ - \lambda^* a$, et on recherche le coefficient de $\lambda(-\lambda^*)^2$.

On voit que, suivant que l'on prend C_N , C_A , ou C_S , on obtient le moment d'une expression de a et a^+ qui est mise sous forme, normale, antinormale ou symétrique, d'où l'origine des indices N, A, S .

③ Transformées de Fourier de C_N, C_A, C_S

a - Transformée de Fourier de $C_N(\lambda)$.

- Supposons que la représentation $P(\alpha)$ de ρ existe. En portant (IV-5) dans (IV-18), on obtient:

$$C_N(\lambda) = \int d^2\alpha P(\alpha) \text{Tr } e^{\lambda a^+} e^{-\lambda^* a} |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (IV-24)$$

c.-à-d. d'après IV-8

$$C_N(\lambda) = \int d^2\alpha P(\alpha) \langle \alpha | e^{\lambda a^+} e^{-\lambda^* a} | \alpha \rangle = \int d^2\alpha P(\alpha) e^{\lambda \alpha^* - \lambda^* \alpha} \quad (IV-25)$$

Si l'on pose $\alpha = \frac{x+iy}{\sqrt{2}}$, $\lambda = \frac{u-iv}{\sqrt{2}}$, il vient

$$C_N(u, v) = \frac{1}{2} \int dx dy P(x, y) e^{-i(u x + v y)} \quad (IV-26)$$

$C_N(\lambda)$ est donc la T.F. de $P(\alpha)$.

- En inversant (IV-26) si c'est possible, on obtient :

$$P(\alpha) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int du dv C_N(u, v) e^{i(u x + v y)} = \frac{1}{\pi^2} \int d^2\lambda C_N(\lambda) e^{\lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*} \quad (IV-27)$$

- Discussion sur l'existence de $P(\alpha)$

$C_S(\lambda)$ étant, d'après (IV-15), la valeur moyenne d'un opérateur unitaire, on a : $|C_S(\lambda)| \leq 1$ et donc, d'après (IV-20), $|C_N(\lambda)| \leq e^{+\frac{1}{2}|\lambda|^2}$.

Cette borne de $|C_N(\lambda)|$ n'est pas très restrictive et on peut trouver des ρ pour lesquels $|C_N(\lambda)|$ croît suffisamment vite avec $|\lambda|$ pour que la T.F. de $C_N(\lambda)$ n'existe pas (au sens des distributions tempérées).

Donc, $P(\alpha)$ n'existe pas toujours. Klauder et Sudarshan ont réussi à définir $P(\alpha)$ dans tous les cas, en introduisant des distributions plus générales que les distributions tempérées. Mais ces objets sont très singuliers. La représentation $P(\alpha)$ n'est intéressante que si $P(\alpha)$ n'est pas trop singulière. Autrement, il vaut mieux revenir à IV-2.

En conclusion, quand $P(\alpha)$ existe, c'est la T.F. de $C_N(\lambda)$.

b - Transformée de Fourier de $C_A(\lambda)$.

- Dans la définition (IV-19) de $C_A(\lambda)$ introduisons \mathbb{I} (formule IV-4) entre $e^{-\lambda^* a}$ et $e^{\lambda a^+}$:

$$C_A(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha \text{Tr } \rho e^{-\lambda^* a} |\alpha\rangle \langle \alpha| e^{\lambda a^+} = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha e^{-\lambda^* \alpha + \lambda \alpha^*} \text{Tr } \rho |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (IV-28)$$

c.-à-d. encore, d'après (IV-8)

$$C_A(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle e^{\lambda \alpha^* - \lambda^* \alpha} \quad (IV-29)$$

$C_A(\lambda)$ est donc (au facteur $\frac{1}{\pi}$ près) la T.F. de $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$.

- Il est toujours possible d'inverser (IV-29) car d'après (IV-20), $|C_A(\lambda)| \leq e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2}$

On a :
$$\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\lambda C_A(\lambda) e^{\lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*} \quad (IV-30)$$

c) Transformée de Fourier de $C_S(\lambda)$.

Elle existe toujours car, comme nous l'avons dit en a, $|C_S(\lambda)| \leq 1$.
On obtient en fait la "fonction de distribution de Wigner" introduite par Wigner en 1932 : $W(\alpha) = W(x, p)$

$$W(\alpha) = W(x, p) = \frac{1}{\pi} \int d^2\lambda C_S(\lambda) e^{\lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*} = \frac{1}{2\pi} \int du dv C_S(u, v) e^{i(ux + vp)} \quad (IV-31)$$

On peut inversement écrire

$$C_S(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha W(\alpha) e^{\lambda \alpha^* - \lambda^* \alpha} \quad (IV-32)$$

ρ	\nearrow	$\text{Tr } \rho e^{\lambda a^+ - \lambda^* a} = C_S(\lambda)$	$\xrightarrow{\text{T.F.}}$	$W(x, p)$	Fonction de Wigner.
	\rightarrow	$\text{Tr } \rho e^{-\lambda^* a} e^{\lambda a^+} = C_A(\lambda)$	$\xrightarrow{\text{TF}}$	$\langle \alpha \rho \alpha \rangle$	Elément diagonal de ρ dans la base $\{ \alpha \rangle \}$.
	\searrow	$\text{Tr } \rho e^{\lambda a^+} e^{-\lambda^* a} = C_N(\lambda)$	$\xrightarrow{\text{TF}}$	$P(\alpha)$	Représentation $P(\alpha)$ de ρ .

Tableau récapitulatif. (IV-33)

$C_S(\lambda)$, $C_A(\lambda)$ et $C_N(\lambda)$ ne sont pas des vraies fonctions caractéristiques car x et p (ou a et a^+) ne commutent pas. Leurs transformées de Fourier $W(\alpha)$, $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$, $P(\alpha)$ ne sont pas des vraies densités de probabilité mais des d.q-p.

④ Intérêt de $W(\alpha)$, $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$, $P(\alpha)$

Partons des relations (IV-25), (IV-29) et (IV-32). Comme α et α^* sont des nombres,

$$\frac{\partial^3}{\partial \lambda \partial (\lambda^*)^2} C_N(\lambda) = \int d^2\alpha \alpha^* \alpha^2 P(\alpha) \quad (IV-34)$$

$$\frac{\partial^3}{\partial \lambda \partial (-\lambda^*)^2} C_A(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha \alpha^* \alpha^2 \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle \quad (IV-35)$$

$$\frac{\partial^3}{\partial \lambda \partial (-\lambda^*)^2} C_S(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha \alpha^* \alpha^2 W_S(\alpha) \quad (IV-36)$$

En utilisant par ailleurs (IV-21), (IV-22) et (IV-23), on voit que :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle a^+ a^2 \rangle &= \int d^2\alpha \alpha^* \alpha^2 P(\alpha) & (IV-37) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \langle a^2 a^+ \rangle &= \int d^2\alpha \alpha^* \alpha^2 \frac{1}{\pi} \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle & (IV-38) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{3} \langle a^2 a^+ + a a^+ a + a^+ a^2 \rangle &= \int d^2\alpha \alpha^* \alpha^2 \frac{1}{\pi} W(\alpha) & (IV-39) \end{aligned} \right.$$

On voit ainsi que, pour calculer des moments de fonctions de a et a^+ mises sous forme normale, antinormale ou symétrique, on peut oublier le caractère opératoire de a et a^+ et calculer les moments correspondants de α et α^* en utilisant respectivement les d.q-p $P(\alpha)$, $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle / \pi$ et $W(\alpha) / \pi$.

$P(\alpha)$ est adapté à tous les problèmes où l'on utilise par exemple des photodétecteurs pour étudier le rayonnement. De tels instruments commencent en effet par absorber des photons et mesurent donc des opérateurs mis sous forme normale.

Si l'on utilise des détecteurs basés sur l'émission induite (sensibles donc à des opérateurs mis sous forme antinormale), il vaudrait mieux utiliser $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$.

Dans des problèmes de M.P. où l'on s'intéresse à des observables symétrisées en a et a^\dagger ou en x et p , c'est la fonction de Wigner $W(\alpha, p)$ qui est la mieux adaptée.

Remarque :

De $\frac{\partial^{(0)}}{\partial \lambda^0 \partial (\lambda^*)^0} C_{N, A, S}(\lambda) = \text{Tr } \rho = 1$, on déduit :

$$\int d^2\alpha P(\alpha) = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha W(\alpha) = 1 \quad (IV-40)$$

qui est la relation de normalisation des 3 d.q-p.

⑤ Relations entre $P(\alpha)$, $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$ et $W(\alpha)$

- Partons de (IV-20). On en déduit par exemple

$$C_A(\lambda) = C_N(\lambda) e^{-|\lambda|^2} \quad (IV-41)$$

La T.F. transforme le produit ordinaire en produit de convolution de sorte que l'on a :

$$\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \int d^2\beta P(\beta) e^{-|\alpha-\beta|^2} \quad (IV-42)$$

ce que l'on peut d'ailleurs obtenir directement en remplaçant dans $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$ ρ par $\int d^2\beta P(\beta) |\beta\rangle\langle\beta|$ (cf IV-5).

$$\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \int d^2\beta P(\beta) \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle = \int d^2\beta P(\beta) e^{-|\alpha-\beta|^2}$$

- On montrerait de même que :

$$W(\alpha) = \frac{2}{\pi} \int d^2\beta P(\beta) e^{-2|\alpha-\beta|^2} \quad (IV-43)$$

- Le même état quantique est décrit par des fonctions de $+z$ en z régulières quand on passe de la d.q-p $P(\alpha)$ à $W(\alpha)$ puis à $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$

Ainsi à l'état cohérent $|\beta\rangle$ correspondent les 3 d.q-p.

$$P(\alpha) = \delta^2(\beta-\alpha)$$

$$W(\alpha) = \frac{2}{\pi} e^{-2|\beta-\alpha|^2}$$

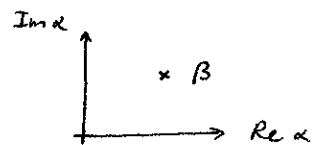
$$\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = e^{-|\beta-\alpha|^2}$$

⑥ Calcul de la d.q-p. correspondant à quelques états du champ.

a) Etat cohérent $|\beta\rangle$

$$P(\alpha) = \delta^{(2)}(\beta-\alpha) \quad (IV-44)$$

Fonction δ dans le plan complexe



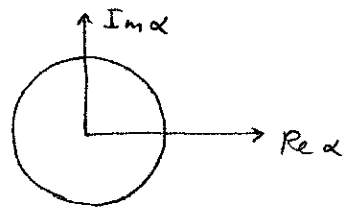
b) Mélange statistique d'états cohérents correspondant à une même amplitude r_0 et à une phase équirépartie entre 0 et 2π .

$$\alpha = r_0 e^{i\theta}$$

$$\rho = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta |r_0 e^{i\theta}\rangle \langle r_0 e^{i\theta}| = \frac{1}{2\pi r_0} \int r dr d\theta |\alpha\rangle \langle \alpha| \delta(|\alpha| - r_0) \quad (IV-45)$$

On en déduit

$$P(\alpha) = \frac{1}{2\pi r_0} \delta(|\alpha| - r_0) \quad (IV-45)$$



Fonction δ sur un cercle de rayon r_0 .

c) Rayonnement thermique caractérisé par $\langle N \rangle$.

- Commençons par calculer $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$. Comme, d'après (II-27)

$$\rho = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^n}{(1 + \langle N \rangle)^{n+1}} |n\rangle \langle n| \quad (IV-46)$$

on a :

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^n}{(1 + \langle N \rangle)^{n+1}} \underbrace{\langle \alpha | n \rangle \langle n | \alpha \rangle}_{= e^{-|\alpha|^2} \frac{(|\alpha|^2)^n}{n!}} = \frac{1}{1 + \langle N \rangle} e^{-|\alpha|^2} e^{\frac{\langle N \rangle |\alpha|^2}{1 + \langle N \rangle}} \\ &= \frac{1}{1 + \langle N \rangle} e^{-\frac{|\alpha|^2}{1 + \langle N \rangle}} \quad (IV-47) \end{aligned}$$

- On en déduit, en prenant la T.F. de (IV-47) que

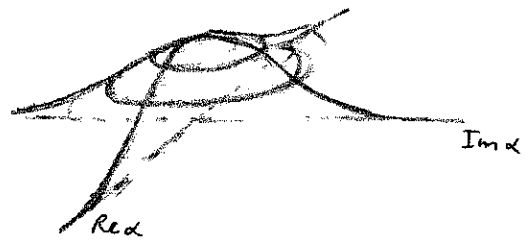
$$C_A(\lambda) = e^{-(1 + \langle N \rangle) |\lambda|^2} \quad (IV-48)$$

- Il s'ensuit d'après (IV-20) que

$$C_N(\lambda) = e^{|\lambda|^2} C_A(\lambda) = e^{-\langle N \rangle |\lambda|^2} \quad (IV-49)$$

- En prenant la T.F. de (IV-49), on obtient finalement

$$P(\alpha) = \frac{1}{\pi \langle N \rangle} e^{-|\alpha|^2 / \langle N \rangle} \quad (IV-50)$$



On obtient une gaussienne centrée à l'origine et de largeur $\sqrt{\langle N \rangle}$

A - Expression de l'hamiltonien d'interaction.

- Dans l'expression (I-22) de l'hamiltonien total du système charges + champs,

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left[\vec{P}_{\alpha} - e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) \right]^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha > \beta} \frac{e_{\alpha} e_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \sum_i \hbar \omega_i \left(a_i^{\dagger} a_i + \frac{1}{2} \right) \quad (V-1)$$

regroupons les termes qui dépendent des seules variables atomiques, des seules variables de rayonnement, des 2 types de variables à la fois. On obtient :

$$H = \underbrace{H_A + H_R}_{H_0} + H_I \quad (V-2)$$

$$H_A = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \vec{P}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha > \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_{\alpha} e_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (V-3)$$

$$H_R = \sum_i \hbar \omega_i \left(a_i^{\dagger} a_i + \frac{1}{2} \right) \quad (V-4)$$

$$H_I = - \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \left(\vec{P}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) + \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) \cdot \vec{P}_{\alpha} \right)}_{H_{I1}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \vec{A}^2(\vec{R}_{\alpha})}_{H_{I2}} \quad (V-5)$$

Lorsqu'on prend le développement en onde plane progressive, H_{I1} et H_{I2} s'écrivent :

$$H_{I1} = - \sum_{\alpha} \sum_{i, \lambda} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \left[a_i \left(\vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{P}_{\alpha} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} + e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} \vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{P}_{\alpha} \right) + c. h. \right] \quad (V-6)$$

$$H_{I2} = \sum_{\alpha} \sum_{\substack{i, j \\ \lambda, \lambda'}} \frac{e_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega_i \omega_j}} \left[a_i a_j e^{i(\vec{k}_i + \vec{k}_j) \cdot \vec{R}_{\alpha}} \vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{e}_{\lambda'} + a_i^{\dagger} a_j^{\dagger} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_j) \cdot \vec{R}_{\alpha}} \vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{e}_{\lambda'}^* + c. h. \right] \quad (V-7)$$

Comme $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, on peut dans H_{I1} faire commuter \vec{P}_{α} et $\vec{A}(\vec{R}_{\alpha})$ et écrire $2 \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) \cdot \vec{P}_{\alpha}$ au lieu de $\vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) \cdot \vec{P}_{\alpha} + \vec{P}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha})$.

H_{I1} , linéaire en a_i et a_i^{\dagger} décrit des processus à 1 photon : absorptions (a_i) ou émissions (a_i^{\dagger})

H_{I2} contient des termes en $a_i a_j$ (absorption de 2 photons), $a_i^{\dagger} a_j^{\dagger}$ (émission de 2 photons), $a_j^{\dagger} a_i$ (diffusion d'un photon du mode i au mode j).

H_I est l'hamiltonien d'interaction car il contient à la fois a_i , a_i^{\dagger} , \vec{R}_{α} , \vec{P}_{α} .

- Cas de particules ayant un spin.

Si une particule α a un spin \vec{S}_{α} et un moment magnétique de spin $\vec{M}_{\alpha} = g_{\alpha} \mu_B \vec{S}_{\alpha} / \hbar$ (g_{α} facteur g , μ_B magnéton de Bohr), on peut montrer qu'il faut ajouter à H_{I1} :

$$H'_{I1} = - \sum_{\alpha} \vec{M}_{\alpha} \cdot \vec{B}(\vec{R}_{\alpha}) \quad (V-8)$$

où $\vec{B}(\vec{R}_{\alpha})$ est l'opérateur champ magnétique pris au point \vec{R}_{α} où se trouve la particule α . En utilisant (I-19), on obtient :

$$H'_{I1} = - \sum_{\alpha} \sum_{i, \lambda} \frac{i g_{\alpha} \mu_B}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \left[a_i (\vec{k}_i \times \vec{e}_{\lambda}) \cdot \vec{S}_{\alpha} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} + c. h. \right] \quad (V-9)$$

Etude d'un cas simple : système de 2 particules de charges opposées à l'approximation dipolaire électrique

- Transformation de H_A

• Masse totale M_G $M_G = m_1 + m_2$ (V-10)

• Masse réduite m $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ (V-11)

• Variables \vec{R}_G et \vec{P}_G du centre de masse $\left\{ \begin{aligned} \vec{R}_G &= \frac{m_1 \vec{R}_1 + m_2 \vec{R}_2}{m_1 + m_2} \\ \vec{P}_G &= \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \end{aligned} \right.$ (V-12)

• Variables \vec{R} et \vec{P} de la "particule relative" $\left\{ \begin{aligned} \vec{R} &= \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \\ \vec{P} &= \frac{m_2}{m_1} \vec{P}_1 - \vec{P}_2 \end{aligned} \right.$ (V-13)

(V-14) $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$

(V-15) $\frac{\vec{P}}{m} = \frac{\vec{P}_1}{m_1} - \frac{\vec{P}_2}{m_2}$

Un calcul bien connu donne :

$$H_A = \underbrace{\frac{\vec{P}_G^2}{2M_G}}_{\text{Energie du centre de masse (degrés de liberté externes)}} + \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}}_{\text{Energie dans le système du centre de masse (degrés de liberté internes)}} \quad (V-16)$$

- Transformation de H_I

Comme $\vec{R}_{i\alpha}$ ($\alpha=1,2$) commute avec \vec{R}_G , on peut écrire :

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{i\alpha}} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_G} e^{i\vec{k}_i \cdot (\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_G)} \quad (V-17)$$

Si on la considère l'interaction d'un atome avec des photons optiques ou hertziens, on a :

$$\vec{k}_i \cdot (\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_G) \ll 1 \quad (V-18)$$

car $\frac{1}{k_i} = \text{longueur d'onde du ray} \gg |\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_G| \sim \text{dimensions atomique}$

On peut donc dans ce cas écrire (approximation dipolaire électrique) :

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{i\alpha}} \simeq e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_G} \text{ ou encore } \vec{A}(\vec{R}_{i\alpha}) \simeq \vec{A}(\vec{R}_G) \quad (V-19)$$

Comme par ailleurs $e_1 = -e_2 = e$ (V-20)

on voit que (q V-15) : $\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{m_{\alpha}} \vec{P}_{\alpha} = e \left(\frac{\vec{P}_1}{m_1} - \frac{\vec{P}_2}{m_2} \right) = \frac{e}{m} \vec{P}$ (V-21)

Finalement, on a pour H_{I1} , H_{I2} , H_{I1}'

$$H_{I1} \simeq -\frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}_G) = -\frac{e}{m} \sum_{i,\lambda} \left[a_i (\vec{e}_{i,\lambda} \cdot \vec{P}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_G} + a_i^{\dagger} (\vec{e}_{i,\lambda}^* \cdot \vec{P}) e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_G} \right] \quad (V-22)$$

$$H_{I2} \simeq \frac{e^2}{2m} (\vec{A}(\vec{R}_G))^2 \quad (V-23)$$

$$H_{I1}' \simeq -\vec{M} \cdot \vec{B}(\vec{R}_G) \quad \text{avec } \vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 \quad (V-24)$$

Ordres de grandeur relatifs de H_{I1} , H_{I2} , H_{I1}'

$$-\frac{H_{I2}}{H_{I1}} \sim \frac{\frac{e^2 A^2}{m}}{\frac{e A P}{m}} \sim \frac{e A P}{m} \sim \frac{H_{I1}}{H_A} \quad (V-25)$$

Si $H_{I1} \ll H_A$ (faible intensités de rayonnement, ou encore intensité du champ de rayonnement \ll champ intraatomique, par exemple le champ coulombien du noyau), on a d'après V-25 $H_{I2} \ll H_{I1}$.

Il ne faut pas oublier cependant que si l'on étudie un processus à 2 photons (par exemple, diffusion Rayleigh ou Raman), H_{I1} n'intervient qu'au 2^o ordre de perturbation (H_{I1} est linéaire en a_i et a_i^\dagger) alors que H_{I2} lui est quadratique en a_i et a_i^\dagger intervient dès le 1^{er} ordre. Les contributions de H_{I1} (de l'ordre de $\frac{(H_{I1})^2}{H_A}$) et de H_{I2} (de l'ordre de H_{I2}) sont alors d'après (V-25) comparables.

$$- H_{I1}' \simeq \vec{M} \cdot \vec{B} \simeq \frac{e\hbar}{m} \vec{B} \quad (V-26)$$

$$\text{or } \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \Rightarrow B \sim k A \sim \frac{A}{\lambda_R} \quad (V-27)$$

$$\text{Donc } \frac{H_{I1}'}{H_{I1}} \sim \frac{\frac{e\hbar A}{m \lambda_R}}{\frac{e A p}{m}} \sim \frac{\hbar/p}{\lambda_R} = \frac{\lambda_A}{\lambda_R} \ll 1 \quad (V-28)$$

car λ_A (longueur d'onde de De Broglie) \ll λ_R (longueur d'onde des électrons atomiques du rayonnement)

Il n'est donc pas cohérent de garder H_{I1}' si l'on se contente de faire l'approximation dipolaire électrique sur H_{I1} .

B. Conservation de l'impulsion globale.

- L'impulsion globale du système charges + champ

$$\vec{P} = \sum_{\beta} \vec{P}_{\beta} + \sum_j \hbar \vec{k}_j a_j^\dagger a_j \quad (V-29)$$

commute avec $H_I = H_{I1} + H_{I2} + H_{I1}'$. En fait, \vec{P} commute séparément avec H_{I1} , H_{I2} , H_{I1}' . Montrons le pour H_{I1} par exemple. Pour cela, il suffit d'utiliser :

$$[\vec{P}_{\beta}, F(\vec{R}_{\alpha})] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial \vec{R}_{\beta}} \quad (V-30)$$

$$[a_j^\dagger a_j, a_i] = -\delta_{ij} a_i \quad [a_j^\dagger a_j, a_i^\dagger] = \delta_{ij} a_i^\dagger \quad (V-31)$$

De (V-6) et (V-31), on tire en effet :

$$\left[\sum_j \hbar \vec{k}_j a_j^\dagger a_j, H_{I1} \right] = - \sum_{\alpha} \sum_{i\lambda} \frac{e_{\alpha}}{m_{\alpha}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_{\alpha} L^3}} \left[-\hbar \vec{k}_i a_i (\vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{P}_{\alpha}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} + \hbar \vec{k}_i a_i^\dagger (\vec{e}_{\lambda}^* \cdot \vec{P}_{\alpha}) e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} \right] \quad (V-32)$$

Par ailleurs, de (V-6) et (V-30), on déduit :

$$\left[\sum_{\beta} \vec{P}_{\beta}, H_{I1} \right] = - \sum_{\alpha} \sum_{i\lambda} \frac{e_{\alpha}}{m_{\alpha}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_{\alpha} L^3}} \left[a_i (-i\hbar) (i\vec{k}_i) (\vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{P}_{\alpha}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} + a_i^\dagger (-i\hbar) (-i\vec{k}_i) (\vec{e}_{\lambda}^* \cdot \vec{P}_{\alpha}) e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} \right] \quad (V-33)$$

On voit aisément que (V-32) et (V-33) sont opposés, ce qui montre bien que \vec{P} et H_{I1} commutent.

- Par ailleurs, H_0 commute aussi avec \vec{P} . (Ceci est évident pour H_R ; pour H_A , il suffit de remarquer que l'énergie d'interaction électrostatique entre les charges est invariante par translation globale de l'ensemble des charges). On peut donc connaître des états propres de H_0 qui sont aussi états propres de \vec{P} .

Le fait que $[H_I, \vec{P}] = 0$ entraîne la propriété importante suivante.

H_I n'a pas d'élément de matrice entre 2 états propres de H_0 correspondant à des impulsions globales différentes.

- Exemple

$$| \hbar \vec{k}_e, \varphi_e ; 0 \rangle \begin{cases} \text{Atome dans l'état interne } |\varphi_e\rangle \\ \text{Impulsion du centre de masse } \hbar \vec{k}_e \\ 0 \text{ photon} \end{cases} \quad (V-34)$$

$$| \hbar \vec{k}_f, \varphi_f ; \vec{k}, \lambda \rangle \begin{cases} \text{Atome dans l'état interne } |\varphi_f\rangle \\ \text{Impulsion du centre de masse } \hbar \vec{k}_f \\ 1 \text{ photon d'impulsion } \hbar \vec{k} \text{ et de polarisation } \vec{e}_\lambda \end{cases} \quad (V-35)$$

(V-34) et (V-35) sont 2 états propres communs à H_0 et \vec{P} . H_I ne peut les relier que si :

$$\hbar \vec{k}_e = \hbar \vec{k}_f + \hbar \vec{k} \quad (V-36)$$

Remarques

(i) On peut aussi montrer que H_I commute avec le moment cinétique total du système global charges + champs.

La façon la plus simple de mener le calcul consiste à utiliser le développement en ondes multipolaires étudié l'an dernier et les opérateurs $a_{\vec{k}T\mu}^+$ et $a_{\vec{k}T\mu}$ de destruction et de création d'un photon multipolaire.

(ii) Les expressions approchées de H_{I1} , H_{I2} et H'_{I1} établies en V-22, V-23 et V-24 pour un système de 2 particule de charges opposées à l'approximation dipolaire électrique commencent elle aussi avec \vec{P} . Pour le voir il suffit d'utiliser le fait que

$$[\vec{P}_1 + \vec{P}_2, \vec{A}(\vec{R}_G)] = [\vec{P}_G, \vec{A}(\vec{R}_G)] = -i\hbar \frac{\partial \vec{A}(\vec{R}_G)}{\partial \vec{R}_G} \quad (V-37)$$

Le calcul se poursuit alors de manière très analogue à celui qui conduit à (V-32) et (V-33).

(iii) Si l'on part à un certain instant d'un état propre de H_0 et qu'on attend suffisamment longtemps, on ne peut sous l'effet de H_I en aboutir qu'à d'autres états propres de H_0 de même énergie (conservation de l'énergie globale lors d'un processus réel).

Par exemple, lors de l'émission réelle d'un photon par un atome, on a, en utilisant des notations \equiv à celles de V-34 et V-35, et en désignant par E_e et E_f les énergies internes de l'état $|\varphi_e\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$, par M la masse totale de l'atome.

$$\frac{\hbar^2 k_e^2}{2M} + E_e = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2M} + E_f + \hbar c k \quad (V-38)$$

La résolution simultanée des équations (V-36) et (V-38) est très connue. Elle montre que l'énergie $\hbar \nu = \hbar c k$ du photon émis diffère de l'énergie $E_e - E_f$ de la transition atomique par un terme dépendant de la vitesse atomique (effet Doppler) et par un autre terme indépendant de cette vitesse (effet de recul).

C - Autres expressions équivalentes de H_{I1} et H_{I1}' .

- Supposons pour simplifier le noyau infiniment lourd et placé à l'origine des coordonnées. On est alors ramené à l'étude d'un ensemble d'électrons plongés dans un potentiel central.

- Soit $\{|\varphi_b\rangle\}$ une base orthonormée de l'espace des états atomiques. En mettant 2 fois la relation de fermeture à droite et à gauche de H_{I1} , on obtient à partir de (V-5) :

$$H_{I1} = - \sum_{\alpha} \sum_{bc} |\varphi_b\rangle \langle \varphi_b| \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \left(\vec{P}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) + \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) \cdot \vec{P}_{\alpha} \right) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (V-39)$$

On peut toujours dans l'élément de matrice qui figure dans (V-39) remplacer \vec{R}_{α} par \vec{r} , à condition de multiplier par $\delta(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha})$ et d'intégrer sur \vec{r} . Il vient ainsi :

$$H_{I1} = - \sum_b \sum_c |\varphi_b\rangle \langle \varphi_c| \int d^3r \vec{J}_{bc}^{cond}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (V-40)$$

avec
$$\vec{J}_{bc}^{cond}(\vec{r}) = e \langle \varphi_b | \sum_{\alpha} \left(\frac{\vec{P}_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) + \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) \frac{\vec{P}_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \right) | \varphi_c \rangle \quad (V-41)$$

On reconnaît dans l'élément de matrice de (V-41) l'expression de l'opérateur courant de probabilité au point \vec{r} de l'ensemble des électrons. Comme le tout est multiplié par la charge e de l'électron, on voit que $\vec{J}_{bc}^{cond}(\vec{r})$ est un courant de conduction électronique associé à la transition $b \leftrightarrow c$: élément de matrice entre $|\varphi_c\rangle$ et $\langle \varphi_b|$ de l'opérateur courant électronique au point \vec{r} .

Notons bien que dans (V-40) l'opérateur atomique est $|\varphi_b\rangle \langle \varphi_c|$. Les 3 composantes du vecteur $\vec{J}_{bc}^{cond}(\vec{r})$ sont des nombres et non des opérateurs (les 3 composantes de $\vec{A}(\vec{r})$ sont des opérateurs en ce qui concerne le rayonnement, des nombres en ce qui concerne les atomes)

- On peut de même mettre H_{I1}' sous la forme

$$H_{I1}' = - \sum_{\alpha} \sum_{bc} |\varphi_b\rangle \langle \varphi_b| g_{\alpha} \mu_B \vec{S}_{\alpha} \cdot \vec{B}(\vec{R}_{\alpha}) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (V-42)$$

La même transformation que plus haut donne :

$$H_{I1}' = - \sum_b \sum_c |\varphi_b\rangle \langle \varphi_c| \int d^3r \vec{M}_{bc}(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) \quad (V-43)$$

où
$$\vec{M}_{bc}(\vec{r}) = \langle \varphi_b | \sum_{\alpha} g_{\alpha} \mu_B \vec{S}_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) | \varphi_c \rangle \quad (V-44)$$

est un vecteur magnétisation de spin au point \vec{r}

Transformons l'intégrale sur \vec{r} de (V-43)

$$\int d^3r \vec{M}_{bc}(\vec{r}) \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \int d^3r M_{bc}^i(\vec{r}) B_i(\vec{r}) \quad (V-45)$$

en utilisant $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$, c-à-d :

$$B_i = \epsilon_{ijk} \partial_j A_k \quad (V-46)$$

$$\int d^3r M_{bc}^i B_i = \int d^3r \epsilon_{ijk} M_{bc}^i \partial_j A_k$$

$$= \int d^3r \partial_j (\epsilon_{ijk} M_{bc}^i A_k) - \int d^3r A_k \epsilon_{ijk} \partial_j M_{bc}^i$$

Transformation en une integrale de surface $\rightarrow 0$

$$= \int d^3r A_k \epsilon_{kji} \partial_j M_{bc}^i = \int d^3r \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \times \vec{M}_{bc}(\vec{r}) \quad (V-47)$$

Si l'on pose: $\vec{J}_{bc}^{map}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{M}_{bc}(\vec{r})$ (V-48)

on voit que: $H_{I1}' = -\sum_{bc} |\varphi_b\rangle \langle \varphi_c| \int d^3r \vec{J}_{bc}^{map}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r})$ (V-49)

$\vec{J}_{bc}^{map}(\vec{r})$ est un courant de magnetisation associe a la densite de magnetisation $\vec{M}_{bc}(\vec{r})$.

Finalement si:

$$\vec{J}_{bc}(\vec{r}) = \vec{J}_{bc}^{cond}(\vec{r}) + \vec{J}_{bc}^{map}(\vec{r}) \quad (V-50)$$

est le courant total associe a la transition $b \leftrightarrow c$, on a:

$$H_{I1} + H_{I1}' = \sum_b \sum_c |\varphi_b\rangle \langle \varphi_c| \int d^3r \vec{J}_{bc}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (V-51)$$

- Si l'on utilise le developpement en ondes planes progresives de $\vec{A}(\vec{r})$ on obtient

$$H_{I1} + H_{I1}' = \sum_b \sum_c \sum_{i\lambda} |\varphi_b\rangle \langle \varphi_c| a_i \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \int d^3r \vec{e}_\lambda \cdot \vec{J}_{bc}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}_{(V-52)} + c.h.$$

Toute la partie operateurs de V-52 est dans la 1^{re} accolade

a_i detruit un photon $\vec{k}_i, \vec{e}_\lambda$

$|\varphi_b\rangle \langle \varphi_c|$ fait passer de l'etat $|\varphi_c\rangle$ a l'etat $|\varphi_b\rangle$ (agissant sur $|\varphi_c\rangle$, cet operateur donne $|\varphi_b\rangle$; sur n'importe quel autre etat, il donne 0)

La 2^e accolade est un nombre qui est la composante sur le mode $\vec{k}_i, \vec{e}_\lambda$ du courant total $\vec{J}_{bc}(\vec{r})$ associe a la transition $\varphi_b \rightarrow \varphi_c$

- Si l'on utilise le developpement en ondes multipolaires pour $\vec{A}(\vec{r})$, on obtient (cf equation XII-41 du cours de l'an dernier)

$$H_{I1} + H_{I1}' = \sum_b \sum_c \int dk_0 \sum_{JM\pi} |\varphi_b\rangle \langle \varphi_c| a_{k_0 JM\pi} \int \vec{A}_{k_0 JM\pi}(\vec{r}) \cdot \vec{J}_{bc}(\vec{r}) d^3r + c.h. \quad (V-53)$$

L'integrale sur r est un nombre qui est la composante sur l'onde multipolaire $k_0 JM\pi$ du courant $\vec{J}_{bc}(\vec{r})$.

- Les expressions (V-52) et (V-53) sont tres utiles pour justifier les expressions semi-classiques des diagrammes de rayonnement, ainsi que nous le verrons plus loin.

D - Forme plus commode de l'hamiltonien d'interaction dans le cas de systèmes de charges liées (atomes ou molécules).

But de ce §

Montrer que l'on peut, par une transformation unitaire effectuée sur l'hamiltonien (V-1), mettre cet hamiltonien sous une nouvelle forme, strictement équivalente ^{à la précédente} pour le calcul des diverses prévisions physiques, mais beaucoup plus commode lorsqu'on s'intéresse à l'interaction de un ou plusieurs atomes ou molécules avec le champ de rayonnement.

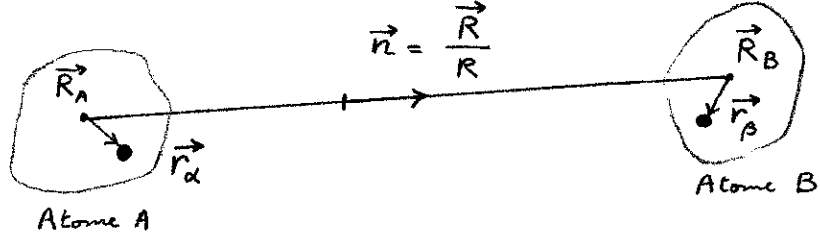
Cette nouvelle forme fait en effet apparaître directement l'interaction avec les champs électrique et magnétique \vec{E} et \vec{B} du rayonnement (ainsi qu'avec les gradients de ces champs) des divers moments, dipolaire électrique, dipolaire magnétique, quadrupolaire électrique.... des atomes et molécules.

Outre l'avantage physique de travailler directement avec les champs \vec{E} et \vec{B} plutôt qu'avec le potentiel vecteur \vec{A} , ce nouvel hamiltonien conduit par la suite à des calculs beaucoup plus simples dans la mesure où l'hamiltonien d'interaction ne contient que des termes à 1 photon (et non à 2 photons comme H_{I2}).

Le développement multipolaire ne converge que pour des systèmes de charges liées (atomes ou molécules). L'hamiltonien établi dans ce § ne permet donc pas d'étudier des processus faisant intervenir des charges libres (par exemple, effet Compton, diffusion électron-électron, Bremsstrahlung...). Dans ce cas, il faut revenir à (V-1).

① Notations.

- Nous allons considérer 2 atomes ou molécules (et non pas 1 seul) de manière à montrer comment ces 2 atomes peuvent interagir mutuellement via le champ de rayonnement (la généralisation à N atomes est évidente).



\vec{R}_A point à l'intérieur de l'atome A (centre de l'atome A)
 \vec{R}_B " " " " " " " " " " " "

On pose
$$\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A \quad (VI-1)$$

$$\vec{n} = \vec{R}/R \quad (VI-2)$$

R : distance entre les 2 atomes.

- L'atome A est constitué de particules α (noyau, électrons)
 " B " " " " " " " " " "

\vec{r}_α position de la particule α de l'atome A par rapport à \vec{R}_A
 \vec{r}_β " " " " " " " " " " " "

$e_\alpha, m_\alpha, \vec{p}_\alpha$: charge, masse, impulsion de la particule α
 $e_\beta, m_\beta, \vec{p}_\beta$ " " " " " β

- Les 2 atomes sont supposés neutres

$$\sum_\alpha e_\alpha = \sum_\beta e_\beta = 0 \quad (VI-3)$$

- Dipôle électrique de A $\vec{D}_A = \sum_\alpha e_\alpha \vec{r}_\alpha$ (VI-4)

Moment magnétique orbital de A $\vec{M}_A^{\text{orb.}} = \sum_\alpha \frac{e_\alpha}{2m_\alpha} \vec{r}_\alpha \times \vec{p}_\alpha$ (VI-5)

Moment magnétique de spin de A $\vec{M}_A^{\text{sp}} = \sum_\alpha g_\alpha \frac{e_\alpha}{2m_\alpha} \vec{S}_\alpha$ (VI-6)

Moment quadripolaire électrique de A (Tenseur symétrique de trace nulle) $\varphi_{ij}^A = \frac{1}{2} \sum_\alpha e_\alpha (r_{\alpha i} r_{\alpha j} - \frac{1}{3} r_\alpha^2 \delta_{ij})$ (VI-7)

Quantités analogues pour B à condition de remplacer α par β .

② Hamiltonien du système global : atomes A et B + Rayonnement (forme habituelle).

- Avec les notations précédentes, (V-1) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \left[\vec{p}_\alpha - e_\alpha \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_\alpha) \right]^2 + \sum_\beta \frac{1}{2m_\beta} \left[\vec{p}_\beta - e_\beta \vec{A}(\vec{R}_B + \vec{r}_\beta) \right]^2 \\
 & + \underbrace{\sum_{\alpha' > \alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_\alpha e_{\alpha'}}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{\alpha'}|}}_{W(A): \text{énergie électrostatique de A}} + \underbrace{\sum_{\beta' > \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_\beta e_{\beta'}}{|\vec{r}_\beta - \vec{r}_{\beta'}|}}_{W(B): \text{énergie électrostatique de B}} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta} \frac{e_\alpha e_\beta}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A + \vec{r}_\beta - \vec{r}_\alpha|}}_{W(A, B): \text{énergie d'interaction électrostatique entre A et B.}} \\
 & - \sum_\alpha g_\alpha \frac{e_\alpha}{2m_\alpha} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{B}(\vec{R}_A + \vec{r}_\alpha) - \sum_\beta g_\beta \frac{e_\beta}{2m_\beta} \vec{S}_\beta \cdot \vec{B}(\vec{R}_B + \vec{r}_\beta) \\
 & + \sum_{i\lambda} \underbrace{\hbar \omega_i}_{\mathcal{H}_R} (a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}) \quad (VI-8)
 \end{aligned}$$

- On peut développer $W(A, B)$ en puissances de $\frac{1}{R}$. (La distance R entre les 2 atomes est supposée grande devant les dimensions atomiques a_0 , mais non nécessairement devant les longueurs d'onde du rayonnement).

Comme les 2 atomes sont neutres (cf VI-3), le terme d'ordre le plus bas est en $\frac{1}{R^3}$ et représente l'interaction du dipôle électrique de l'un des atomes avec le champ électrostatique créé par le dipôle électrique de l'autre atome (interaction dipôle-dipôle).

$$W(A, B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\vec{D}_A \cdot \vec{D}_B - 3(\vec{D}_A \cdot \vec{n})(\vec{D}_B \cdot \vec{n}) \right] + \dots \quad (VI-9)$$

qu'on peut encore écrire, en utilisant (VI-2) :

$$W(A, B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} D_{Ai} D_{Bj} \left(\delta_{ij} - 3 \frac{R_i R_j}{R^2} \right) + \dots \quad (VI-10)$$

Les termes suivants du développement représentent les interactions dipôle-quadripôle, quadripôle-quadripôle, ...

③ Première transformation unitaire S faisant apparaître les dipôles électriques \vec{D}_A et \vec{D}_B ainsi que le champ électrique \vec{E}

a) Expression de S .

- Considérons l'opérateur unitaire :

$$S = e^{-\frac{i}{\hbar} \left[\sum_{\alpha} e_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_A) + \sum_{\beta} e_{\beta} \vec{r}_{\beta} \cdot \vec{A}(\vec{R}_B) \right]} \quad (VI-11)$$

- Les opérateurs positions des diverses particules commutent entre eux :

$$[\vec{r}_{\alpha}, \vec{r}_{\alpha'}] = [\vec{r}_{\beta}, \vec{r}_{\beta'}] = [\vec{r}_{\alpha}, \vec{r}_{\beta}] = 0 \quad (VI-12)$$

Par ailleurs,
$$[\vec{A}(\vec{R}_A), \vec{A}(\vec{R}_B)] = 0 \quad (VI-13)$$

En effet, les divers opérateurs $\vec{A}(\vec{r})$ correspondant aux divers points de l'espace sont des variables dynamiques indépendantes qui commutent entre elles (Par contre, comme nous l'avons vu l'an dernier, la variable conjuguée de $\vec{A}(\vec{r})$, $\frac{1}{\epsilon_0} \vec{E}(\vec{r})$, ne commute pas avec $\vec{A}(\vec{r})$). On peut aussi vérifier directement (VI-13), en utilisant les développements de $\vec{A}(\vec{R}_A)$ et $\vec{A}(\vec{R}_B)$ en ondes planes progressives et les relations de commutation entre a_i et a_j^{\dagger} .

On déduit de (VI-12) et (VI-13) que (VI-11) peut se factoriser :

$$S = \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_A)}}_{S_A} \cdot \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{\beta} e_{\beta} \vec{r}_{\beta} \cdot \vec{A}(\vec{R}_B)}}_{S_B} = S_A S_B = S_B S_A \quad (VI-14)$$

b) Transformation par S des variables dynamiques fondamentales

Variables atomiques $\vec{r}_{\alpha}, \vec{p}_{\alpha}, \vec{s}_{\alpha}, \vec{r}_{\beta}, \vec{p}_{\beta}, \vec{s}_{\beta}$

- En utilisant (VI-12) et le fait que \vec{r}_{α} et \vec{r}_{β} commutent avec $\vec{A}(\vec{R}_A)$ et $\vec{A}(\vec{R}_B)$, on obtient aisément :

$$\begin{aligned} \vec{r}_{\alpha} &\rightarrow S \vec{r}_{\alpha} S^{\dagger} = \vec{r}_{\alpha} \\ \vec{r}_{\beta} &\rightarrow S \vec{r}_{\beta} S^{\dagger} = \vec{r}_{\beta} \end{aligned} \quad (VI-15)$$

- De même, ^{comme} aucune variable de spin ne figure dans (VI-11), on a

$$\vec{s}_{\alpha} \rightarrow S \vec{s}_{\alpha} S^{\dagger} = \vec{s}_{\alpha} \quad \vec{s}_{\beta} \rightarrow S \vec{s}_{\beta} S^{\dagger} = \vec{s}_{\beta} \quad (VI-16)$$

- Par contre, \vec{p}_{α} et \vec{p}_{β} ne commutent pas avec \vec{r}_{α} et \vec{r}_{β} . En utilisant les relations de commutation canoniques (voir aussi V-30), on a

$$\begin{aligned} \vec{p}_{\alpha} &\rightarrow S \vec{p}_{\alpha} S^{\dagger} = \vec{p}_{\alpha} - i\hbar S \frac{\partial S^{\dagger}}{\partial \vec{r}_{\alpha}} = \vec{p}_{\alpha} + e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_A) \\ \vec{p}_{\beta} &\rightarrow S \vec{p}_{\beta} S^{\dagger} = \vec{p}_{\beta} + e_{\beta} \vec{A}(\vec{R}_B) \end{aligned} \quad (VI-17)$$

- En utilisant le développement en ondes planes progressives de $\vec{A}(\vec{R}_A)$ et $\vec{A}(\vec{R}_B)$, on voit que l'argument de l'exponentielle dans (V-11) est une combinaison linéaire des a_i et a_i^\dagger . Comme les opérateurs a_i et a_i^\dagger de 2 modes différents commutent on peut écrire :

$$S = \prod_i e^{p_i^* a_i - p_i a_i^\dagger} \quad (VI-18)$$

où p_i est un nombre vis à vis du rayonnement, un opérateur vis à vis des atomes, qui est égal à

$$p_i = \underbrace{\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \mathbf{e}_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \cdot \vec{e}_{\lambda} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_A}}_{p_{iA}} + \underbrace{\frac{i}{\hbar} \sum_{\beta} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \mathbf{e}_{\beta} \vec{r}_{\beta} \cdot \vec{e}_{\lambda} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_B}}_{p_{iB}} \quad (VI-19)$$

- L'opérateur $e^{p_i^* a_i - p_i a_i^\dagger}$ est appelé opérateur déplacement de Glauber et a été déjà introduit plus haut (cf formule III-28). En utilisant la formule de Glauber (III-25) et le fait que $[a_i, F(a_i^\dagger)] = \frac{\partial F(a_i^\dagger)}{\partial a_i^\dagger}$, on montre simplement que

$$\begin{aligned} e^{p_i^* a_i - p_i a_i^\dagger} a_i e^{-p_i^* a_i + p_i a_i^\dagger} &= a_i + p_i \\ e^{p_i^* a_i - p_i a_i^\dagger} a_i^\dagger e^{-p_i^* a_i + p_i a_i^\dagger} &= a_i^\dagger + p_i^* \end{aligned} \quad (VI-20)$$

On en déduit que

$$\begin{aligned} a_i &\rightarrow S a_i S^\dagger = a_i + p_i = a_i + p_{iA} + p_{iB} \\ a_i^\dagger &\rightarrow S a_i^\dagger S^\dagger = a_i^\dagger + p_i^* = a_i^\dagger + p_{iA}^* + p_{iB}^* \end{aligned} \quad (VI-21)$$

Remarque. Comme $\vec{A}(\vec{R}_A)$ commute avec lui-même et avec $\vec{A}(\vec{R}_B)$ d'après (VI-13), on obtient directement sans passer par le développement en ondes planes progressives et par (VI-21) :

$$\vec{A}(\vec{R}_A) \rightarrow S \vec{A}(\vec{R}_A) S^\dagger = \vec{A}(\vec{R}_A) \quad (VI-22)$$

c) Transformation par S de l'hamiltonien total H_I

Transformation des termes autres que \mathcal{H}_R

- 1^{ère} ligne de (VI-8)

De (VI-17), (VI-22) et (VI-15), on déduit immédiatement que :

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} S \left[\vec{P}_{\alpha} - e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha}) \right]^2 S^\dagger = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left[\vec{P}_{\alpha} + e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_A) - e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha}) \right]^2 \quad (VI-23)$$

et une formule équivalente pour le 2^{ème} terme de la 1^{ère} ligne de (VI-8)

L'opérateur figurant à l'intérieur du crochet de (VI-23) diffère de \vec{P}_α d'une quantité très petite faisant intervenir l'infiniment petit a_0/λ_R . Nous allons négliger cet infiniment petit dans le § 3 car les autres termes que nous allons obtenir sont beaucoup plus grands. Nous le reprendrons au § 4 suivant en utilisant une transformation unitaire plus précise que (VI-11) et nous verrons alors que ce terme contribue à l'interaction dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

Donc, à l'approximation dipolaire électrique, la 1^{ère} ligne de (VI-8) devient tout simplement :

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \vec{P}_{\alpha}^2 + \sum_{\beta} \frac{1}{2m_{\beta}} \vec{P}_{\beta}^2 \tag{VI-24}$$

- 2^{ème} ligne de VI-8 : Diverses énergies électrostatiques.
D'après (VI-15), elle demeure inchangée.

- 3^{ème} ligne de VI-8 :

Les mêmes arguments qui permettent de démontrer (VI-13) conduisent à

$$[\vec{A}(\vec{r}), \vec{B}(\vec{r}')] = 0 \tag{VI-25}$$

En utilisant de plus (VI-12), on voit que $\vec{B}(\vec{R}_A + \vec{r}_\alpha)$ commute avec S ainsi que $\vec{B}(\vec{R}_B + \vec{r}_\beta)$. En utilisant enfin (VI-16), on voit que la 3^{ème} ligne de (VI-8) demeure inchangée.

Comme nous l'avons vu plus haut, ces termes sont plus petits, par un facteur a_0/λ_R , que les termes dipolaires électriques. Pour être cohérent avec ce que nous avons fait plus haut, nous allons les négliger dans le § 3, et les reprendre ultérieurement au § 4.

Transformation de \mathcal{H}_R

- D'après (VI-21), on déduit immédiatement que :

$$S \sum_i \hbar \omega_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}) S^+ = \sum_i \hbar \omega_i \left[(a_i^+ + p_i^*) (a_i + p_i) + \frac{1}{2} \right] \\ = \sum_i \hbar \omega_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}) + \sum_i \hbar \omega_i (p_i a_i^+ + p_i^* a_i) + \sum_i \hbar \omega_i p_i^* p_i \tag{VI-26}$$

On retrouve \mathcal{H}_R + 2 autres termes que nous allons maintenant expliciter.

- Terme linéaire en a_i et a_i^+

En utilisant l'expression (VI-19) de p_i , on obtient

$$\sum_i \hbar \omega_i (p_i a_i^+ + p_i^* a_i) = \\ - \sum_{\alpha} \underbrace{e_{\alpha} \vec{r}_{\alpha}}_{\vec{D}_{\alpha}} \cdot \sum_i \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar \omega_i}{2 \epsilon_0 L^3}}}_{\vec{E}(\vec{R}_{\alpha})} \left[i \vec{e}_{\lambda} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} a_i - i \vec{e}_{\lambda} e^{-i \vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\alpha}} a_i^+ \right] \\ - \sum_{\beta} \underbrace{e_{\beta} \vec{r}_{\beta}}_{\vec{D}_{\beta}} \cdot \sum_i \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar \omega_i}{2 \epsilon_0 L^3}}}_{\vec{E}(\vec{R}_{\beta})} \left[i \vec{e}_{\lambda} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\beta}} a_i - i \vec{e}_{\lambda} e^{-i \vec{k}_i \cdot \vec{R}_{\beta}} a_i^+ \right] \tag{VI-27}$$

On a donc finalement

$$\sum_i \hbar \omega_i (\rho_i a_i^\dagger + \rho_i^* a_i) = -\vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B) \quad (VI-28)$$

On voit ainsi apparaître l'interaction des dipôles \vec{D}_A et \vec{D}_B avec les opérateurs champs électrique du rayonnement en \vec{R}_A et \vec{R}_B

Remarque : $\vec{E}(\vec{R}_A)$ et $\vec{E}(\vec{R}_B)$ qui apparaissent dans le \sum_i de VI-27 sont les opérateurs qui dans la nouvelle représentation, c-à-d après la transformation S , sont donnés par des développements sur les a_i et a_i^\dagger qui coïncident avec les développements des champs $\vec{E}(\vec{R}_A)$ et $\vec{E}(\vec{R}_B)$ dans l'ancienne représentation. Ce ne sont pas les transformés des champs électriques $\vec{E}(\vec{R}_A)$ et $\vec{E}(\vec{R}_B)$ de l'ancienne représentation, car nous verrons plus loin que

$$S \vec{E}(\vec{R}_A) S^\dagger \neq \vec{E}(\vec{R}_A)$$

Dans (VI-28) les dipôles électriques \vec{D}_A et \vec{D}_B interagissent donc avec des champs qui ne sont pas les transformés par S des champs $\vec{E}(\vec{R}_A)$ et $\vec{E}(\vec{R}_B)$ de l'ancienne représentation, mais plutôt des champs $S^\dagger \vec{E}(\vec{R}_A) S$ et $S^\dagger \vec{E}(\vec{R}_B) S$ de cette ancienne représentation. Nous reviendrons en détail sur le sens physique de ces divers champs lors de la discussion théorique.

- Termes d'ordre 0 en a_i et a_i^\dagger

Termes carrés $\sum_i \hbar \omega_i \rho_{iA}^* \rho_{iA} + \sum_i \hbar \omega_i \rho_{iB}^* \rho_{iB}$

En utilisant (VI-19), on trouve aisément

$$\sum_i \hbar \omega_i \rho_{iA}^* \rho_{iA} = \sum_i \sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} \hbar \omega_i \frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3} \frac{1}{\hbar^2} (\vec{D}_A \cdot \vec{e}_\lambda)^2 \quad (VI-29)$$

Soient \vec{e}_λ et $\vec{e}_{\lambda'}$ 2 vecteurs normés \perp , \perp tous les 2 à \vec{k}_i . $\vec{e}_\lambda, \vec{e}_{\lambda'}$ et $\vec{k}_i = \frac{\hbar \vec{k}_i}{\hbar k_i}$ formant une base orthonormée, on a :

$$(\vec{D}_A \cdot \vec{e}_\lambda)^2 + (\vec{D}_A \cdot \vec{e}_{\lambda'})^2 + (\vec{D}_A \cdot \vec{k}_i)^2 = \vec{D}_A^2 \quad (VI-30)$$

La sommation sur les polarisations dans VI-29 conduit à

$$\sum_i \frac{1}{2\epsilon_0 L^3} [\vec{D}_A^2 - (\vec{k}_i \cdot \vec{D}_A)^2] \quad (VI-31)$$

En remplaçant la somme discrète sur k_i par une intégrale, on a finalement :

$$E(A) = \sum_i \hbar \omega_i \rho_{iA}^* \rho_{iA} = \int \hbar^2 dk d\Omega \frac{1}{2\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} [\vec{D}_A^2 - (\vec{k} \cdot \vec{D}_A)^2] = \frac{1}{2\epsilon_0 \pi^2} \vec{D}_A^2 \int \hbar^2 dk \quad (VI-32)$$

On obtient un terme que nous appellerons $E(A)$, qui n'agit que sur les variables atomiques, et qui représente une partie de la self énergie des niveaux atomiques sous l'effet du couplage avec le rayonnement. (le reste de la self énergie s'obtient en calculant l'effet du terme VI-28 au 2^{ème} ordre). La self énergie calculée à partir de l'hamiltonien H_{\pm} donné au § A, et celle calculée à partir de (VI-28) diffèrent précisé-

ment par $E(A)$. Nous le verrons plus loin.

La divergence de l'intégrale sur k de (VI-39) est éliminée par une renormalisation de la masse.

Termes rectangles $\sum_i \hbar \omega_i [P_{iA}^* P_{iB} + P_{iA} P_{iB}^*]$

Toujours en utilisant (VI-19), on obtient pour ces termes :

$$\sum_i \sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} \hbar \omega_i \frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3} \frac{1}{k^2} (\vec{e}_\lambda \cdot \vec{D}_A) (\vec{e}_\lambda \cdot \vec{D}_B) (e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} + e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}) \tag{VI-33}$$

- Sommation sur les polarisations. Comme plus haut, on obtient

$$\sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} (\vec{e}_\lambda \cdot \vec{D}_A) (\vec{e}_\lambda \cdot \vec{D}_B) = \vec{D}_A \cdot \vec{D}_B - (\vec{k}_i \cdot \vec{D}_A) (\vec{k}_i \cdot \vec{D}_B) \quad \text{où } \vec{k}_i = \frac{\vec{k}_i}{k_i} \tag{VI-34}$$

- Sommation discrète sur $i \rightarrow$ intégrale sur \vec{k}

$$\frac{1}{2\epsilon_0 (2\pi)^3} \int d^3k [\vec{D}_A \cdot \vec{D}_B - (\vec{k} \cdot \vec{D}_A) (\vec{k} \cdot \vec{D}_B)] (e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}) \tag{VI-35}$$

Les termes provenant des 2 exponentielles $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ sont égaux car les coefficients multipliant ces exponentielles sont des fonctions paires de \vec{k} . On a finalement, en introduisant les composantes D_{Ai} et D_{Bj} de \vec{D}_A et \vec{D}_B ainsi que celles, $\frac{k_i}{k}$ de \vec{k} :

$$\frac{1}{\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int k^2 dk d\Omega D_{Ai} D_{Bj} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \tag{VI-36}$$

c-à-d encore

$$\frac{1}{\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} D_{Ai} D_{Bj} \left[\delta_{ij} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} - \int d^3k \frac{k_i k_j}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] \tag{VI-37}$$

$(2\pi)^3 \delta_{ij} \delta(\vec{R})$
= 0 car $R \neq 0$
(les 2 atomes sont séparés)

$$= \frac{\partial}{\partial R_i} \frac{\partial}{\partial R_j} \int d^3k \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{k^2}$$

On sait par ailleurs que la T.F. de $\frac{1}{k^2}$ est à 1 facteur près $\frac{1}{R}$:

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3k \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{k^2} = \frac{1}{4\pi R} \tag{VI-38}$$

et que, pour $R \neq 0$, ce qui est le cas ici,

$$\frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \frac{1}{R} = -\frac{1}{R^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \tag{VI-39}$$

- Finalement pour $R \neq 0$

$$\sum_i \hbar \omega_i [P_{iA}^* P_{iB} + P_{iA} P_{iB}^*] = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{R^3} D_{Ai} D_{Bj} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \tag{VI-40}$$

On retrouve avec un signe - le terme d'ordre le plus bas en $\frac{a_0}{R}$ de $w(A,B)$ cf expression (VI-10). Les termes rectangles précédents compensent donc $w(A,B)$ à l'ordre le plus bas en a_0/R .

Récapitulation

: En conservant les termes d'ordre le plus bas en $\frac{a_0}{\lambda R}$ et $\frac{a_0}{R}$, on a finalement pour SHI S⁺

$$\begin{aligned} SHI S^+ &= \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_{\alpha' > \alpha} \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e_\alpha e_{\alpha'}}{r_{\alpha\alpha'}} + \sum_\beta \frac{P_\beta^2}{2m_\beta} + \sum_{\beta' > \beta} \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e_\beta e_{\beta'}}{r_{\beta\beta'}} \\ &+ \sum_i \hbar \omega_i (a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}) \\ &- \vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B) \\ &+ E(A) + E(B) \end{aligned} \tag{VI-41}$$

Suite du § D 3

d) Discussion physique

- A quelle grandeur physique \vec{G} de l'ancienne représentation correspond le champ \vec{E} de la nouvelle représentation ? Il est facile de voir que :

$$\vec{G}(\vec{r}) = S^\dagger \vec{E}(\vec{r}) S \quad (\text{VII-1})$$

En effet, le transformé $S \vec{G} S^\dagger$ de \vec{G} par S est $S S^\dagger \vec{E} S S^\dagger = \vec{E}$.

- Calcul de $S^\dagger \vec{E}(\vec{r}) S$

Comme, d'après VI-21, $S a_i S^\dagger = a_i + p_i$ et que $S^\dagger = S^{-1}$, on a :

$$S^\dagger a_i S = a_i - p_i \quad S^\dagger a_i^\dagger S = a_i^\dagger - p_i^* \quad (\text{VII-2})$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \vec{G}(\vec{r}) &= i \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \omega_i \vec{e}_\lambda \left[(a_i - p_i) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - (a_i^\dagger - p_i^*) e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \right] \\ &= \vec{E}(\vec{r}) - i \underbrace{\sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} \omega_i \vec{e}_\lambda \left[p_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - p_i^* e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \right]}_{\vec{S}\vec{E}(\vec{r})} = \vec{E}(\vec{r}) + \vec{S}\vec{E}(\vec{r}) \quad (\text{VII-3}) \end{aligned}$$

$\vec{G}(\vec{r})$ est donc le champ électrique de l'ancienne représentation corrigé du terme $\vec{S}\vec{E}(\vec{r})$ figurant au 2^e membre de VII-3. Evaluons la contribution de l'atome A à $\vec{S}\vec{E}(\vec{r})$. En remplaçant p_i par p_{iA} et en utilisant VI-19, on obtient :

$$\vec{S}\vec{E}_A(\vec{r}) = \sum_\alpha \sum_i \sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} \frac{1}{2\epsilon_0 L^3} \vec{e}_\alpha (\vec{r}_\alpha \cdot \vec{e}_\lambda) \vec{e}_\lambda \left[e^{i\vec{k}_i \cdot (\vec{r} - \vec{R}_A)} + e^{-i\vec{k}_i \cdot (\vec{r} - \vec{R}_A)} \right] \quad (\text{VII-4})$$

Sommation sur les polarisations : $\sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} (\vec{r}_\alpha \cdot \vec{e}_\lambda) \vec{e}_\lambda = \vec{r}_\alpha - \frac{\vec{r}_\alpha \cdot \vec{k}_i}{k_i^2} \vec{k}_i$

En remplaçant la somme discrète par une intégrale, on reporte sur les calculs très voisins de ceux du § précédent (passage de VI-35 à VI-40)

On trouve que, pour $\vec{r} - \vec{R}_A \neq \vec{0}$, c-à-d à l'extérieur de l'atome A :

$$\vec{S}\vec{E}_{Ai}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|^3} \left[\delta_{ij} - \frac{3(\vec{k}_i - R_{Ai})(\vec{k}_j - R_{Aj})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|^2} \right] \underbrace{\sum_\alpha e_\alpha r_{\alpha j}}_{D_{Aj}} \quad (\text{VII-5})$$

On reconnaît en $\vec{S}\vec{E}_A(\vec{r})$ l'expression du champ électrostatique instantané créé au point \vec{r} par le dipôle électrique \vec{D}_A de l'atome A.

$\vec{G}(\vec{r})$ est donc le champ électrique $\vec{E}(\vec{r})$ de l'ancienne représentation auquel on ajoute un champ $\vec{S}\vec{E}(\vec{r})$, qui est transversal puisque d'après VII-3 et VII-4 c'est une somme d'ondes planes transversales ($\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i$), mais qui, à l'extérieur des atomes, coïncide avec le champ électrostatique instantané créé par les divers dipôles atomiques.

Remarque

Il n'est pas choquant qu'un champ transversal (de divergence partout nulle) puisse coïncider avec un champ longitudinal pourvu que cette coïncidence ne se produise que dans certaines régions, et non dans tout l'espace. A l'extérieur des atomes, la densité de charge est nulle et le champ électrostatique qu'ils créent a bien une divergence nulle.

- L'hamiltonien de l'ancienne représentation contient une interaction électrostatique instantanée entre les 2 atomes (terme $w(A,B)$). Les deux atomes interagissent également via le rayonnement quantifié (ils échangent des photons). B par exemple "voit", d'une part le champ électrostatique instantané du dipôle \vec{D}_A , d'autre part le champ transverse rayonné par A. Comme physiquement l'interaction électromagnétique est toujours retardée, on conçoit (et nous le vérifierons dans un chapitre ultérieur) que, dans l'ancienne représentation, le champ transverse rayonné par A au voisinage de B contient un "précurseur" instantané (transverse), dont le seul but est de compenser à l'extérieur de A le champ électrostatique créé par \vec{D}_A , de manière que le champ global "vu" par B soit purement retardé (ce précurseur est donc, à l'extérieur de A, opposé au champ électrostatique de \vec{D}_A).

Dans la nouvelle représentation, on se débarrasse à la fois de l'interaction instantanée $w(A,B)$ entre les 2 atomes ($w(A,B)$ a disparu dans VI-41) et du précurseur instantané contenu dans le champ transverse \vec{E} de l'ancienne représentation (on voit au second membre de VII-3 que $S\vec{E}$ qui, à l'extérieur des atomes, est égal au champ électrostatique des dipôles atomiques compensé le précurseur contenu dans \vec{E} qui, lui, est opposé à ce champ électrostatique).

Le champ \vec{E} de la nouvelle représentation est donc le champ transverse, purement retardé, rayonné par des séries d'atomes. Il est beaucoup plus physique que le champ \vec{E} de l'ancienne représentation.

On conçoit donc aisément que, dans de nombreux problèmes, la 2^{ème} représentation conduise à des calculs plus simples et plus directs que la 1^{ère} (par exemple, problème des effets de retard dans les forces de Van der Waals).

④ Deuxième transformation unitaire S' faisant apparaître les moments dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques des atomes A et B.

a) Expression de S'

Nous remplaçons S par $S'S$ avec $S' = S'_A S'_B$ et :

$$S'_A = e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} e_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_R) \vec{r}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_A)} \quad (\text{VII-6})$$

soit encore en introduisant les composantes cartésiennes (somme sur indices répétés)

$$S'_A = e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} e_{\alpha} r_{\alpha j} r_{\alpha k} \partial_j A_k(\vec{R}_A)} \quad (\text{VII-7})$$

Rappelons l'expression de S_A :

$$S_A = e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} e_{\alpha} r_{\alpha i} A_i(\vec{R}_A)} \quad (\text{VII-8})$$

Il est facile de voir que S_A, S'_A, S_B, S'_B commutent tous entre eux et que les seuls opérateurs fondamentaux ne commutant pas avec S_A, S_B, S'_A, S'_B sont $\vec{P}_{\alpha}, a_i, a_i^{\dagger}$.

b) Calcul de la transformée par $S'S$ de \vec{P}_{α}

- Reprenons tout d'abord de manière plus précise le calcul de $S_A \vec{P}_{\alpha} S_A^{\dagger}$ effectué de manière approchée au § D3b. En fait, le moment conjugué de \vec{P}_{α} n'est pas \vec{r}_{α} mais

$$\vec{P}_{\alpha} = \vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha} \quad (\text{VII-9})$$

Par ailleurs, nous supposons maintenant que \vec{R}_A est le centre de masse de A.

$$\vec{R}_A = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{p}_{\alpha}}{M_A} \quad (\text{VII-10})$$

où l'on a posé $M_A = \sum_{\alpha} m_{\alpha}$. \vec{R}_A dépend donc des \vec{p}_{α} . S_A donné par VII-8 s'écrit

$$S_A = e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha} e_{\alpha} [p_{\alpha i} - R_{A i}] A_i(\vec{R}_A)} \quad (\text{VII-11})$$

et l'on a :

$$\begin{aligned} S_A p_{\alpha i} S_A^{\dagger} &= p_{\alpha i} - i\hbar S_A \frac{\partial S_A^{\dagger}}{\partial p_{\alpha i}} \\ &= p_{\alpha i} + e_{\alpha} A_i(\vec{R}_A) - \frac{m_{\alpha}}{M_A} A_i(\vec{R}_A) \underbrace{\sum_{\alpha'} e_{\alpha'}}_{=0 \text{ (cf VII-3)}} + \frac{m_{\alpha}}{M_A} \sum_{\alpha'} e_{\alpha'} r_{\alpha' j} \underbrace{\partial_j A_j(\vec{R}_A)}_{=D_{Aj}} \end{aligned} \quad (\text{VII-12})$$

Dans les 2 derniers termes de VII-12, on a utilisé $\frac{\partial R_{Ak}}{\partial p_{\alpha i}} = \frac{m_{\alpha}}{M} \delta_{ik}$; on voit également apparaître les termes $\alpha' \neq \alpha$ car dans $e_{\alpha'} [p_{\alpha' i} - R_{A i}]$ qui figure dans VII-11, $R_{A i}$ dépend de $p_{\alpha' i}$ (même si $\alpha' \neq \alpha$). Finalement :

$$S_A p_{\alpha i} S_A^{\dagger} = p_{\alpha i} + e_{\alpha} A_i(\vec{R}_A) + \frac{m_{\alpha}}{M_A} D_{Aj} \partial_j A_j(\vec{R}_A) \quad (\text{VII-13})$$

Le seul terme nouveau par rapport à (VI-17) est le dernier, plus petit par un facteur $\frac{a_0}{\lambda}$. Comme les 2 derniers termes de (VII-13) commutent avec S'_A , on a :

$$S'_A S_A p_{\alpha i} S_A^{\dagger} S'^{\dagger} = S'_A p_{\alpha i} S'^{\dagger} + e_{\alpha} A_i(\vec{R}_A) + \frac{m_{\alpha}}{M_A} D_{Aj} \partial_j A_j(\vec{R}_A) \quad (\text{VII-14})$$

- Calcul de $S'_A p_{\alpha i} S'^{\dagger}$

$$S'_A p_{\alpha i} S'^{\dagger} = p_{\alpha i} - i\hbar S'_A \frac{\partial S'^{\dagger}}{\partial p_{\alpha i}} = p_{\alpha i} + \frac{\partial T'}{\partial p_{\alpha i}} \quad (\text{VII-15})$$

où, d'après (VII-7) et (VII-9), T' est donné par :

$$T' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha'} e_{\alpha'} [p_{\alpha' j} - R_{A j}] [p_{\alpha' k} - R_{A k}] \partial_j A_k(\vec{R}_A) \quad (\text{VII-16})$$

Le calcul de $\frac{\partial T'}{\partial p_{\alpha i}}$ ne présente pas de difficultés. Si l'on néglige les termes faisant intervenir les dérivées secondes spatiales de \vec{A} et en tenant compte des facteurs de l'ordre de $(\frac{a_0}{\lambda})^2$, on obtient :

$$\frac{\partial T'}{\partial p_{\alpha i}} = \underbrace{\frac{e_{\alpha}}{2} [r_{\alpha j} \partial_j A_j(\vec{R}_A) + r_{\alpha j} \partial_j A_i(\vec{R}_A)]}_{\text{Provient de la dérivation des termes en } p \text{ dans les crochets de VII-16}} - \underbrace{\frac{m_{\alpha}}{2M_A} [D_{Aj} \partial_j A_j(\vec{R}_A) + D_{Aj} \partial_j A_i(\vec{R}_A)]}_{\text{Provient de la dérivation des termes en } R \text{ dans les crochets de VII-16}} \quad (\text{VII-17})$$

c) Transformée par $S'S$ de $\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\vec{p}_{\alpha} - e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha})]^2$

En utilisant (VII-14), (VII-15), (VII-17) et le fait que $\vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha})$ commute avec S et S' , on obtient :

$$\begin{aligned} S'S \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\vec{p}_{\alpha} - e_{\alpha} \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha})]^2 S'^{\dagger} &= \\ \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left\{ p_{\alpha i} + e_{\alpha} A_i(\vec{R}_A) - e_{\alpha} A_i(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha}) + \frac{m_{\alpha}}{M_A} D_{Aj} \partial_j A_j(\vec{R}_A) + \frac{\partial T'}{\partial p_{\alpha i}} \right\}^2 \\ &= -e_{\alpha} r_{\alpha j} \partial_j A_i(\vec{R}_A) + \text{termes en } (\frac{a_0}{\lambda})^2 \\ &= \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left[p_{\alpha i} + \frac{e_{\alpha}}{2} r_{\alpha j} (\partial_i A_j - \partial_j A_i) + \frac{m_{\alpha}}{2M_A} D_{Aj} (\partial_i A_j - \partial_j A_i) \right]^2 \quad (\text{VII-18}) \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\epsilon_{ijk} B_k(\vec{R}_A)} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\epsilon_{ijk} B_k(\vec{R}_A)} \end{aligned}$$

On a fait apparaître le champ magnétique du rayonnement $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

Dans le carré du crochet de (VII-18), nous négligeons les carrés des 2 derniers termes. Ils font intervenir en effet le carré du champ magnétique \vec{B} du rayonnement, c-à-d E^2/c^2 . Ils donnent donc des termes plus petits que les termes dipolaires électriques par un facteur de l'ordre de : $\text{Energie dipolaire électrique} / mc^2$. Il ne serait pas cohérent de garder ces termes car notre calcul, traitant les particules de manière non relativiste, n'est correct qu'à l'ordre 1 en $\frac{1}{c}$. Nous garderons donc uniquement le carré du 1^{er} terme qui conduit à $\sum_{\alpha} \vec{P}_{\alpha}^2 / 2m_{\alpha}$, et les doubles produits du 1^{er} terme avec le second et le troisième. A cause de E_{ijk} , $i \neq j$, et $P_{\alpha i}$ commute avec $r_{\alpha j}$, de sorte que l'on peut écrire pour les doubles produits :

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} e_{\alpha} P_{\alpha i} r_{\alpha j} E_{ijk} B_k(\vec{R}_A) + \frac{1}{2M_A} \sum_{\alpha} P_{\alpha i} D_{\alpha j} E_{ijk} B_k(\vec{R}_A) \quad (\text{VII-19})$$

c-à-d encore :

$$- \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2} \left(\vec{r}_{\alpha} \times \frac{\vec{P}_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right) \cdot \vec{B}(\vec{R}_A) - \left(\vec{D}_A \times \frac{\vec{P}_A}{2M_A} \right) \cdot \vec{B}(\vec{R}_A) \quad (\text{VII-20})$$

$$\text{où} \quad \vec{P}_A = \sum_{\alpha} \vec{P}_{\alpha} \quad (\text{VII-21})$$

est l'impulsion totale de l'atome A. \vec{P}_A / M_A est la vitesse de translation globale de A.

Dans le 1^{er} terme de (VII-20), $\frac{\vec{P}_{\alpha}}{m_{\alpha}}$ est la vitesse de la particule α de l'atome A dans le système du laboratoire. Si l'on pose :

$$\frac{\vec{P}_{\alpha}}{m_{\alpha}} = \frac{\vec{P}_{\alpha}}{m_{\alpha}} - \frac{\vec{P}_A}{M_A} + \frac{\vec{P}_A}{M_A} \quad (\text{VII-22})$$

on fait apparaître la vitesse $\frac{\vec{P}_{\alpha}}{m_{\alpha}} - \frac{\vec{P}_A}{M_A}$ de α dans le système du centre de masse de A. Rappelons que \vec{r}_{α} est la position de α par rapport à \vec{R}_A , c-à-d par rapport au centre de masse. En reportant (VII-22) dans (VII-20), on obtient :

$$- \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2} \left[\underbrace{\vec{r}_{\alpha} \times \left(\frac{\vec{P}_{\alpha}}{m_{\alpha}} - \frac{\vec{P}_A}{M_A} \right)}_{\vec{M}_A^{\text{orb}}} \right] \cdot \vec{B}(\vec{R}_A) - \left(\vec{D}_A \times \frac{\vec{P}_A}{M_A} \right) \cdot \vec{B}(\vec{R}_A) \quad (\text{VII-23})$$

On reconnaît dans le 1^{er} terme de (VII-23) l'interaction avec le champ magnétique du rayonnement au point \vec{R}_A de l'ensemble des moments magnétiques orbitaux des diverses particules α de A, calculés dans le système du centre de masse. Soit \vec{M}_A^{orb} ce moment magnétique global.

Il faut ajouter à ce terme celui qui figure sur la 3^{ème} ligne de (VI-8) et qui est invariant lors de la transformation S'S [On remplace en plus dans $\vec{B}(\vec{R}_A + \vec{r}_{\alpha})$, \vec{r}_{α} par $\vec{0}$ ce qui revient à négliger le terme en $(a_0/\lambda)^2$]. Ce terme représente l'interaction du moment magnétique de spin global de A, $\vec{M}_A^{\text{sp}} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}} \vec{S}_{\alpha}$, avec $\vec{B}(\vec{R}_A)$ et peut s'écrire $-\vec{M}_A^{\text{sp}} \cdot \vec{B}(\vec{R}_A)$.

Le dernier terme de (VII-23) s'écrit en utilisant les propriétés du produit mixte

$$- \vec{D}_A \cdot \left(\frac{\vec{P}_A}{M_A} \times \vec{B}(\vec{R}_A) \right) \quad (\text{VII-23})$$

On peut considérer qu'il représente l'interaction du dipôle électrique \vec{D}_A de A avec le champ électrique rotationnel que "voit" A par suite de son déplacement à la vitesse $\frac{\vec{P}_A}{M_A}$ dans le champ magnétique $\vec{B}(\vec{R}_A)$ du rayonnement.

Finalement, les transformées par S'S des 1^{ère} et 3^{ème} lignes de (VI-8), s'écrivent à l'ordre 1 inclus en a_0/λ .

$$\sum_{\alpha} \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\beta} \frac{\vec{P}_{\beta}^2}{2m_{\beta}} - (\vec{M}_A^{ob} + \vec{M}_A^{sp}) \cdot \vec{B}(\vec{R}_A) - (\vec{M}_B^{ob} + \vec{M}_B^{sp}) \cdot \vec{B}(\vec{R}_B) - \vec{D}_A \cdot \left(\frac{\vec{P}_A}{M_A} \times \vec{B}(\vec{R}_A) \right) - \vec{D}_B \cdot \left(\frac{\vec{P}_B}{M_B} \times \vec{B}(\vec{R}_B) \right) \quad (VII-24)$$

La 2^{ème} ligne ^(de VI-8) reste inchangée. Reste à étudier la transformée de la 4^{ème} ligne.

d) Transformés par S'S de a_i et a_i^+

Les arguments des exponentielles de S', sont comme pour S, des combinaisons linéaires des a_i et a_i^+ . Donc S' est également un "opérateur de déplacement" pour a_i et a_i^+

$$S'S a_i S^+ S'^+ = S'(a_i + p_i) S'^+ = S' a_i S'^+ + p_i = a_i + p_i' + p_i \quad (VII-25)$$

p_i a déjà été donné en VI-19. p_i' se calcule immédiatement à partir de VII-7 et de VI-20. On a $p_i' = p_i'A + p_i'B$ avec

$$p_i'A = \frac{i}{2\hbar} \sum_{\alpha} e_{\alpha} r_{\alpha j} r_{\alpha k} \partial_j \left[\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} (\vec{e}_{\lambda})_k e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_A} \right] \quad (VII-26)$$

[Ne pas confondre l'indice i de $p_i'A, \vec{k}_i, \omega_i$ qui repère un mode du rayonnement avec les indices j et k qui repèrent des composantes cartésiennes) On a de même :

$$S'S a_i^+ S^+ S'^+ = a_i^+ + p_i^* + p_i'^* \quad (VII-27)$$

e) Transformé de $\sum_i \hbar \omega_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}) = \mathcal{H}_R$

\mathcal{H}_R devient $\sum_i \hbar \omega_i \left[(a_i^+ + p_i^* + p_i'^*) (a_i + p_i + p_i') + \frac{1}{2} \right]$. Tous les termes où $p_i', p_i'^*$ n'interviennent pas ont déjà été calculés et discutés plus haut (\mathcal{H}_R , self-énergies $E(A), E(B)$, compensation de terme dipole-dipole de $W(A,B)$, interaction dipolaire électrique)

Terme linéaire en $a_i, a_i^+, p_i', p_i'^*$

D'après (VII-26), il vaut :

$$\sum_i \hbar \omega_i (p_i' a_i^+ + p_i'^* a_i) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} e_{\alpha} r_{\alpha j} r_{\alpha k} \partial_j \sum_i \left[\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_i L^3}} i \omega_i (\vec{e}_{\lambda})_k a_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_A} + c. h. \right] + \text{Terme analogue } \alpha \rightarrow \beta \quad (VII-28)$$

c-à-d encore

$$- \varphi_{jk}^A \partial_j E_k(\vec{R}_A) - \varphi_{jk}^B \partial_j E_k(\vec{R}_B) \quad (VII-29)$$

On voit apparaître l'interaction avec les gradients des champs électrique du rayonnement en \vec{R}_A et \vec{R}_B des moments quadripolaires électriques de A et B.

$$\varphi_{jk}^A = \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2} (r_{\alpha j} r_{\alpha k} - \frac{1}{3} r_{\alpha}^2 \delta_{jk}) \quad (VII-30)$$

Le terme en $r_{\alpha}^2 \delta_{jk}$ a été rajouté de manière à mettre φ_{jk} sous forme d'un tenseur symétrique de trace nulle. La contribution de ce terme est nulle

Lorsqu'on le reporte dans VII-29, car $\delta_{jk} \partial_j E_k = \partial_j E_j = 0$ (\vec{E} est transverse)

Termes dépendant de p_i, p_i^* et d'ordre 0 en a_i et a_i^+

Nous ne donnerons pas le calcul de ces termes. Ceux qui ne dépendent que de A, ou que de B, représentent des termes supplémentaires de self énergie $E'(A), E'(B)$ qui viennent corriger $E(A)$ et $E(B)$.

Ceux qui dépendent à la fois de A et de B compensent les termes d'interaction dipole-quadripôle et quadripôle-quadripôle qui apparaissent dans le développement de $W(A,B)$ en puissances de $\frac{a_0}{R}$.

Il ne serait pas cohérent de poursuivre le calcul à des ordres supérieurs en $\frac{a_0}{\lambda}$, c-à-d en $\frac{a_0 \omega}{c}$. On obtiendrait en effet des termes en $\frac{1}{c^2}, \frac{1}{c^3} \dots$ devant lesquels les corrections relativistes liées aux particules, et dont nous n'avons pas tenu compte, ne seraient plus négligeables.

En conclusion,

voir la remarque à la page VII-8 pour voir ce qui se passe pour des ions.

L'hamiltonien d'un ensemble d'atomes ou de molécules (systèmes globalement neutres de charges liées), non relativistes, interagissant avec le champ électromagnétique quantifié, peut être mis sous la forme:

$$\begin{aligned}
 H_0 & \left\{ \begin{aligned} & \sum_{\alpha} \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\alpha' < \alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_{\alpha} e_{\alpha'}}{r_{\alpha\alpha'}} + \text{Terme analogue } \alpha \rightarrow \beta \\ & \text{énergie de A non couplé au rayonnement} \\ & + \sum_i \hbar \omega_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}) \\ & \text{Energie du rayonnement libre} \end{aligned} \right. \\
 H_I & \left\{ \begin{aligned} & - \vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) - \rho_{jk}^A \partial_j E_k(\vec{R}_A) + \text{Terme analogue } A \rightarrow B \\ & \text{couplage avec le champ électrique et son gradient} \\ & - (\vec{M}_A^{orb} + \vec{M}_A^{sp}) \cdot \vec{B}(\vec{R}_A) - \vec{D}_A \left[\frac{\vec{P}_A}{M_A} \times \vec{B}(\vec{R}_A) \right] + \text{Terme analogue } A \rightarrow B \\ & \text{couplage avec le champ magnétique} \\ & + \underbrace{E(A) + E'(A)}_{\text{Partie de la Self énergie de A}} + \text{Terme analogue } A \rightarrow B \end{aligned} \right.
 \end{aligned}
 \tag{VII-31}$$

⑤ Equivalence des 2 hamiltoniens (VI-8) et (VII-31) pour le calcul des amplitudes de diffusion (Matrice S de la théorie des collisions).

Lorsqu'on calcule un processus de diffusion, on part, très loin dans le passé, d'un ensemble de particules (ici des atomes et des photons) très éloignées les unes des autres et donc n'interagissant pas. Les particules se rapprochent, les unes des autres, interagissent, puis se séparent. On recherche l'amplitude de probabilité pour avoir, très loin dans le futur, un autre état correspondant à des particules très éloignées et donc, de nouveau, n'interagissant pas.

La manière la plus rigoureuse de résoudre un tel problème consiste

à travailler avec des paquets d'ondes obtenus en superposant convenablement des états propres de H . On peut cependant utiliser une approche plus simple et moins rigoureuse. Les états initial $|\varphi_i\rangle$ (à $t = -t_1$) et final $|\varphi_f\rangle$ (à $t = t_2$) sont pris sous la forme d'états propres de H_0 (ce qui est justifié puisque les particules sont très éloignées et n'interagissent pas à ces 2 instants). On calcule l'élément de matrice entre $|\varphi_i\rangle$ et $\langle\varphi_f|$ de l'opérateur d'évolution (en représentation d'interaction) $U(t_2, -t_1)$ relatif à l'hamiltonien total $H = H_0 + H_I$. En fait, H_I est multiplié par un facteur de branchement et de débranchement qui tend vers 0 quand $|t| \rightarrow \infty$ et qui autrement est égal à 1, par exemple $e^{-\epsilon|t|}$ avec $\epsilon > 0$ très petit. t_1 et t_2 satisfont à $t_1 \gg \frac{1}{\epsilon}$ $t_2 \gg \frac{1}{\epsilon}$. On fait tendre ϵ vers 0 à la fin des calculs. Ce facteur de branchement et de débranchement très lent de l'interaction "simule" les 2 phases du processus réel où les 2 particules se rapprochent les unes des autres et commencent à interagir, puis s'éloignent et cessent d'interagir.

Si l'on part de la 1^{ère} forme de H donnée par (VI-8), l'opération précédente est réalisée si l'on multiplie les diverses charges e_α et e_β par $e^{-\epsilon|t|}$ dans la 1^{ère} et la 3^{ème} ligne de (VI-8) et dans le dernier terme de la 2^{ème} ligne [terme $w(A, B)$]. Pour $|t| \rightarrow \infty$, on a alors

$$H \xrightarrow{|t| \rightarrow \infty} \sum_{\alpha} \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_{\alpha' > \alpha} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_\alpha e_{\alpha'}}{r_{\alpha\alpha'}} + \text{Même terme } \alpha \rightarrow \beta + \sum_i \hbar \omega_i (a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}) = H_0 \tag{VII-32}$$

ce qui représente bien l'hamiltonien d'atomes et de photons n'interagissant pas mutuellement.

Introduisons alors le même facteur de branchement et débranchement de $e^{-\epsilon|t|}$ dans les charges e_α et e_β qui figurent dans l'expression des transformations unitaires S et S' (cf VII-7 et VII-8). On vérifie que ce facteur se retrouve dans les 3 dernières lignes de VII-31 [en particulier $w(A, B)$ est exactement compensé à chaque instant]. Donc, le nouvel hamiltonien tend lui aussi vers H_0 quand $|t| \rightarrow \infty$.

Par ailleurs, S et S' tendent vers 1 quand $|t| \rightarrow \infty$ et les états initiaux et finaux ont même expression dans les 2 représentations.

Finalement, comme on passe d'une représentation à l'autre par une transformation unitaire, que l'on peut réaliser simultanément un branchement et un débranchement de l'interaction dans les 2 représentations et que les états initiaux et finaux sont décrits par les mêmes kets, on en déduit que la matrice S calculée dans la base des états propres de H_0 est la même dans les 2 représentations.

Nous vérifierons effectivement le résultat précédent sur un certain nombre d'exemples à l'ordre le plus bas en H_I/H_0 où l'amplitude de diffusion n'est pas nulle (par exemple diffusion Rayleigh). D'après la discussion précédente, l'équivalence entre les 2 matrices S est valable à tous les ordres en H_I/H_0 et pas seulement à l'ordre le plus bas.

Remarques

(i) Lorsque $|t| \rightarrow +\infty$, le seul état atomique qui puisse subsister est l'état fondamental. Or, on pose souvent le problème de l'émission spontanée en ces termes : on part à $t=0$ de l'état $|e; 0\rangle$ (atome dans l'état excité e en l'absence de tout photon). Quelle est l'amplitude de probabilité de trouver le système dans le même état à un instant ultérieur t ?

La difficulté qui surgit est que, à $t=0$, l'état décrit par $|e, 0\rangle$ dans une représentation n'est plus décrit par le même ket dans l'autre représentation. Quel état initial et quelle représentation faut-il choisir ?

La réponse est qu'un tel état initial représente une schématisation excessive du problème (suffisante cependant lorsqu'on s'intéresse à certaines questions). Il faut expliquer comment on excite l'atome, par exemple en partant à $t=-\infty$ de l'atome dans l'état fondamental et en envoyant sur lui un projectile, par exemple un photon décrit par un paquet d'ondes, qui va l'exciter au voisinage de $t=0$. On est alors ramené à un problème de diffusion (résonante) et le raisonnement précédent s'applique.

(ii) (Remarque à placer immédiatement après VII-31).

Que se passe-t-il si un atome, A par exemple, n'est plus globalement neutre ? Soit $e_A = \sum e_x$ la charge globale de l'ion A . Il est facile de repérer les endroits du calcul précédent, où l'on a utilisé la neutralité de A .

- Expression (VII-12). Le 3^{ème} terme du 2^{ème} membre de VII-12 n'est plus nul. On vérifie aisément que les nouveaux termes auxquels il donne naissance peuvent s'écrire :

$$-\frac{e_A}{M_A} \vec{P}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A) + \frac{e_A^2}{2M_A} (\vec{A}(\vec{R}_A))^2 \tag{VII-33}$$

On reconnaît les termes d'interaction liés à une charge libre e_A de masse M_A , d'impulsion \vec{P}_A , de position \vec{R}_A (atome A considéré globalement)

- Dans $w(A, B)$ existent des termes d'interaction entre la charge globale e_A de A (monopôle) et les multipôles de B . Ces termes ne sont pas compensés par la transformation de χ_A .

Il faut donc rajouter ces termes ainsi que (VII-33) à (VII-31), c'est à dire tous les effets liés à la charge globale e_A portée par A . Comme l'atome A dans son ensemble est libre, la fonction d'onde de son centre de masse n'est pas concentrée forcément dans une région de l'espace et on ne peut plus introduire de développement multipolaire pour transformer (VII-33)

Bibliographie

E.A. POWER, S. ZIENAU Phil. Trans. Roy. Soc. 251, 427 (1959)
 Nuovo Cimento 6, 7 (1957)

E.A. POWER. Introductory quantum Electrodynamics Longmans, 1964
 Mathematical Physics Series

J. FIUTAK. Canad. Journal of Physics 41, 12 (1963)

But de ce §

- Présenter un exemple simple de calcul de matrice S utilisant le développement de perturbations de l'opérateur d'évolution.
- Vérifier sur un cas concret l'équivalence entre les hamiltoniens VI-8 et VII-31.
- Discuter, en fonction de l'énergie des photons incidents, les différents types de diffusion qui peuvent prendre place lorsqu'on envoie des photons sur un atome (diffusion Rayleigh, Raman, Thomson, Compton...)
(Le cas de la diffusion résonnante sera examiné ultérieurement)

A - Généralités sur le calcul d'une amplitude de transition.① Opérateur d'évolution

- $U(t'', t')$: opérateur d'évolution relatif à l'hamiltonien total $H_0 + V$
- $U_0(t'', t') = e^{-\frac{iH_0(t''-t')}{\hbar}}$ " " " " " " " " "non-perturbé" H_0
- Développement de perturbations de U (cf Messiah p. 620)

$$U(t'', t') = \sum_{n=0}^{\infty} U^{(n)}(t'', t') \quad (\text{VIII-1})$$

$$U^{(n)}(t'', t') = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t'' \geq \tau_n \geq \tau_{n-1} \geq \dots \geq \tau_1 \geq t'} dt_n dt_{n-1} \dots dt_1 U_0(t'', \tau_n) V(\tau_n) U_0(\tau_n, \tau_{n-1}) V(\tau_{n-1}) \dots V(\tau_1) U_0(\tau_1, t') \quad (\text{VIII-2})$$

Noter l'ordre des temps $\tau_n, \tau_{n-1}, \dots, \tau_1$.

Le système "se propage" librement de t' à τ_1 , subit une interaction à τ_1 , puis se propage librement de τ_1 à τ_2 , subit une interaction à τ_2 , et ainsi de suite jusqu'à la $n^{\text{ème}}$ interaction à τ_n après laquelle il se propage librement jusqu'à t'' .

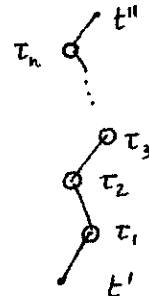


Figure 1

- Opérateur d'évolution en représentation d'interaction (R.I.)

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle \quad (\text{VIII-3})$$

Si $V=0$, le vecteur d'état $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ en R.I. n'évolue pas

$$|\tilde{\psi}(t'')\rangle = \tilde{U}(t'', t') |\tilde{\psi}(t')\rangle \quad (\text{VIII-4})$$

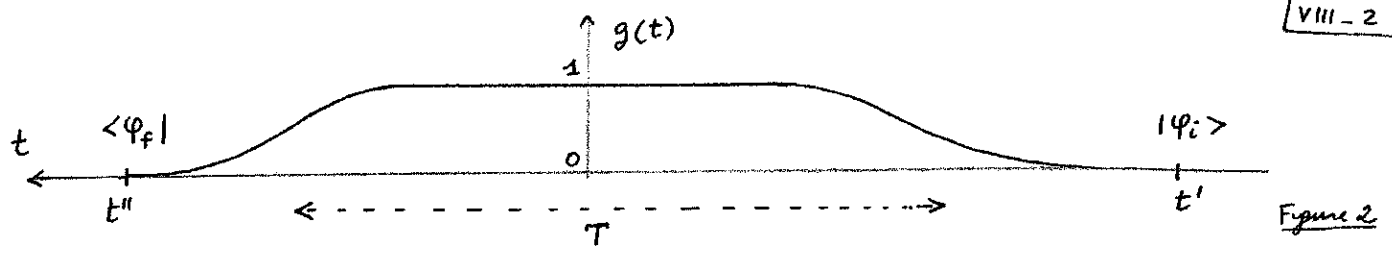
$$|\psi(t'')\rangle = U(t'', t') |\psi(t')\rangle \quad (\text{VIII-5})$$

De VIII-3, VIII-4 et VIII-5, on tire immédiatement

$$\tilde{U}(t'', t') = e^{iH_0 t''/\hbar} U(t'', t') e^{-iH_0 t'/\hbar} \quad (\text{VIII-6})$$

② Amplitude de transition

- Supposons que l'on étudie un processus de diffusion. V est indépendant du temps. Le déroulement du processus s'étudie avec des paquets d'ondes.
- Pour simplifier les calculs, on "simule" les phases initiale et finale des processus en "branchant" et "débranchant" très lentement le couplage V (cf discussion pages VII-5 et VII-6).
 V est multiplié par la fonction $g(t)$ représentée sur la figure 2. La largeur T de cette fonction est la durée de la collision.



Etat initial $|\varphi_i\rangle$ à t' avant branchement V
 Etat final $\langle\varphi_f|$ à t'' après débranchement V
 Amplitude de transition $S_{fi} = \langle\varphi_f| \tilde{U}(t'', t') |\varphi_i\rangle$ (VIII-7)

Ordre 0 D'après (VIII-7), (VIII-6) et (VIII-2)

$$S_{fi}^{(0)} = \langle\varphi_f| \tilde{U}^{(0)}(t'', t') |\varphi_i\rangle = \langle\varphi_f| e^{iH_0 t''/\hbar} e^{-iH_0(t''-t')/\hbar} e^{-iH_0 t'/\hbar} |\varphi_i\rangle = \langle\varphi_f| \varphi_i\rangle = S_{fi} \quad \text{(VIII-8)}$$

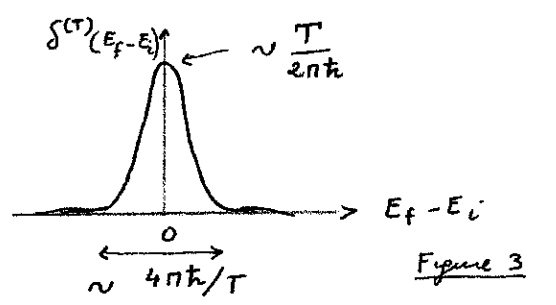
Ordre 1 Toujours d'après les mêmes formules,

$$S_{fi}^{(1)} = \langle\varphi_f| \tilde{U}^{(1)}(t'', t') |\varphi_i\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^{t''} dt_1 \langle\varphi_f| e^{iH_0 t''/\hbar} e^{-iH_0(t''-t_1)/\hbar} V(t_1) g(t_1) e^{-iH_0(t_1-t')/\hbar} e^{-iH_0 t'/\hbar} |\varphi_i\rangle \quad \text{(VIII-9)}$$

Comme $g(t_1) = 0$ pour $t_1 < t'$ et $t_1 > t''$, on peut étendre les bornes d'intégration à $\pm\infty$ et obtenir :

$$S_{fi}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 g(t_1) e^{i(E_f - E_i)t_1/\hbar} = -2\pi i V_{fi} \delta^{(T)}(E_f - E_i) \quad \text{(VIII-10)}$$

$\delta^{(T)}(E_f - E_i)$ fonction très étroite, centrée en $E_f - E_i = 0$, ressemblant à une fonction de diffraction "apodisée" et tendant vers $\delta(E_f - E_i)$ quand $T \rightarrow \infty$ (voir figure 3)



D'après VIII-10, conservation de l'énergie à \hbar/T près

Ordre 2

$$S_{fi}^{(2)} = \langle\varphi_f| \tilde{U}^{(2)}(t'', t') |\varphi_i\rangle = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{t_1}^{+\infty} dt_2 \sum_k e^{iE_f t_2/\hbar} V_{fk} g(t_2) e^{-iE_k(t_2-t_1)/\hbar} V_{ki} g(t_1) e^{-iE_i t_1/\hbar} \quad \text{(VIII-11)}$$

On peut se débarrasser de la restriction $t_2 \geq t_1$, et par suite étendre à $-\infty$ la borne inférieure de l'intégration sur t_2 , en multipliant l'intégrand de VIII-11 par $\theta(t_2 - t_1)$ où $\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$

$$S_{fi}^{(2)} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \sum_k e^{iE_f t_2/\hbar} V_{fk} g(t_2) e^{-iE_k(t_2-t_1)/\hbar} \theta(t_2 - t_1) V_{ki} g(t_1) e^{-iE_i t_1/\hbar} \quad \text{(VIII-12)}$$

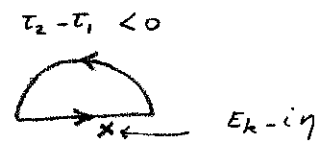
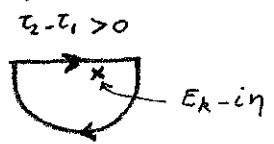
Par ailleurs, on a :

$$e^{-iE_k(t_2-t_1)/\hbar} \theta(t_2 - t_1) = \lim_{\eta \rightarrow 0_+} -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iE(t_2-t_1)/\hbar}}{E + i\eta - E_k} dE \quad \text{(VIII-13)}$$

Intégrons en effet le second membre de VIII-13 par la méthode des résidus. La fonction a un pôle en $z = E_k - i\eta$

Pour $\tau_2 - \tau_1 > 0$, il faut fermer le contour vers le bas (pour avoir $\text{Im } z < 0$ et la partie réelle de l'argument de l'exponentielle $e^{-iz(\tau_2 - \tau_1)/\hbar} < 0$). Le contour enferme alors le pôle et l'on obtient comme résultat $e^{-iE_k(\tau_2 - \tau_1)/\hbar}$.

Pour $\tau_2 - \tau_1 < 0$, il faut fermer le contour vers le haut. Le contour n'enferme pas le pôle et on obtient 0.



Reportons VIII-13 dans VIII-12. On obtient

$$S_{fi}^{(2)} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \left(\frac{-1}{2\pi i}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dE g(\tau_2) e^{i(E_f - E)\tau_2/\hbar} g(\tau_1) e^{-i(E_i - E)\tau_1/\hbar} \underbrace{\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{V_{fk} V_{ki}}{E + i\eta - E_k}}_{V_{fi}(E)} \quad \text{VIII-14}$$

Intégrale sur $\tau_2 \rightarrow 2\pi\hbar \delta^{(\tau)}(E_f - E)$
 " " $\tau_1 \rightarrow 2\pi\hbar \delta^{(\tau)}(E_i - E)$

Les 2 fonctions varient très vite avec E . leur produit ne peut être $\neq 0$ que si $E = E_i = E_f$. Par contre $V_{fi}(E)$ varie en général beaucoup plus lentement avec E . (Nous excluons pour le moment le cas de la diffusion résonnante, où une autre valeur propre discrète E_k de H_0 est très voisine de E_i , ce qui ferait diverger $V_{fi}(E)$ au voisinage de $E = E_i$; notons cependant que des valeurs propres E_k du spectre continu peuvent coïncider avec E_i , car la présence du $i\eta$ empêche toute divergence en faisant apparaître une partie principale et une fonction δ .)

On peut donc dans VIII-14 remplacer $V_{fi}(E)$ par $V_{fi}(E_i)$ et sortir cette quantité de l'intégrale sur E qui se réduit alors à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iE(\tau_2 - \tau_1)/\hbar} dE = 2\pi\hbar \delta(\tau_2 - \tau_1) \quad \text{(VIII-15)}$$

On obtient alors en reportant (VIII-15) dans (VIII-14) :

$$S_{fi}^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \underbrace{e^{i(E_f - E_i)\tau_2/\hbar} (g(\tau_2))^2}_{2\pi\hbar \delta^{(\tau)}(E_f - E_i)} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{V_{fk} V_{ki}}{E_i + i\eta - E_k} \quad \text{(VIII-16)}$$

c-à-d encore :

$$S_{fi}^{(2)} = -2\pi i \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{V_{fk} V_{ki}}{E_i + i\eta - E_k} \delta^{(\tau)}(E_f - E_i) \quad \text{(VIII-17)}$$

B - Section efficace de diffusion non-résonnante d'un photon par un atome, calculée à l'ordre 2 inclus en e.

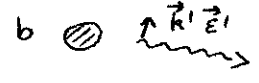
① Notations

Etat initial $|\varphi_i\rangle = |a, \vec{k}, \vec{E}\rangle$
 Atome dans l'état fondamental $|a\rangle$
 en présence d'un photon \vec{k}, \vec{E}



Etat final $|\varphi_f\rangle = |b, \vec{k}', \vec{E}'\rangle$

Atome dans l'état $|b\rangle$ (qui peut être soit identique à $|a\rangle$, soit un autre sous-niveau de l'état fondamental, soit un autre état excité discret ou continu) en présence d'un photon \vec{k}', \vec{E}'



Si $|a\rangle = |b\rangle$: diffusion élastique
 $|a\rangle \neq |b\rangle$: diffusion inélastique

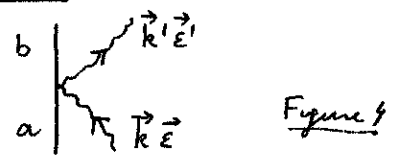
- On suppose le noyau très lourd, à l'origine des coordonnées. (On néglige donc le recul de l'atome lors de la diffusion des photons, ce qui introduit des erreurs relatives d'ordre $\hbar\omega/Mc^2 \ll 1$).
- Hamiltonien d'interaction des Z électrons (on ignore les spins).

$$H_I = - \underbrace{\frac{e}{m} \sum_{\alpha=1}^Z \vec{A}(\vec{r}_\alpha) \cdot \vec{p}_\alpha}_{H_{I1}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^Z \vec{A}^2(\vec{r}_\alpha)}_{H_{I2}} \quad (VIII-18)$$

\vec{r}_α : position de l'électron α par rapport à l'origine (noyau)
 \vec{p}_α : impulsion de l'électron α .

② Amplitude de diffusion à l'ordre 2 inclus en e.

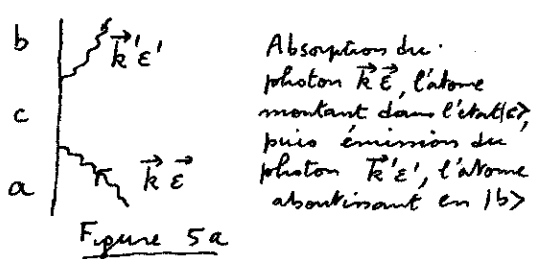
- H_{I2} relie directement $|\varphi_i\rangle \rightarrow \bar{a}|\varphi_f\rangle$
 (Terme en e^2) cf diagramme a' contre (figure 4)



En recherchant le coefficient de $a_{\vec{k}'\vec{E}'}^+, a_{\vec{k}\vec{E}}^+$ dans le développement de H_{I2} en a et a† et en utilisant VIII-10, on obtient :

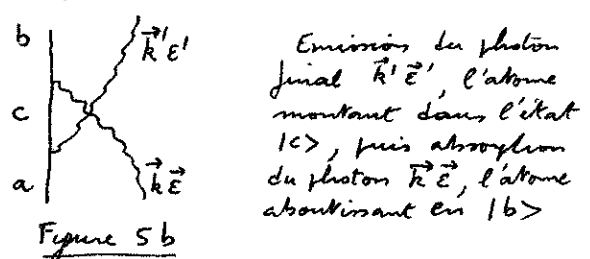
$$-2\pi i \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \vec{E}' \cdot \vec{E} \langle b | \sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_\alpha} | a \rangle \delta^{(T)} [E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega'] \quad (VIII-19)$$

- H_{I1} relie indirectement $|\varphi_i\rangle \rightarrow \bar{a}|\varphi_f\rangle$ par 2 types d'états intermédiaires possibles représentés sur les figures 5a et 5b.



Absorption du photon $\vec{k}\vec{E}$, l'atome montant dans l'état $|c\rangle$, puis émission du photon $\vec{k}'\vec{E}'$, l'atome aboutissant en $|b\rangle$

Figure 5a



Émission du photon final $\vec{k}'\vec{E}'$, l'atome montant dans l'état $|c\rangle$, puis absorption du photon $\vec{k}\vec{E}$, l'atome aboutissant en $|b\rangle$

Figure 5b

Processus d'ordre 2 en H_{I1} . Donnent des termes en e^2 comparable à (VIII-19). On vérifie aisément que tous les autres processus possible donnent des termes d'ordre supérieur en e.

Notons que la diffusion résonnante, que nous avons exclue ici, correspond à un processus du type de celui de la figure 5a, l'état $|c\rangle$ étant un état discret d'énergie E_c très voisine de $E_a + \hbar\omega$.

En utilisant VIII-16 et VIII-17 on obtient immédiatement la contribution des processus des figures 5a et 5b à l'amplitude de diffusion

$$-2\pi i \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \delta^{(T)} [E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega'] \times \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{m} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\frac{(\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{p}_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha})_{ca}}{E_a + \hbar\omega + i\eta - E_c} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{p}_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha})_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}})_{ca}}{E_a + i\eta - E_c - \hbar\omega'} \right] \quad VIII-20$$

- En ajoutant VIII-19 et VIII-20, on obtient l'amplitude de diffusion à l'ordre 2 inclus en e.

$$S_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} = S_{ab} S_{\vec{R}\vec{k}'} S_{\vec{e}\vec{e}'} - 2\pi i S^{(T)}(E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega') \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \mathcal{P}_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} \quad (\text{VIII-21})$$

avec

$$\mathcal{P}_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} = \left\{ \vec{e}' \cdot \vec{e} \langle b | \sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_{\alpha}} | a \rangle + \frac{1}{m} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\frac{(\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{bc} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}} (\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ca} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha}}}{E_a + \hbar\omega + i\eta - E_c} + \frac{(\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{bc} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha}} (\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ca} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}}}{E_a + i\eta - E_c - \hbar\omega'} \right] \right\} \quad (\text{VIII-22})$$

Le 1^{er} terme de VIII-21, qui est l'amplitude de diffusion à l'ordre 0 (cf VIII-8) n'intervient que pour la diffusion élastique vers l'avant.

- Approximation dipolaire électrique

Si $ka_0, k'a_0 \ll 1$ (VIII-23)

on peut remplacer dans VIII-22 toutes les exponentielles par 1 et on obtient alors l'expression suivante pour \mathcal{P} (ou Z est le nombre d'électrons) :

$$\mathcal{P}_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} = \left\{ Z \vec{e}' \cdot \vec{e} \langle b | a \rangle + \frac{1}{m} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\frac{(\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ca}}{E_a + \hbar\omega + i\eta - E_c} + \frac{(\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{bc} (\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ca}}{E_a + i\eta - E_c - \hbar\omega'} \right] \right\} \quad (\text{VIII-24})$$

- Remarque

Si le moyen de l'atome étudié est situé non à l'origine des coordonnées mais au point \vec{R}_A , il faut remplacer dans VIII-22 tous les \vec{r}_{α} et $\vec{r}_{\alpha'}$ par $\vec{r}_{\alpha} + \vec{R}_A$ et $\vec{r}_{\alpha'} + \vec{R}_A$ (les \vec{r}_{α} représentant toujours les positions des électrons par rapport au moyen). On voit alors aisément qu'il faut multiplier (VIII-22) (ainsi d'ailleurs que VIII-24) par le facteur $e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_A}$

Ce facteur est sans importance lorsqu'on a un seul atome A. (il disparaît quand on prend le module au carré de S). Par contre quand on considère la diffusion d'un photon par plusieurs atomes A, B, ..., il faut garder ce facteur car il joue un rôle important pour comprendre les interférences, quand elles existent, entre les amplitudes de diffusion par les divers atomes.

③ Section efficace de diffusion.

- Nous ne considérons pas la diffusion élastique vers l'avant. (Le 1^{er} terme de VIII-21) est nul.

- Quand on prend le carré du module de S , on voit apparaître le carré de $S^{(T)}(E_f - E_i)$, qui a bien un sens puisque $S^{(T)}$ n'est pas une vraie distribution δ .

On voit sur la figure 3 que $[S^{(T)}(E_f - E_i)]^2$ est encore une fonction très étroite, centrée en $E_f - E_i = 0$. Mais son intégrale au lieu d'être égale à 1 comme $S^{(T)}$ est égale à $\frac{1}{2\pi\hbar}$ (aire d'un triangle de base $4\pi\hbar/T$ et de hauteur $T^2/4\pi^2\hbar^2$).

On peut donc écrire :

$$[\delta^{(T)}(E_f - E_i)]^2 \approx \frac{T}{2\pi\hbar} \delta^{(T)}(E_f - E_i) \quad (\text{VIII-25})$$

(On peut vérifier analytiquement VIII-25 quand on prend pour $g(t)$ (cf figure 2) une fonction créneau de longueur T et de hauteur 1.

Si l'on branche et débranche V très lentement mais sur un temps court devant T , $g(t)$ reste voisin d'un créneau avec des bords "arrondis"; la fonction $\delta^{(T)}$ de la figure (3) est une fonction de diffusion "apodisée" et on se convainc aisément que VIII-25 reste valable à des termes d'ordre inférieur à 1 en T près.)

En plus de la conservation de l'énergie à $\frac{\hbar}{T}$ près, (VIII-25) exprime que la probabilité de transition de $|\varphi_i\rangle$ vers $|\varphi_f\rangle$ est proportionnelle à \sqrt{T} (la durée de la collision). On peut donc définir une probabilité de transition par unité de temps

$$W_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E} = \frac{|\delta_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E}^{(T)}|^2}{T} \quad (\text{VIII-26})$$

On observe les photons diffusés dans un angle solide $d\Omega$ autour de \vec{k}' mais on ne mesure pas leur énergie avec une précision de l'ordre de $\frac{\hbar}{T}$. Il faut donc sommer (VIII-26) sur les états finaux compris dans $d\Omega$, mais d'énergie quelconque. La présence de $\delta^{(T)}(E_f - E_i)$ au second membre de (VIII-25) fait apparaître lors de cette sommation la densité d'états finaux $\rho(E_f = E_i)$ au voisinage de $E_f = E_i$.

En utilisant VIII-21, VIII-25 et VIII-26, on obtient pour la probabilité de diffusion par unité de temps d'un photon dans l'angle solide $d\Omega$ autour de \vec{k}' (l'atome passant de a à b):

$$\frac{dW}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar^2}{4\epsilon_0^2 L^6} \frac{e^4}{\omega\omega' m^2} \left| \sum_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E} \delta_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E}^{(T)} \right|^2 \rho(\hbar\omega' = \hbar\omega - E_a + E_b) \quad (\text{VIII-27})$$

(généralisation de la règle d'or de Fermi)

- Calcul de ρ .

Nombre d'états du photon dans le volume d^3k'

$$\frac{d^3k'}{(2\pi/L)^3} = \frac{k'^2 dk' d\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\omega'^2}{c^3} \frac{d\hbar\omega'}{\hbar} d\Omega \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \rho(E) dE d\Omega \quad (\text{VIII-28})$$

on en tire
$$\rho(E) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{\omega'^2}{c^3} \frac{1}{\hbar} \quad (\text{VIII-29})$$

- Flux incident Φ_i de photons.

1 photon dans L^3 se propageant à la vitesse c

$$\Phi_i = \frac{c}{L^3} \quad (\text{VIII-30})$$

- Section efficace de diffusion.

S'obtient en divisant la probabilité de transition par unité de temps par le flux incident.

En utilisant (VIII-27), (VIII-29) et (VIII-30), on obtient finalement pour la section efficace différentielle de diffusion

$$\frac{d\sigma_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}}}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} \left| \mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} \right|_{\omega' = \omega - \frac{E_a - E_b}{\hbar}}^2 \quad (\text{VIII-31})$$

$$\text{ou } r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mc^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \frac{\hbar}{mc} = \alpha \lambda_c = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ mètre} \quad (\text{VIII-32})$$

est le rayon classique de l'électron et \mathcal{C} est donné par (VIII-22)

④ Transformation algébrique de l'amplitude \mathcal{C} . Vérification de l'équivalence entre les hamiltoniens $-\vec{A}\cdot\vec{p}$, \vec{A}^2 et $-\vec{D}\cdot\vec{E}$. (à l'approx. dipolaire électrique)

a) Relation entre les éléments de matrice de \vec{r} et ceux de \vec{p} .

$$\text{De l'égalité } [\vec{r}_\alpha, H_0] = i\hbar \frac{\partial H_0}{\partial \vec{p}_\alpha} = i\hbar \frac{\vec{p}_\alpha}{m} \quad (\text{VIII-33})$$

on déduit immédiatement

$$\langle k | \vec{p}_\alpha | l \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_l - E_k) \langle k | \vec{r}_\alpha | l \rangle \quad (\text{VIII-34})$$

b) Quelques relations algébriques utiles

$$- [\vec{E}\cdot\vec{r}_\alpha, \vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'}] = E_i E'_j [\underbrace{r_{\alpha i}, p_{\alpha' j}}_{i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ij}}] = i\hbar E_i E'_i \delta_{\alpha\alpha'} = i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \vec{E}'\cdot\vec{E} \quad (\text{VIII-35})$$

Prendons les éléments de matrice des 2 membres de VIII-35 entre $|a\rangle$ et $\langle b|$. Il vient, après sommation sur α et α'

$$\sum_{\alpha\alpha'} [(\vec{E}\cdot\vec{r}_\alpha)_{bc} (\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{ca} - (\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E}\cdot\vec{r}_\alpha)_{ca}] = i\hbar Z \vec{E}'\cdot\vec{E} \langle b|a\rangle \quad (\text{VIII-36})$$

Utilisons alors (VIII-34) pour remplacer les éléments de matrice de \vec{r} par des éléments de matrice de \vec{p} . Il vient

$$Z \vec{E}'\cdot\vec{E} \langle b|a\rangle = \frac{1}{m} \sum_{\alpha\alpha'} \left[- \frac{(\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{ca}}{E_b - E_c} - \frac{(\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E}\cdot\vec{p}_\alpha)_{ca}}{E_a - E_c} \right] \quad (\text{VIII-37})$$

- ω et ω' étant reliés par la relation de conservation de l'énergie $E_a + \hbar\omega = E_b + \hbar\omega'$ (VIII-38)

on vérifie aisément les 2 identités suivantes

$$\frac{1}{E_a - E_c + \hbar\omega} - \frac{1}{E_a - E_c} = \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{(E_a - E_c + \hbar\omega)(E_a - E_c)(E_b - E_c)} - \frac{\hbar\omega}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} \quad (\text{VIII-39})$$

$$\frac{1}{E_b - E_c - \hbar\omega} - \frac{1}{E_b - E_c} = \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{(E_b - E_c - \hbar\omega)(E_b - E_c)(E_a - E_c)} + \frac{\hbar\omega}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} \quad (\text{VIII-40})$$

c) Transformation algébrique de l'expression de \mathcal{C} à l'approximation dipolaire électrique.

- Partons de l'expression VIII-24 de \mathcal{C} valable lorsque $ka_0, k'a_0 \ll 1$

Remplaçons $Z \vec{E}'\cdot\vec{E} \langle b|a\rangle$ par VIII-37. Dans le 2^{ème} dénominateur d'énergie de VIII-24, on peut grâce à VIII-38 remplacer

$E_a - \hbar\omega' - E_c$ par $E_b - \hbar\omega - E_c = E_b - E_c - \hbar\omega$. On voit alors apparai-

tre dans les coefficients de $(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_\alpha)_{ca}$ et $(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{ca}$ les quantités figurant au 1^{er} membre des identités VIII-39 et VIII-40. En utilisant ces identités, on peut donc finalement mettre \mathcal{C} sous la forme

$$\mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} = \frac{1}{m} \sum_{\alpha, \alpha'} \left\{ \hbar \omega \frac{(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{ca} - (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{ca}}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} + \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} \left[\frac{(\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{ca}}{E_a - E_c + \hbar \omega} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{ca}}{E_b - E_c - \hbar \omega} \right] \right\} \quad (\text{VIII-41})$$

$= E_a - E_c - \hbar \omega'$

En repassant des éléments de matrice de \vec{P}_α à ceux de \vec{r}_α grâce à (VIII-34), on voit que le 1^{er} terme de l'accolade devient

$$\frac{1}{m} \sum_{\alpha, \alpha'} \hbar \omega \frac{m^2}{\hbar^2} \sum_c \left[(\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ca} - (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{ca} \right]$$

$$= \frac{m\omega}{\hbar} \sum_{\alpha, \alpha'} [\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha, \vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}]_{ba} = 0 \quad \text{car } \vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha \text{ et } \vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'} \text{ commutent}$$

Faisons la même opération dans le 2^e terme. Il vient.

$$\mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} = m\omega\omega' \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\frac{(\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{ca}}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\eta} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ca}}{E_a - E_c - \hbar\omega' + i\eta} \right] \quad (\text{VIII-42})$$

(VIII-42) est strictement équivalent à VIII-24. Nous n'avons fait aucune hypothèse sur ω et ω' , à part la relation de conservation de l'énergie (VIII-38), la condition de validité de l'approximation dipolaire électrique (VIII-23) (et l'exclusion de toute résonance $E_c = E_a + \hbar\omega$). Nous avons considéré une diffusion aussi bien élastique qu'inélastique.

d) Équivalence avec l'hamiltonien $-\vec{D} \cdot \vec{E}(0)$

L'expression (VIII-42) est celle que l'on aurait obtenue ^{pour \mathcal{C}} en partant de l'hamiltonien

$$H_I = - \sum_{\alpha} e \vec{r}_\alpha \cdot \vec{E}(0) \quad (\text{VIII-43})$$

qui n'a que des éléments de matrice à 1 photon et qui ne peut induire que les 2 processus des figures 5a et 5b.

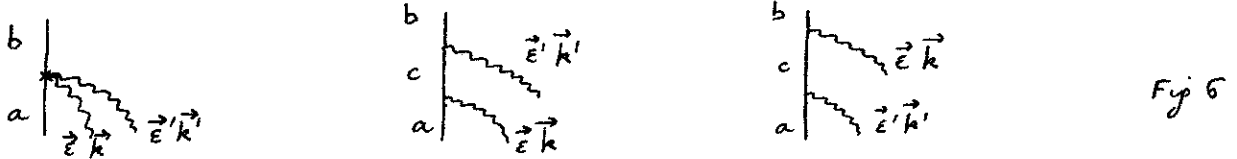
Noter la présence des facteurs ω et ω' au numérateur (\vec{E} contient un facteur ω de plus que \vec{A} au numérateur) et la présence de m qui se simplifie avec le m qui figure au dénominateur de VIII-21

Remarque : Amplitude d'absorption de 2 photons.

Supposons qu'on lieu d'avoir un photon \vec{E}, \vec{k} détruit et un autre \vec{E}', \vec{k}' créé, on ait les 2 photons \vec{E}, \vec{k} et \vec{E}', \vec{k}' détruits. On s'intéresse dans ce cas à un phénomène d'absorption à 2 photons, la condition de conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_a + \hbar\omega + \hbar\omega' = E_b \quad (IX-1)$$

Les calculs présentés plus haut se généralisent aisément à cette nouvelle situation. L'équivalent des processus représentés sur les figures 4, 5a, 5b est :



L'état c doit être ici considéré comme un état "relais". Comme plus haut, nous excluons le cas $E_c = E_a + \hbar\omega$ (et, en plus, le cas $E_c = E_a + \hbar\omega'$) où le niveau relais est résonnant pour l'absorption de l'un des 2 photons.

On trouve aisément l'amplitude de probabilité associée à l'ensemble des processus de la figure 6. À l'approximation dipolaire électrique, les formules qui généralisent (VIII-21) et (VIII-24) sont :

$$\mathcal{D}_{b, a \vec{k} \vec{E} \vec{k}' \vec{E}'} = -2\pi i \delta^{(T)}(E_a + \hbar\omega + \hbar\omega' - E_b) \frac{\hbar}{2E_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \mathcal{C}_{b, a \vec{k} \vec{E} \vec{k}' \vec{E}'} \quad (IX-2)$$

$$\mathcal{C}_{b, a \vec{k} \vec{E} \vec{k}' \vec{E}'} = \underbrace{\sum_{\alpha} \vec{E}' \cdot \vec{E} \langle b | a \rangle}_{=0} + \frac{1}{m} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\substack{c \\ \alpha'}} \left[\frac{(\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ca}}{E_a + i\eta + \hbar\omega - E_c} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ca}}{E_a + i\eta + \hbar\omega' - E_c} \right] \quad (IX-3)$$

$= E_b + i\eta + \hbar\omega - E_c$ (d'après IX-1)

L'expression (IX-3) peut être transformée de la même manière que (VIII-24). Il suffit de remarquer, d'une part, que le dernier dénominateur d'énergie de IX-3 peut être transformé, grâce à IX-1, en $E_b + i\eta - \hbar\omega - E_c$, d'autre part que VIII-39 et VIII-40 demeurent valables compte tenu de IX-1 à condition toutefois de changer le signe des derniers termes des seconds membres.

On obtient alors immédiatement, par un calcul analogue à celui des pages VIII-7 et VIII-8 :

$$\mathcal{C}_{b, a \vec{k} \vec{E} \vec{k}' \vec{E}'} = m\omega\omega' \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha'} \left[\frac{(\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{r}_{\alpha})_{ca}}{E_a + i\eta + \hbar\omega - E_c} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{r}_{\alpha})_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ca}}{E_a + i\eta + \hbar\omega' - E_c} \right] \quad (IX-4)$$

$= E_b + i\eta - \hbar\omega - E_c$

C - Discussion physique.

① Rappel de quelques résultats relatifs à la diffusion par un électron classique "claqueusement lié".

On calcule le mouvement forcé d'un électron classiquement lié à un point O (fréquence propre ω_0) et irradié par une onde plane $E e^{i\omega t}$. On tient compte de l'amortissement par rayonnement de cet électron. En calculant l'énergie rayonnée par unité de temps et en la divisant par le flux incident on obtient pour la section efficace de diffusion les résultats représentés sur la figure 7.

Pour $\omega \ll \omega_0$, σ est de l'ordre de $r_0^2 (\omega/\omega_0)^4$ et croît donc très vite avec ω .

Pour $\omega \gg \omega_0$, σ tend vers une constante de l'ordre de r_0^2 .

Pour $\omega \approx \omega_0$, σ subit une variation résonnante très arguée et passe par un maximum de l'ordre de λ_0^2 ou $\lambda_0 = c/\omega_0$ est la longueur d'onde du rayonnement ω_0 .

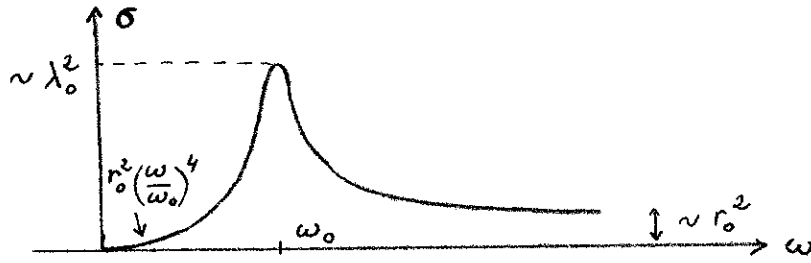


Figure 7

② Distinctions de différents domaines d'énergie et de longueur d'onde pour le photon incident.

On considère pour simplifier le cas de l'atome H.

Niveaux discrets Continuum

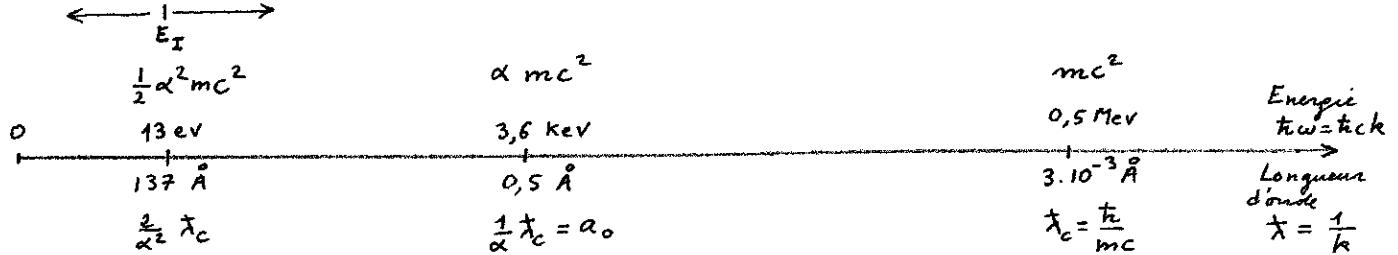


Figure 8

←-----> ←-----> ←----->

Approximation dipolaire électrique valable Approximation dipolaire électrique non valable Nécessité d'un traitement relativiste pour l'électron (Equation de Dirac)

On peut utiliser VIII-24 ou VIII-42 Il faut utiliser VIII-22

(Les figures 7 et 8 ne sont évidemment pas à l'échelle).

③ Rayonnement incident de fréquence très basse : $h\omega \ll E_c - E_a$.

a) Diffusion élastique : diffusion Rayleigh ($a = b, \omega = \omega'$)

- Vaut-il mieux utiliser VIII-24 ou VIII-42 ?

Considérons tout d'abord VIII-24 (où l'on fait $b = a$ et $\omega = \omega'$). Le 1^{er} terme n'est pas nul et vaut $Z \vec{E}' \cdot \vec{E}$. D'autre part, comme $h\omega \ll E_c - E_a$, on peut remplacer $h\omega$ par 0 dans les dénominateurs des crochets de VIII-24. Mais si on se reporte alors à l'identité VIII-37, on voit qu'il y a compensation parfaite entre le 1^{er} terme de VIII-24 et le second, calculé à l'ordre 0 en $h\omega / E_c - E_a$. Il faut donc pousser plus loin le développement de ce terme, en fait jusqu'à l'ordre 2 car le terme d'ordre 1 est nul (il est proportionnel à $[\sum_{\alpha'} \vec{e}_i \cdot \vec{r}_{\alpha'}], [\sum_{\alpha} \vec{e}_j \cdot \vec{r}_{\alpha}]]_{aa} = 0$). Tout en étant bien sûr correcte, l'expression VIII-24 n'est donc pas commode.

Considérons par contre VIII-42 (où l'on fait $\omega = \omega'$ et $b = a$). Si l'on néglige $h\omega$ devant $E_c - E_a$ dans les dénominateurs d'énergie, on obtient pour le crochet de VIII-42 une quantité qui n'est pas nulle et que l'on reconnaît aisément être $\frac{1}{e^2} \vec{E} \cdot \vec{\chi}_a \vec{E}$ où $\vec{\chi}_a$ est le tenseur de susceptibilité statique de l'état a.

$$\chi_a^{ij} = e^2 \sum_{\alpha \alpha' c} \frac{(\vec{e}_i \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ac} (\vec{e}_j \cdot \vec{r}_{\alpha})_{ca} + (\vec{e}_j \cdot \vec{r}_{\alpha})_{ac} (\vec{e}_i \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ca}}{E_a - E_c} \quad (IX-5)$$

On voit de plus à l'extérieur du crochet le facteur ω^2 qui exprime que l'ampli-

tude de diffusion varie comme ω^2 et donc la section efficace comme ω^4 , ce qui redonne le resultat classique.

(VIII-42) est donc plus commode que (VIII-24).

- En reportant (IX-5) dans (VIII-42) puis dans (VIII-31), on obtient la section efficace de diffusion Rayleigh.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_a^{\text{Rayleigh}} = r_0^2 \frac{m^2}{c^4} \omega^4 \left(\vec{E}' \vec{\chi}_a \vec{E}\right)^2 \quad (IX-6)$$

Le fait que cette section efficace varie tres vite avec ω est a l'origine du bleu du ciel. Les molecules de l'atmosphere ont des bandes d'absorption loins dans l'UV et diffusent beaucoup plus la partie bleue que la partie rouge du spectre visible de la lumiere solaire.

b) Diffusion inelastique : diffusion Raman ($b \neq a$, $\omega' = \omega - \frac{E_a - E_b}{\hbar}$)

Des calculs analogues aux precedents donnent :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ba}^{\text{Raman}} = r_0^2 \frac{m^2}{c^4} \omega \omega'^3 \left[\vec{E}' \vec{\chi}_{ba}(\omega) \vec{E} \right]^2 \quad (IX-7)$$

ou $\vec{\chi}_{ba}$ est un tenseur polarisabilite relatif a la transition $a \rightarrow b$.

$$\chi_{ba}^{ij}(\omega) = e^2 \sum_{c \neq a, b} \left[\frac{(\vec{e}_i \cdot \vec{r}_{ca})(\vec{e}_j \cdot \vec{r}_{cb})}{E_a - E_c + \hbar\omega} + \frac{(\vec{e}_j \cdot \vec{r}_{cb})(\vec{e}_i \cdot \vec{r}_{ca})}{E_b - E_c - \hbar\omega} \right] \quad (IX-8)$$

Si $\hbar\omega \ll E_c - E_a$, $E_c - E_b$, on peut remplacer $\hbar\omega$ par 0 dans les 2 denominateurs de (IX-8)

Remarque

La formule IX-3 pour l'absorption a 2 photons est beaucoup moins commode que IX-4.

Supposons par exemple $\hbar\omega$ et $\hbar\omega'$ tres petit devant $E_c - E_a$ et $E_c - E_b$. Les 2 termes du crochet de IX-3 se compensent a l'ordre 0 en $\hbar\omega / (E_c - E_a)$ et $\hbar\omega' / (E_c - E_b)$ [c-f identite VIII-37 ou le 1^{er} membre est nul puisque $\langle b|a \rangle = 0$]. Il faut pousser le developpement jusqu'a l'ordre 2 inclus pour obtenir une expression non nulle, equivalente d'ailleurs a l'expression IX-4 ou l'on neglige $\hbar\omega$ et $\hbar\omega'$ dans les denominateurs.

En particulier, il peut etre dangereux d'effectuer des approximations sur l'expression IX-3. Supposons par exemple que tous les niveaux relatifs c sont tres eloignes de a et b et qu'il y en ait un, c_0 , qui ait des forces d'oscillateur $f_{c_0 a}$ et $f_{c_0 b}$ tres superieures a toutes les autres (cf figure 9)

Il est alors tres tentant de ne conserver que le terme c_0 dans IX-3 et de negliger $\hbar\omega$ et $\hbar\omega'$ dans les denominateurs.

On obtient ainsi

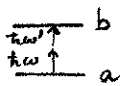
$$\sum_{c=c_0} \frac{1}{m} \left[\frac{(\vec{E}' \cdot \vec{p}_{ca})_{c_0} (\vec{E} \cdot \vec{p}_{cb})_{c_0}}{E_a - E_{c_0}} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{p}_{cb})_{c_0} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{ca})_{c_0}}{E_b - E_{c_0}} \right] \quad (IX-9)$$

Or, d'apres ce que nous avons vu plus haut, la contribution de l'ensemble des autres niveaux c (calculee elle aussi a l'ordre 0 en $\hbar\omega / E_c - E_a$ et $\hbar\omega' / E_b - E_c$) compense exactement IX-9.

La difficulte precedente tient au fait que les 2 termes de IX-9, tout en etant chacun tres importants, se compensent en grande partie, de sorte que l'on ne peut ignorer la contribution des autres niveaux. On peut montrer par contre que l'approximation consistant a garder le seul niveau relatif c_0 dans l'expression (IX-9) conduit a un resultat qui n'est plus absurde.

(cf: F.V. BUNKIN Soviet Physics JETP, 23, 1121 (1966).)

Fig 9



④ Diffusion résonnante, effet Photoélectrique.

- Lorsque ω augmente progressivement, on voit apparaître une augmentation spectaculaire de la section efficace de diffusion σ lorsque ω devient voisin de l'une des fréquences propres atomiques ω_{ca} . σ devient de l'ordre de λ_{ca}^2 , où λ_{ca} est la longueur d'onde associée à la transition $c \rightarrow a$. L'étude quantitative de ce phénomène nécessite d'aller plus loin dans la série des perturbations (il faut en fait resommer partiellement cette série). Nous reviendrons plus tard sur ce problème.
- Lorsque $\hbar\omega > E_I$, le photon incident peut photoioniser l'atome et disparaître. L'allure des variations de la section efficace de photoionisation en fonction de $\hbar\omega - E_I$ est représentée sur la figure 10

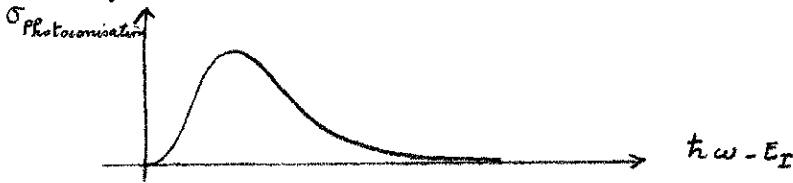


Figure 10

Lorsque $\hbar\omega \gg E_I$, σ_{photo} décroît très vite, comme $(\frac{\hbar\omega - E_I}{E_I})^{-7/2}$.

L'interprétation physique de cette décroissance rapide est simple. Quand $\hbar\omega \gg E_I$, l'électron apparaît de plus en plus libre pour le photon. Or on sait qu'un électron libre ne peut absorber réellement un photon, l'énergie et l'impulsion globales étant simultanément conservées au cours de ce processus. Voir par exemple la figure 11 a où on a représenté la relation entre énergie E et impulsion \vec{p} pour un électron libre $E = \frac{p^2}{2m}$ et pour un photon (droite $E = cp$ dont la pente c est pratiquement verticale lorsqu'on la compare à la pente des tangentes à la parabole pour $v \ll c$ pour un électron non relativiste).

Un électron initialement immobile (point O) et absorbant un photon E , $p = \frac{E}{c}$ passe du point O au point O' de la figure 11-a. Il quitte la parabole. Cette transition ne peut donc être réelle.

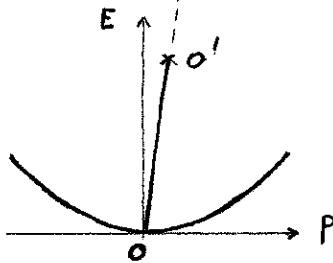


Fig 11 a

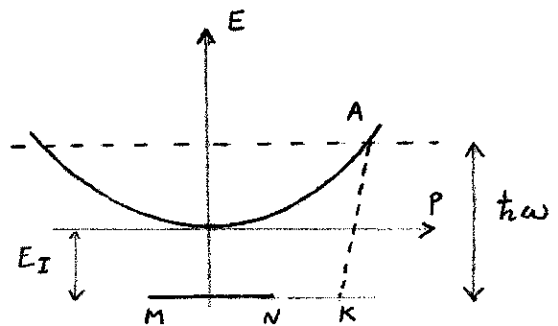


Fig 11 b

Lorsque l'électron est lié, son état fondamental peut être représenté schématiquement par un trait MN (cf figure 11 b), situé à une distance E_I au dessous de la parabole précédente qui représente maintenant le continuum des états d'énergie > 0 . La longueur de ce trait MN donne une idée de l'extension de la fonction d'onde de l'état fondamental dans l'espace des p (extension de l'ordre de \hbar/a_0). Si l'électron peut maintenant absorber réellement un photon $\hbar\omega$ et monter dans l'état schématisé par le point A, c'est en il a une amplitude de probabilité non nulle d'avoir une impulsion correspondant à celle du point K, intersection de MN avec la droite de pente c passant par A. Lorsque $\hbar\omega$ augmente, l'ordonnée

et l'abscisse de A augmentent, K va de plus en plus loin dans la queue de la fonction d'onde de l'état fondamental en représentation \vec{p} et c'est ce qui explique la décroissance très rapide de la section efficace de photoionisation (malgré l'augmentation de la densité d'états finaux).

⑤ Rayonnement incident de haute fréquence, mais de longueur d'onde grande devant les dimensions atomiques : $E_I \ll \hbar\omega \ll mc^2 \alpha$

Comme on est toujours dans les conditions de validité de l'approximation dipolaire électrique (cf figure 8), on peut toujours utiliser VIII-24 ou VIII-42.

Comme par ailleurs $E_I \ll \hbar\omega$, on peut considérer que, dans les dénominateurs d'énergie de VIII-24 ou VIII-42, $\hbar\omega$ est très grand devant $E_C - E_a$ ou $E_b - E_a$. En effet, d'après la discussion du § 4 précédent, on sait que les seuls états C du continuum qui sont couplés de manière appréciable à l'état a par H_I sont ceux dont l'énergie E_C n'est pas trop supérieure à E_I . Par conséquent dans la sommation sur C qui figure dans VIII-24 ou VIII-42, les états C pour lesquels $E_C - E_a$ ne serait pas négligeable devant $\hbar\omega$, et a fortiori devant E_I , interviennent avec un poids pratiquement nul et l'erreur commise en négligeant dans ces termes $E_C - E_a$ devant $\hbar\omega$ n'est pas importante.

a) Diffusion élastique : diffusion Thomson.

Si l'on fait $b=a$ et $\omega=\omega'$ dans VIII-24, et si l'on néglige $E_a - E_C$ devant $\hbar\omega$ dans les dénominateurs d'énergie du crochet de VIII-24, on voit que les 2 termes de ce crochet se compensent exactement : ils se réduisent en effet à $\frac{1}{m} \frac{1}{\hbar\omega} [\sum_{\alpha'} \vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'} + \sum_{\alpha} \vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha}]_{aa} = 0$ car les \vec{p}_{α} commutent. C'est le 1^{er} terme de VIII-24, $Z \vec{E}' \cdot \vec{E}$, qui est alors important. Rappelons que ce terme provient de $H_{I2} = \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2$ (Terme à 2 photons de l'hamiltonien d'interaction).

La même manipulation effectuée sur VIII-42 montre par contre que VIII-42 est nul à l'ordre 0 en $E_C - E_a / \hbar\omega$. Il faut pousser le développement jusqu'à l'ordre 2 en $E_C - E_a / \hbar\omega$ pour obtenir une quantité non nulle, qui n'est d'ailleurs autre que $Z \vec{E}' \cdot \vec{E}$.

Conclusion : Alors que pour des énergies de photon faibles devant les énergies atomiques, il est plus commode d'utiliser l'hamiltonien d'interaction $-e\vec{r} \cdot \vec{E}$, pour des énergies de photon grandes devant les énergies atomiques il devient préférable d'utiliser l'hamiltonien $-\frac{e}{2m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2$, le 2^{ème} terme $\frac{e^2}{2m} \vec{A}^2$ devenant d'ailleurs le terme prépondérant.

Lorsqu'on remplace \mathcal{C} par $Z \vec{E}' \cdot \vec{E}$ dans (VIII,31), on obtient

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Thomson}} = Z^2 r_0^2 (\vec{E}' \cdot \vec{E})^2 \quad (\text{IX-10})$$

(qui coïncide avec la section efficace d'un électron classique libre).

Remarques

- (i) σ varie comme Z^2 parce que tous les électrons atomiques sont dans un volume de dimension linéaire a_0 petite devant la longueur d'onde du rayonnement

incident. leurs mouvements forcés sous l'influence de ce rayonnement sont donc en phase; l'amplitude diffusé varie par suite en Z et la section efficace en Z^2 .

(ii) Si dans (VIII-24), on pose le développement du 2^{ème} terme à l'ordre 1 en $(E_c - E_a)/\hbar\omega$, on obtient un terme correctif qui s'écrit:

$$\frac{1}{m} \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \sum_{\alpha'} \left[\sum_{\alpha} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ac} \sum_{\alpha} (\vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ca} (E_c - E_a) - \sum_{\alpha} (\vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ac} (E_a - E_c) \sum_{\alpha'} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ca} \right] \\ = -\frac{1}{m} \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \left[\sum_{\alpha'} \vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'}, \left[\sum_{\alpha} \vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha}, H_{at} \right] \right]_{aa} = \frac{1}{m\omega^2} \left(\sum_{\alpha'} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'}) (\vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha}) V \right)_{aa} \quad (IX-11)$$

où V est l'énergie potentielle électrostatique de l'atome.

(IX-11) représente une correction d'état lié à la diffusion Thomson. Le mouvement forcé d'un électron sous l'effet du rayonnement incident n'est pas tout à fait celui d'un électron libre. Il est légèrement perturbé par suite de l'interaction électrostatique avec le noyau et les autres électrons.

b) Diffusion inélastique: diffusion Raman.

Comme $b \neq a$, le 1^{er} terme de VIII-24 est nul. Le 2^{ème} terme est nul à l'ordre 0 en $(E_c - E_a)/\hbar\omega$ et donne à l'ordre 1 une petite correction analogue à IX-11.

Dans le domaine d'énergie envisagé dans ce §, la diffusion Raman reste toujours négligeable devant la diffusion Thomson.

⑥ Rayonnement de haute fréquence et de longueur d'onde petite devant les dimensions atomiques: $2mc^2 \ll \hbar\omega < mc^2$. Diffusion Compton:

Comme nous supposons $\hbar\omega < mc^2$, nous continuerons à utiliser des formules établies à partir d'un traitement non relativiste de l'électron. Ces formules deviennent cependant de moins en moins valables lorsque $\hbar\omega$ se rapproche de mc^2 .

Comme la longueur d'onde est petite devant a_0 , l'approximation dipolaire électrique n'est plus valable et on ne peut plus utiliser VIII-24 ou VIII-42. Il faut revenir à VIII-22.

Comparons la 1^{ère} ligne et la 2^{ème} ligne de VIII-22. A l'ordre 0 en $(E_c - E_a)/\hbar\omega$, on met aisément la 2^{ème} ligne sous la forme de l'élément de matrice d'un commutateur

$$\frac{1}{m\hbar\omega} \sum_{\alpha} \left[\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha}}, \vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \right]_{ba} \quad (IX-12)$$

(Dans le § précédent, on remplaçait les exponentielles par 1 et on trouvait 0). (IX-12) se calcule sans difficulté. On trouve:

$$\frac{1}{m\omega} \langle b | \sum_{\alpha} \left((\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha}) (\vec{E} \cdot \vec{k}') + (\vec{E}' \cdot \vec{k}) (\vec{E} \cdot \vec{p}_{\alpha}) \right) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_{\alpha}} | a \rangle \quad (IX-13)$$

c'est à dire une quantité de l'ordre de $\frac{p}{m} \frac{k}{\omega} \sim \frac{v}{c}$ fois plus petite que la 1^{ère} ligne. Donc, que b soit égal à a ou différent de a , la 1^{ère} ligne de VIII-22 est prépondérante et nous prendrons donc

$$\mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} = \vec{E}' \cdot \vec{E} \langle b | e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} | a \rangle \quad (IX-14)$$

Pour simplifier, nous avons pris également un atome avec un seul électron.
 $e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}$ est un opérateur de translation dans l'espace des \vec{p} . On voit donc que l'amplitude de transition \mathcal{C} est proportionnelle au produit scalaire dans l'espace des \vec{p} de la fonction d'onde associée à l'état final $|b\rangle$ par la fonction d'onde de l'état initial $|a\rangle$ traduite de $\hbar(\vec{k}-\vec{k}')$.

a) Diffusion élastique Thomson

Le recouvrement entre la fonction d'onde $\psi_a(\vec{p})$ et la même fonction d'onde traduite diminue quand $|\vec{k}-\vec{k}'|$ augmente. Donc, l'intensité de la raie Thomson décroît.

Remarque. Revenons à un atome à plusieurs électrons. On peut écrire :

$$\langle a | \sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_{\alpha}} | a \rangle = \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \underbrace{\sum_{\alpha} \langle a | \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}) | a \rangle}_{\rho_a(\vec{r})} d^3r \quad (IX-15)$$

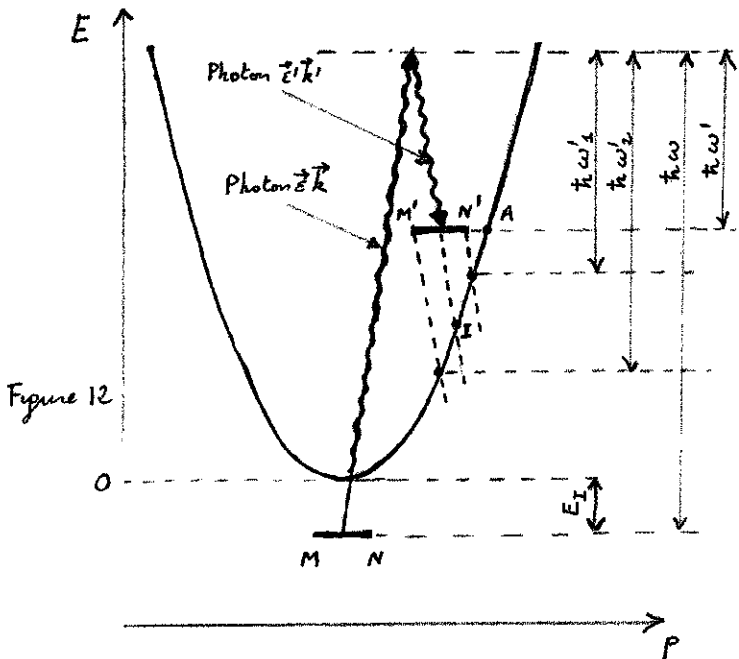
On reconnaît au 2^{ème} membre la densité électronique $\rho_a(\vec{r})$ de l'atome dans l'état a . En étudiant la répartition angulaire de la raie diffusée élastiquement, on obtient donc la T.F. de $\rho_a(\vec{r})$ et on peut par suite remonter à $\rho_a(\vec{r})$.

b) Diffusion inélastique Raman avec état atomique final discret.

$\psi_a(\vec{p})$ et $\psi_b(\vec{p})$ sont des fonctions d'ondes orthogonales. Elle ne le sont plus quand on translate $\psi_a(\vec{p})$ de $\hbar(\vec{k}-\vec{k}')$. Les raies Raman discrètes augmentent donc d'intensité quand ω augmente, puis elles disparaissent quand ω est suffisamment grand pour que $\psi_a[\vec{p}+\hbar(\vec{k}-\vec{k}')] et $\psi_b(\vec{p})$ ne se recouvrent plus.$

c) Diffusion inélastique Raman avec état atomique final dans le continu. Diffusion Compton.

Afin de pouvoir raisonner sur des figures à 2 dimensions (énergies en ordonnées, impulsions en abscisses), nous allons nous limiter à la diffusion vers l'arrière (les idées physiques demeurant les mêmes dans le cas général)



Comme sur la figure 11 b, l'état fondamental a est représenté par un trait MN (de longueur $\sim \frac{\hbar}{a_0}$) situé à une distance E_I au-dessous de la parabole qui schématise le continuum d'énergie > 0 .

Après absorption du photon $\hbar\vec{k}$ et réémission du photon $\hbar\vec{k}'$, la fonction d'onde de a est traduite et est schématisée par le trait $M'N'$. L'amplitude de transition est proportionnelle au produit scalaire de cette fonction d'onde traduite avec celle de l'état du continuum qui a pour énergie $-E_I + \hbar\omega - \hbar\omega'$ (même ordonnée que le segment $M'N'$). La fonction d'onde de cet état peut être approximée par une fonction $\delta(p-p_0)$ où p_0 est l'abscisse du point A, intersection de $M'N'$ avec la parabole.

Si l'on fixe $\hbar\omega$ et que l'on fait varier $\hbar\omega'$, on voit clairement sur la figure 12 que cette amplitude sera grande lorsque A sera à l'intérieur du segment $M'N'$, c-à-d pour $\omega'_1 \leq \omega' \leq \omega'_2$ ou ω'_1 et ω'_2 sont définies par les intersections avec la parabole des droites de pente $-c$ passant par N' et M' . (cf figure 12). On voit donc que la seule diffusion importante dans ce cas correspond à une diffusion Raman avec état final dans le continuum (le recouvrement de la fonction d'onde traduite avec les états du spectre discret, y compris l'état fondamental est trop petit). Le centre de cette raie correspond à l'ordonnée du point I de la figure 12.

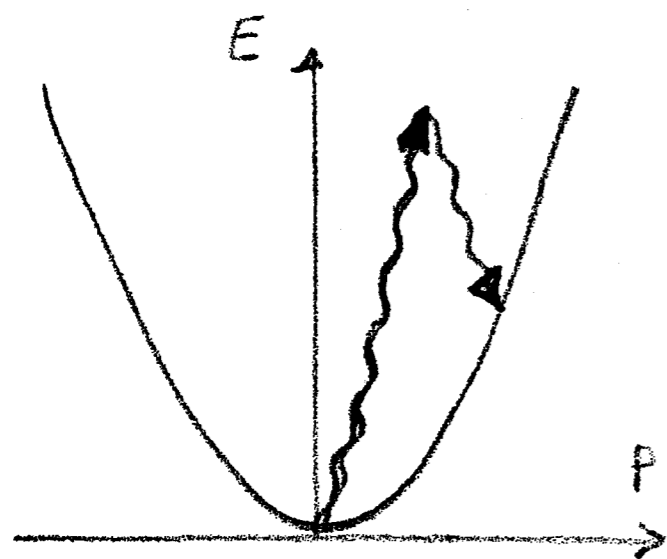


Figure 13

Cette raie n'est autre que la raie Compton d'un électron atomique. La fréquence de la raie diffusée s'obtient en effet en écrivant la conservation de l'énergie et de l'impulsion au cours du processus de diffusion.

Si l'on avait un électron libre initialement au repos, l'équivalent de la figure 12 serait la figure 13. Le fait que l'électron soit lié entraîne une légère correction sur la fréquence des photons émis (due à l'écart E_I entre MN et la parabole) et une certaine largeur de la raie Compton (due à l'incertitude en impulsion de l'état initial de l'électron).

Remarques

- (i) On peut comprendre intuitivement comment on passe, en augmentant l'énergie des photons incidents, d'une diffusion élastique Thomson à une diffusion inélastique Compton.

Dans les 2 cas, l'énergie du photon incident est grande devant l'énergie de liaison de l'électron atomique E_I .

Dans le 1^{er} cas (diffusion Thomson prépondérante), l'énergie de recul que l'électron emporterait en diffusant inélastiquement le photon, énergie qui est de l'ordre de $\frac{\hbar^2\omega^2}{mc^2}$, est petite devant E_I .

$$\frac{\hbar^2\omega^2}{mc^2} \ll E_I \quad (IX-16)$$

Comme $E_I \sim \alpha^2 mc^2$, on retrouve bien $\hbar\omega \ll mc^2$ qui est la condition de validité du § 5 (il y a donc équivalence entre les conditions : longueur d'onde grande devant les dimensions atomiques et énergie de recul de l'électron petite devant son énergie de liaison). Dans ce cas, l'électron est trop bien lié au noyau pour emporter tout seul l'énergie de recul. C'est l'atome qui recule dans son ensemble ce qui se traduit par un déplacement de fréquence $\omega \hbar\omega/Mc^2$ (ou M est la masse de l'atome) négligeable. La diffusion est élastique.

Dans le 2^{em} cas au contraire $\hbar^2\omega^2/mc^2 \gg E_I$. La liaison de l'électron est trop "molle" pour empêcher l'électron de reculer tout seul et d'emporter ainsi sous forme d'énergie cinétique une partie de l'énergie du photon incident. La diffusion est inélastique.

Les effets précédents rappellent par certains côtés l'effet Mössbauer.

- (ii) Lorsque $\hbar\omega \gtrsim mc^2$, le traitement précédent n'est évidemment plus valable. Les effets relativistes deviennent importants. La théorie correcte de la diffusion Compton repose sur l'électrodynamique quantique relativiste (formule de Klein-Nishina). Lorsque $\hbar\omega > 2mc^2$, un nouveau phénomène apparaît : la création de paires électron-positron dans le champ coulombien du noyau.

X. Interaction entre 2 atomes neutres par échange de photons - Effets de retard.

But de ce §

- Discuter quelques approches possibles du problème de l'interaction entre 2 atomes neutres (forces de Van der Waals).
Montrer que ces forces peuvent être interprétées comme résultant d'un échange de photons virtuels entre les 2 atomes.
- Moner le calcul jusqu'au bout dans 2 cas simples :
 - 1) 2 atomes H dans l'état fondamental, immobiles, séparés par une distance R.
 - 2) 2 atomes identiques, immobiles, séparés par une distance R, l'un dans un état excité, l'autre dans l'état fondamental.
- Discuter physiquement les résultats du calcul, en particulier les effets de retard liés au temps de propagation fini des photons échangés par les 2 atomes.

I Cas de 2 atomes H, immobiles, dans l'état fondamental

A. Première approche utilisant la théorie des perturbations stationnaires.

① Idée générale.

- Soient 2 atomes d'Hydrogène A et B situés en \vec{R}_A et \vec{R}_B , séparés par une distance : $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ (X-1)
On suppose $R \gg a_0$ [les fonctions d'onde des 2 atomes ne se recouvrent pas].
- Les 2 atomes ne forment pas un système isolé. En effet, même en l'absence de tout photon incident, les 2 atomes sont couplés au champ de rayonnement car, bien que globalement neutres, ils sont constitués de particules chargées (électrons, noyaux). En d'autres termes, ils peuvent émettre et absorber des photons.

Le système global qui doit être considéré comme isolé est donc le système : atome A + atome B + champ de rayonnement quantifié.

- Hamiltonien de ce système global :

$$H = \underbrace{H_A + H_B + H_R}_{H_0} + V \tag{X-2}$$

$H_A(H_B)$: hamiltonien de l'atome A (B) tout seul, tenant compte uniquement des interactions électrostatiques à l'intérieur de A (B)

H_R : hamiltonien du champ de rayonnement transverse libre (photons)

V : hamiltonien d'interaction comportant :

- x Couplage de A au rayonnement transverse $H_I^A = -\frac{e}{m} \vec{p}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2(\vec{R}_A)$
- x " " B " " " $H_I^B = H_{I1}^B + H_{I2}^B$
- x Interaction électrostatique instantané $w(A,B)$ entre A et B.

En effectuant la transformation unitaire^S discutée au chapitre VI, on peut mettre V sous une forme plus simple

- x ne contenant pas $w(A,B)$
- x ne contenant pas de termes à 2 photons du type H_{I2}^A et H_{I2}^B .

x où H_{I1}^A et H_{I1}^B sont remplacés, à l'approximation dipolaire électrique, par $-\vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A)$ et $-\vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B)$. X-2

- Si l'on néglige V , l'état fondamental de H_0 est :

$$|\varphi_0\rangle = |f_A, f_B, 0\rangle \quad (X-3)$$

Les 2 atomes A et B sont dans l'état fondamental f , en l'absence de tout photon. Prenons pour zéro d'énergie, l'énergie non-perturbée de $|\varphi_0\rangle$.
Lorsqu'on tient compte du couplage V , l'énergie de l'état fondamental est modifiée d'une quantité ΔE qui peut être calculée par la théorie des perturbations stationnaires.

ΔE est négatif. En effet, d'une part, V n'a pas d'élément diagonal dans $|\varphi_0\rangle$ (à des termes de self énergie dus à H_{I2}^A (H_{I2}^B) et indépendants de R près); d'autre part, V couple $|\varphi_0\rangle$ à des niveaux d'énergie supérieure qui "repoussent" $|\varphi_0\rangle$ vers le bas.

ΔE a une partie qui dépend de R et qui peut être considérée comme une "énergie potentielle d'interaction" entre les 2 atomes. La dérivée de ΔE par rapport à R donne la force d'attraction entre les 2 atomes.

D'où l'idée générale de l'approche de ce § A : calculer par la théorie des perturbations stationnaires l'abaissement d'énergie ΔE de l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$.

Remarque.

Ne pas confondre $\Delta E(R)$ avec l'hamiltonien d'interaction V . Les forces associées au gradient de $\Delta E(R)$ ne sont pas des nouvelles forces de la nature. Les interactions élémentaires qui interviennent dans ce problème sont toujours les interactions électromagnétiques décrites par V . $\Delta E(R)$ représente la variation avec R de l'énergie d'un état stationnaire pratique (ici l'état fondamental) du système global.

Une situation analogue se rencontre lors de l'étude du mouvement des noyaux d'une molécule diatomique. L'énergie $U(R)$ d'un état stationnaire du système électronique, calculée pour une distance R donnée des noyaux ^{supposés} fixes, apparaît comme une énergie potentielle d'interaction entre les 2 noyaux (qui vient s'ajouter à leur répulsion électrostatique directe). Une telle image n'est d'ailleurs valable que tant que le mouvement des noyaux est lent devant celui des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Cette analogie nous suggère d'ailleurs que l'image des forces de Van der Waals entre atomes neutres doit cesser d'être valable lorsque ces atomes sont animés de vitesses suffisamment grandes (de manière plus précise lorsqu'on ne peut plus négliger le déplacement des atomes pendant le temps mis par un photon virtuel pour aller de l'un à l'autre).

② Théorie élémentaire de London.

Avant d'aller plus loin rappelons très brièvement la théorie élémentaire de London.

Cette théorie consiste à ignorer le champ transverse et par suite les termes H_R , H_I^A et H_I^B et à ne tenir compte que de l'interaction électrostatique instantané entre les 2 atomes $w(A, B)$; plus précisément, on ne tient compte que des termes dipole-dipole de $w(A, B)$ déjà donné en (VI-10)

$$w(A,B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} D_{Ai} D_{Bj} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \quad (X-4) \quad \boxed{X-3}$$

On a alors $H' = \underbrace{H_A + H_B}_{H'_0} + w(A,B)$. L'état fondamental de

H'_0 est $|\psi'_0\rangle = |f_A, f_B\rangle$. Le déplacement $\Delta E'$ de $|\psi'_0\rangle$ est, à l'ordre le plus bas en $w(A,B)$, donné par :

$$\Delta E' = \sum_{\substack{e_A, e'_B \\ m_A, m'_B}} \frac{\langle f_A f_B | w(A,B) | e_A m_A, e'_B m'_B \rangle \langle e_A m_A, e'_B m'_B | w(A,B) | f_A f_B \rangle}{\underbrace{E_f + E'_f - E_e - E_{e'}}_{=0}} \quad (X-5)$$

La somme porte sur tous les états excités e_m, e'_m d'énergies $E_e, E_{e'}$ de A et B (Nous prenons $E_f = 0$). [$w(A,B)$ n'a pas d'élément diagonal, car les opérateurs D_{Ai} et D_{Bj} sont impaires. C'est pourquoi il est nécessaire d'aller jusqu'au 2^{ème} ordre de la théorie des perturbations. Comme $w(A,B)$ est en $\frac{1}{R^3}$ et que $\Delta E'$ est du second ordre en $w(A,B)$, on voit tout de suite que $\Delta E'$ varie en $\frac{1}{R^6}$.]
 (m, m' : n^{os} quantiques magnétiques)

Avant de revenir à une théorie plus rigoureuse tenant compte du champ transverse, et par suite des photons, nous allons réduire davantage l'expression (X-5). Ceci nous permettra d'effectuer certains calculs intermédiaires qui nous serviront ultérieurement.

Calcul de $\Delta E'$.

En reportant (X-4) dans (X-5), on obtient :

$$\Delta E' = - \sum_{\substack{e_A, e'_B \\ m_A, m'_B}} \sum_{ijlm} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \left(\delta_{lm} - \frac{3R_l R_m}{R^2} \right) \times \frac{\langle f_A | D_{Ae} | e_A m_A \rangle \langle e_A m_A | D_{Ai} | f_A \rangle \langle f_B | D_{Bm} | e'_B m'_B \rangle \langle e'_B m'_B | D_{Bj} | f_B \rangle}{E_e + E_{e'}} \quad (X-6)$$

Sommation sur les sous-niveaux magnétiques de e_A et e_B .

Comme tous ces sous-niveaux ont même énergie, le dénominateur de X-6 peut être sorti de la sommation, ce qui conduit pour A à l'expression :

$$\sum_{m_A} \langle f_A, m_A=0 | D_{Ae} | e_A, m_A \rangle \langle e_A, m_A | D_{Ai} | f_A, m_A=0 \rangle \quad (X-7)$$

L'état fondamental f_A est un état 1S qui n'a qu'un seul sous-niveau $m=0$. Par suite de la symétrie sphérique de l'état f_A , la sommation sur les sous-niveaux m_A de e_A dans X-7 ne donne un résultat non nul que si $i=l$ [En effet, si $i \neq l$, il suffit de faire une réflexion par rapport au plan ik (k formant avec i et l l'ensemble des 3 indices x, y, z) pour voir que l'expression X-7 se transforme en son opposé : $D_{Ai} \rightarrow D_{Ai}$, $D_{Ae} \rightarrow -D_{Ae}$, $|f_A\rangle \rightarrow |f_A\rangle$, $\sum_{m_A} |e_A m_A\rangle \langle e_A m_A| \rightarrow \sum_{m_A} |e_A m_A\rangle \langle e_A m_A|$]. De plus, lorsque $i=l$, l'expression (X-7) ne dépend pas de i (toujours à cause de la symétrie sphérique de m_A). Nous écrivons donc :

$$\sum_{m_A} \langle f_A | D_{Ae} | e_A m_A \rangle \langle e_A m_A | D_{Ai} | f_A \rangle = \delta_{il} e^2 | \langle e_A || r_A || f_A \rangle |^2 \quad (X-8)$$

où e est la charge de l'électron et $\langle e_A || r_A || f_A \rangle$ un élément de matrice réduit de \vec{r}_A entre e_A et f_A , indépendant des nombres quantiques magnétiques et de la composante de \vec{r}_A (\vec{r}_A est la position de l'électron de A par rapport au proton situé en \vec{R}_A ; le dipôle électrique \vec{D}_A de A est donné par $\vec{D}_A = e \vec{r}_A$)

On a de même :

$$\sum_{m'_B} \langle f_B | D_{Bm} | e'_B m'_B \rangle \langle e'_B m'_B | D_{Bj} | f_B \rangle = \delta_{mj} e^2 |\langle e_B || r_B || f_B \rangle|^2 \quad (X-9)$$

Sommation sur i, j, l, m . Elle se réduit maintenant à :

$$\begin{aligned} \sum_{i,j,l,m} \delta_{il} \delta_{jm} \left(\delta_{ij} - 3 \frac{R_i R_j}{R^2} \right) \left(\delta_{em} - 3 \frac{R_e R_m}{R^2} \right) &= \sum_{ij} \left(\delta_{ij} - 3 \frac{R_i R_j}{R^2} \right)^2 \\ &= \underbrace{\sum_{ij} \delta_{ij}^2}_{=3} - 6 \underbrace{\sum_{ij} \frac{R_i R_j \delta_{ij}}{R^2}}_{=1} + 9 \underbrace{\sum_{ij} \frac{R_i^2 R_j^2}{R^4}}_{=1} = 3 - 6 + 9 = 6 \end{aligned} \quad (X-10)$$

Finalement, on obtient :

$$\Delta E' = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} 6 \sum_{e,e'} \frac{|\langle e_A || r_A || f_A \rangle|^2 |\langle e_B || r_B || f_B \rangle|^2}{E_e + E_{e'}} \quad (X-11)$$

Remarque

La polarisabilité statique de A s'écrit (cf formule)

$$\alpha_A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \sum_e \frac{|\langle e_A || r_A || f_A \rangle|^2}{E_e} \quad (X-12)$$

Une expression identique est valable pour α_B . On voit qu'on ne peut pas exprimer simplement $\Delta E'$ en fonction des seules quantités α_A et α_B .

③ Théorie plus précise tenant compte du champ transverse.

- Revenons à l'hamiltonien H donné en X-2. Soit E l'énergie du niveau fondamental de H, issue du niveau fondamental $|\varphi_0\rangle$, non dégénéré, de H_0 . Soient :

$$P = |\varphi_0\rangle\langle\varphi_0| \quad \varphi = 1 - P \quad (X-13)$$

les projecteurs sur le sous-espace sous-tendu par $|\varphi_0\rangle$ et sur le sous-espace supplémentaire. La théorie des perturbations stationnaires de Wigner-Brillouin donne pour E le développement implicite suivant :

$$E = E_0 + \langle\varphi_0|V|\varphi_0\rangle + \langle\varphi_0|V \frac{\varphi}{E-E_0} V|\varphi_0\rangle + \langle\varphi_0|V \frac{\varphi}{E-E_0} V \frac{\varphi}{E-E_0} V|\varphi_0\rangle + \dots \quad (X-14)$$

La structure de ce développement est très simple : succession d'éléments de matrice de V et de dénominateurs d'énergie correspondant à des états intermédiaires tous différents de $|\varphi_0\rangle$, la "chaîne" partant de $|\varphi_0\rangle$ pour aboutir à $|\varphi_0\rangle$. C'est l'énergie perturbée E qui apparaît dans ces dénominateurs d'énergie. Si on se limite cependant à un calcul de E à l'ordre le plus bas (où $E-E_0$ n'est pas nul), on peut remplacer dans ces dénominateurs d'énergie, E par l'énergie non-perturbée E_0 (que nous prendrons ici pour zéro d'énergie).

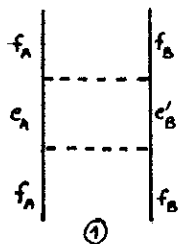
- On peut représenter schématiquement chaque terme de la série (X-14) par un petit diagramme indiquant les différents types d'états intermédiaires qui interviennent dans ce terme.

Si on repère l'ordre des termes non pas par rapport à V, mais par rapport à la charge e de l'électron, on voit que les termes d'ordre le plus bas du développement (X-14) et faisant intervenir l'atome A et l'atome B sont en e^4 .

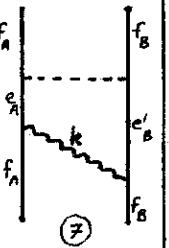
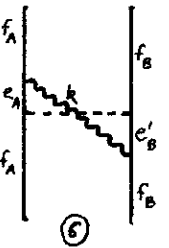
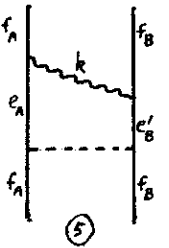
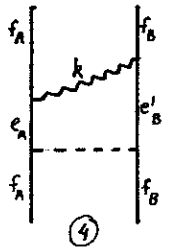
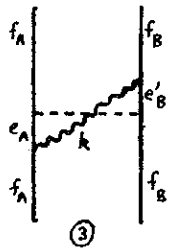
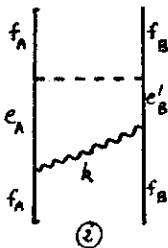
Le tableau I donne tous les diagrammes correspondant à tous les termes distincts d'ordre e^4 qui interviennent dans X-14 (et qui dépendent de la distance R entre les 2 atomes).

Tableau I

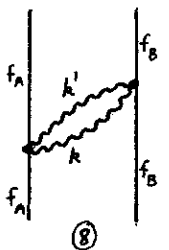
2 fois $w(A,B)$
(Terme de London)



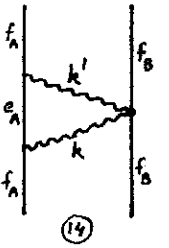
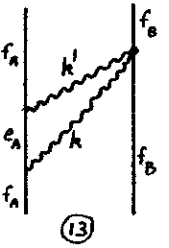
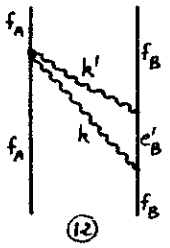
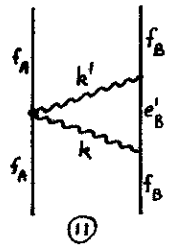
1 fois $w(A,B)$
1 fois H_{I1}^A
1 fois H_{I1}^B



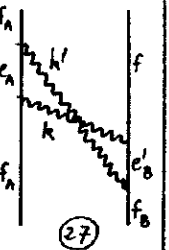
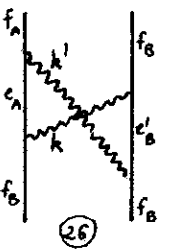
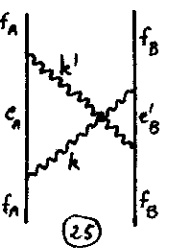
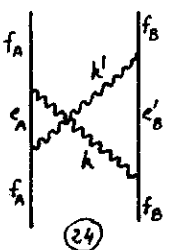
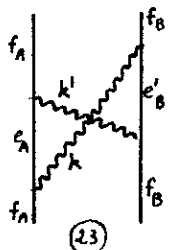
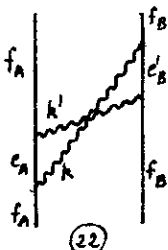
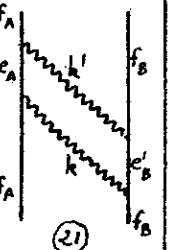
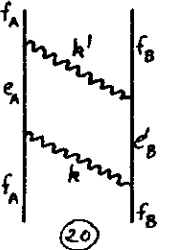
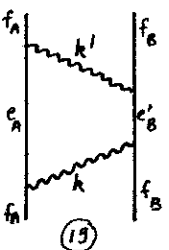
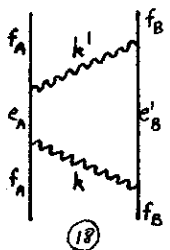
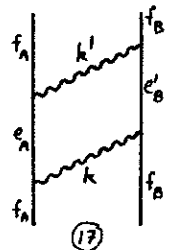
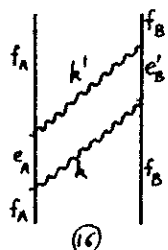
1 fois H_{I2}^A
1 fois H_{I2}^B



1 fois H_{I2}^A
2 fois H_{I1}^B
ou
1 fois H_{I2}^B
2 fois H_{I1}^A



2 fois H_{I1}^A
2 fois H_{I1}^B



Comme
$$V = \underbrace{e}_{H_{I1}^A} + \underbrace{e^2}_{H_{I2}^A} + \underbrace{e}_{H_{I1}^B} + \underbrace{e^2}_{H_{I2}^B} + \underbrace{e^2}_{W(A,B)} \quad (X-15)$$

est une somme de termes, d'ordre différent en e, plusieurs possibilités existent.

- On prend 2 fois $w(A,B)$. (Diagramme 1)
 Il y a 1 seul état intermédiaire compris entre 2 éléments de matrice de $w(A,B)$.
 Sur le diagramme 1 qui, comme tous les autres, se lit de bas en haut, les états atomiques sont schématisés par des traits pleins, $w(A,B)$ par un trait pointillé. Il faut sommer sur tous les états intermédiaires $e_A e_B$.
 Ce terme n'est autre que le terme de London (X-5) discuté plus haut.
- On prend 1 fois $w(A,B)$, 1 fois H_{I1}^A , 1 fois H_{I1}^B (Diagrammes 2 à 7).

Un photon $\vec{k} \vec{E}$, représenté par une ligne ondulée, est émis par un atome et absorbé par l'autre. Les 6 diagrammes 2 → 7 se distinguent les uns des autres par une succession différente d'états intermédiaires.

Exemples

4 :
$$f_A f_B 0 \xleftrightarrow{H_{I1}^B} f_A e_B \vec{k} \vec{E} \xleftrightarrow{H_{I1}^A} e_A e_B 0 \xleftrightarrow{w(A,B)} f_A f_B 0$$

6 :
$$f_A f_B 0 \xleftrightarrow{H_{I1}^A} e_A f_B \vec{k} \vec{E} \xleftrightarrow{w(A,B)} f_A e_B \vec{k} \vec{E} \xleftrightarrow{H_{I1}^B} f_A f_B 0$$

Comme pour tous les autres diagrammes, il faut sommer sur tous les états atomiques intermédiaires et sur tous les vecteurs d'onde \vec{k} et polarisations \vec{E} du photon $\vec{k} \vec{E}$.

- On prend 1 fois H_{I2}^A et 1 fois H_{I2}^B (Diagrammes 8 et 9)
 Un atome émet 2 photons qui sont reabsorbés par l'autre.
- On prend 1 fois H_{I2} pour un atome, 2 fois H_{I1} pour l'autre (Diagrammes 10 → 15)
 2 photons sont échangés par les 2 atomes, l'un des 2 atomes interagissant en une seule fois avec les 2 photons.
- On prend 2 fois H_{I1}^A et 2 fois H_{I1}^B . (Diagrammes 16 à 27)
 Les 2 atomes échangent 2 photons.

Notons que, si l'on effectue la transformation unitaire S du chapitre VI, V devient égal à $-\vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B)$. V ne contient alors que des termes à 1 photon (analogues à H_{I1}^A et H_{I1}^B) et les seuls diagrammes qui interviennent sont alors les 12 diagrammes 16 → 27. Les 15 autres ne sont plus à considérer. Il en résulte une simplification appréciable des calculs.

Remarque : les diagrammes du type

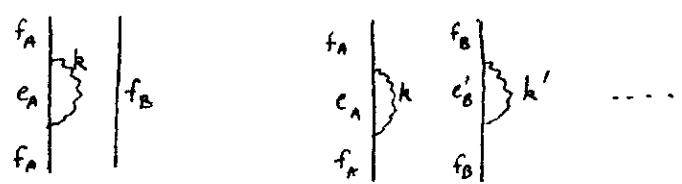


Figure 1

où aucune ligne ne relie les 2 atomes intérieurement dans le développement (X-14), mais ils donnent une contribution indépendante de R (ils décrivent la self énergie de A et de B). C'est pourquoi nous ne les avons pas considérés.

Plutôt que de faire le calcul (long et fastidieux) des 27 termes correspondant aux diagrammes du tableau I, nous allons indiquer une autre approche du problème qui permet d'aboutir au résultat de manière plus rapide et plus élégante.

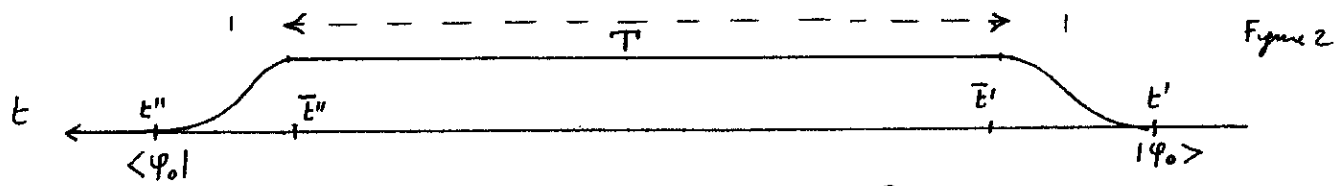
B - Seconde approche utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps.

① Idée générale

- Ce que nous allons calculer.

Comme dans le chapitre précédent (cf figure 2 page VIII-2), nous allons supposer que l'on branche et débranche très lentement le couplage V, l'intervalle de temps T pendant lequel V a sa valeur maximale étant très grand devant les temps de branchement et de débranchement. On part à l'instant t' (avant le branchement) de l'état fondamental |ψ₀⟩ de H₀, et on recherche l'amplitude de probabilité (en représentation d'interaction) pour qu'à l'instant t'' (après le débranchement), on soit encore dans |ψ₀⟩.

⟨ψ₀| Û(t'', t') |ψ₀⟩ (X-16)



- Pourquoi calculer l'amplitude ⟨ψ₀| Û(t'', t') |ψ₀⟩ ?

Montrons tout d'abord que

⟨ψ₀| Û(t'', t') |ψ₀⟩ ≈ e^{-iΔE.T/ħ} (X-17)

où ΔE est l'énergie (perturbée) de l'état fondamental |ψ₀⟩ de H = H₀ + V.

Pour cela considérons un instant E' suivant immédiatement la fin du branchement de V, et un instant E'' précédant immédiatement le début du débranchement de V. Comme le branchement est très lent, le système passe adiabatiquement de l'état propre |ψ₀⟩ de H₀ à l'état propre |ψ₀⟩ de H = H₀ + V. On peut donc écrire :

Û(E', t') |ψ₀⟩ ≈ |ψ₀⟩ (X-18)

et, après un raisonnement analogue concernant le débranchement de V,

⟨ψ₀| Û(t'', E'') ≈ ⟨ψ₀| (X-19)

Comme par ailleurs :

Û(t'', t') = Û(t'', E'') Û(E'', E') Û(E', t') (X-20)

on a

⟨ψ₀| Û(t'', t') |ψ₀⟩ = ⟨ψ₀| Û(t'', E'') Û(E'', E') Û(E', t') |ψ₀⟩ ≈ ⟨ψ₀| Û(E'', E') |ψ₀⟩ (X-21)

Entre E' et E'' l'hamiltonien est H et par suite, comme |ψ₀⟩ est état propre de H, (X-21) se réduit à e^{-iΔE(E''-E')/ħ}, c-à-d encore à X-17 puisque E''-E' est pratiquement égal à T (cf figure 2).

Si maintenant, on calcule l'amplitude (X-16) par la théorie des perturbations dépendant du temps, on peut en identifiant les termes de ce développement à ceux du développement de l'exponentielle

e^{-iΔE.T/ħ} = 1 - iΔE.T/ħ + ... (X-22)

obtenir la quantité physique intéressante ΔE.

En particulier, si l'on regroupe tous les termes qui, à part le terme d'ordre 0 ⟨ψ₀| Û^{(0)}(t'', t') |ψ₀⟩ = 1, sont d'ordre le plus bas en e, on doit vérifier qu'ils peuvent se mettre sous la forme -iΔE.T/ħ, ce qui nous donne immédiatement ΔE (à l'ordre de plus bas en e ou ΔE ≠ 0).

- Premier avantage d'une telle approche : donner un sens physique aux diagrammes du tableau I

A chaque terme du développement de perturbations de $\langle \varphi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \varphi_0 \rangle$, peut être associé un diagramme du tableau I et réciproquement. Prenons par exemple le diagramme 19. Il lui correspond la séquence suivante.

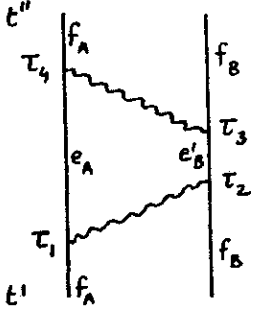


Fig 3

- Propagation libre du système global de t' à t_1
- à t_1 , A émet un photon $\vec{k}\vec{E}$ et passe dans e_A
- Propagation libre de t_1 à t_2
- à t_2 , B absorbe le photon $\vec{k}\vec{E}$ et passe dans e'_B
- Propagation libre de t_2 à t_3
- à t_3 , B émet un photon $\vec{k}'\vec{E}'$ et revient en f_B
- Propagation libre de t_3 à t_4
- à t_4 , A absorbe le photon $\vec{k}'\vec{E}'$ et revient en f_A
- Propagation libre de t_4 à t''

Alors que dans la formulation du § A précédent aucun temps n'apparaissait, on voit ici s'introduire tout naturellement une succession temporelle de processus physiques bien définis séparés par des phases de propagation libre. Il devient légitime de parler d'échanges de photons à propos des diagrammes du tableau I qui, dans le cadre du § A, n'apparaissent que comme des moyens de classification des termes d'un développement algébrique. On donne de l'état fondamental de H une image dynamique en terme d'états propres de H_0 .

Remarque. Les 2 temps qui apparaissent aux extrémités d'une ligne pointillée $w(A,B)$ (cf diagramme 1 → 7) sont égaux, car $w(A,B)$ représente une interaction électrostatique instantanée.

- Second avantage d'une telle approche : simplification des calculs algébriques.

Dans le diagramme de la figure 3, l'ordre des temps est bien défini. $t'' \geq t_4 \geq t_3 \geq t_2 \geq t_1 \geq t'$ (X-23)

Pour s'affranchir d'une telle restriction, une 1^{ère} possibilité serait, comme dans le chapitre précédent (y bas de la page VIII-2), de multiplier chaque facteur d'évolution libre par une fonction Θ : $\Theta(t_2-t_1)$, $\Theta(t_3-t_2)$, $\Theta(t_4-t_3)$, et de faire apparaître la transformée de Fourier des propagateurs ainsi obtenus pour les divers états intermédiaires (cf formule VIII-13). On pourrait alors intégrer indépendamment sur t_1, t_2, t_3, t_4 ce qui ferait apparaître des fonctions δ et conduirait finalement à une expression algébrique contenant 3 dénominateurs d'énergie et identique au terme correspondant du développement de la théorie des perturbations stationnaires.

Mais n'allons pas nous engager dans cette voie qui, sur le plan algébrique, n'introduit rien de nouveau par rapport au paragraphe précédent.

Nous allons montrer plutôt qu'en introduisant la notion de propagateur, non pas pour le système global "atomes A et B + photons", mais pour chaque système individuel, atome A, atome B, photon, on peut regrouper les expressions algébriques correspondant à plusieurs diagrammes du tableau I en une seule. Il en résultera une grande simplification des calculs.

Interaction entre 2 atomes neutres par échange de photons - Effet de retard. (Suite du §IB)

② Quelques considérations simples sur les diagrammes.

a) Autre manière de "lire" les diagrammes du tableau I

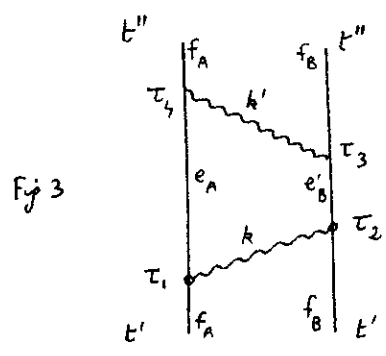


Fig 3

Revenons au diagramme 19 par exemple. Au lieu de raisonner sur le système global, on peut se fixer sur chaque particule et la suivre au cours du temps. Pour cela, on regroupe les facteurs d'évolution libre relatifs à chaque particule.

Par exemple, pour A, les 3 facteurs d'évolution $e^{-iE_A(t_2-t_1)/\hbar}$, $e^{-iE_A(t_3-t_2)/\hbar}$, $e^{-iE_A(t_4-t_3)/\hbar}$ qui apparaissent dans les 3 intervalles de temps $t_1 \leftrightarrow t_2$, $t_2 \leftrightarrow t_3$, $t_3 \leftrightarrow t_4$ se regroupent en $e^{-iE_A(t_4-t_1)/\hbar}$ pour décrire la propagation de A entre t_1 et t_4 .

On peut donc "lire" le diagramme 19 de la manière suivante :

- A se propage librement de t' à T_1 , émet un photon $\vec{k}\vec{e}$, se propage librement de T_1 à T_4 , absorbe un photon $\vec{k}'\vec{e}'$, se propage librement de T_4 à t''
- B se propage librement de t' à T_2 , absorbe un photon $\vec{k}\vec{e}$, se propage librement de T_2 à T_3 , émet un photon $\vec{k}'\vec{e}'$, se propage librement de T_3 à t''
- Le photon $\vec{k}\vec{e}$ se propage librement de T_1 à T_2 entre l'émission par A et l'absorption par B
- " " $\vec{k}'\vec{e}'$ " " " " T_3 " T_4 " " " " B " " A

Ainsi tout diagramme apparaît comme constitué de lignes associées à la propagation libre des diverses particules. Ces lignes se rejoignent en un certain nombre de vertex décrivant des processus élémentaires d'interaction.

b) Lignes entrantes, sortantes, internes.

- Lignes entrantes.

Associées aux états initiaux des particules. Sur la figure 3, ce sont les 2 lignes f_A et f_B partant de t' et arrivant à T_1 et T_2 .

Le facteur d'évolution libre associé à f_A est $e^{-iE_A(t_1-t')/\hbar}$. En fait, comme on est en représentation d'interaction, le facteur $e^{iE_A t'/\hbar}$ se simplifie avec un terme analogue provenant de $e^{-iH_0 t'/\hbar}$ [cf formule VIII-6] et il reste $e^{-iE_A t_1/\hbar}$.

D'où la règle pour trouver le facteur d'évolution libre associé à la ligne entrante d'une particule :

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \times \text{Energie de la particule entrante} \times \text{temps associé au vertex où la ligne entrante vient aboutir} \right] \quad (X1-1)$$

- Lignes sortantes.

Associées aux états finaux des particules. Sur la figure 3, ce sont les 2 lignes f_A et f_B partant de T_3 et T_4 et aboutissant à t'' .

Facteur d'évolution libre :

$$\exp \left[+\frac{i}{\hbar} \times \text{Energie de la particule sortante} \times \text{temps associé au vertex d'où la ligne sortante part} \right] \quad (X1-2)$$

- Lignes internes

Associées à un état intermédiaire. Comprises entre 2 vertex. Sur la figure 3, il y a 4 lignes internes, 2 pour les photons $\vec{k}\vec{\epsilon}$ et $\vec{k}'\vec{\epsilon}'$ et 2 pour les particules (A entre τ_1 et τ_4 , B entre τ_2 et τ_3)

La particule associée à une ligne interne n'apparaît que de manière transitoire et ne se retrouve ni dans l'état initial ni dans l'état final. On dit parfois dans la terminologie de l'Electrodynamique Quantique qu'elle est "virtuelle". Ainsi, le diagramme 19 de la figure 3 décrit un échange de 2 photons virtuels entre les 2 atomes. (Dans l'autre manière de lire le diagramme, discutée page X-8, on parle de "transitoires virtuelles" vers des états intermédiaires)

Sur une ligne interne, la particule considérée se propage dans tous les états libres possibles. Il faut donc sommer sur toute ces possibilités. Par exemple pour le diagramme 19, il faut sommer sur toutes les polarisations $\vec{\epsilon}$ et sur tous les vecteurs d'onde \vec{k} du photon k qui se propage de τ_1 à τ_2 .

Le facteur d'évolution libre associé à une ligne interne est donc moins simple que pour une ligne entrante ou sortante.

c) Propagateur

Le propagateur d'une particule est le facteur d'évolution libre associé à une ligne interne de la particule considérée.

Pour définir entièrement le propagateur d'une particule, il faut de plus préciser les conditions aux limites auxquelles il satisfait.

- Pour l'atome, nous interdirons comme dans le § A-2 page VIII-2, au propagateur de pouvoir retourner dans le passé. Par exemple, pour le diagramme 19 de la figure 3, nous prendrons comme propagateur de la particule A entre τ_1 et τ_4 (H_A est l'hamiltonien de A):

$$e^{-iH_A(\tau_4 - \tau_1)/\hbar} \Theta(\tau_4 - \tau_1) \quad (X1-3)$$

ce qui nous permettra ensuite d'intégrer indépendamment sur τ_3 et τ_1 (la condition $\tau_4 \geq \tau_1$ étant automatiquement satisfaite grâce à $\Theta(\tau_4 - \tau_1)$).

En introduisant comme en VIII-13 la T.F. de Θ , on peut écrire (X1-3) sous la forme plus commode suivante:

$$-\frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iE(\tau_4 - \tau_1)/\hbar}}{E + i\eta - H_A} \quad (X1-4)$$

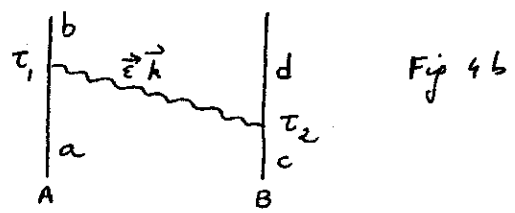
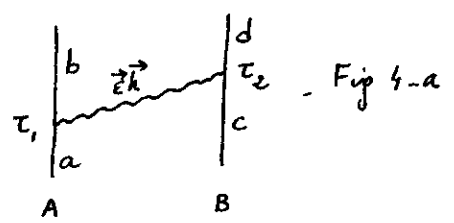
- Pour le photon, nous allons prendre des conditions aux limites différentes (conditions aux limites de Feynman), que nous allons expliciter au § suivant, et qui vont nous permettre de mener les calculs plus simplement.

d) Vertex

A chaque vertex est associé un facteur $\frac{V}{i\hbar}$ où V est l'hamiltonien d'interaction. [Le $i\hbar$ provient du développement en perturbations de l'opérateur d'évolution cf équation VIII-2].

③ Propagateur du photon (Hamiltonien - $\vec{D} \cdot \vec{E}$)

Nous allons établir une expression du propagateur du photon qui englobe les 2 possibilités schématisées par les figures 4a et 4b.



a) Cas $\tau_2 > \tau_1$ (figure 4-a)

- Amplitude d'émission d'un photon $\vec{k}\vec{E}$ à l'instant τ_1 par l'atome A situé en \vec{R}_A et passant de a à b.

$$\frac{1}{i\hbar} \langle b, \vec{k}\vec{E} | -\vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) | a, 0 \rangle = \frac{1}{i\hbar} (-i)(i) \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 L^3}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} e^{\sum_i E_i(r_{Ai})} b a \quad (X1-5)$$

- Amplitude d'absorption de ce photon à τ_2 par B situé en \vec{R}_B et passant de c à d.

$$\frac{1}{i\hbar} \langle d, 0 | -\vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B) | c, \vec{k}\vec{E} \rangle = \frac{1}{i\hbar} (-i)(i) \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 L^3}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} e^{\sum_j E_j(r_{Bj})} d c \quad (X1-6)$$

- Facteur de phase due à l'évolution libre du photon $\vec{k}\vec{E}$ entre τ_1 et τ_2

$$e^{-i\omega(\tau_2 - \tau_1)} \quad \text{avec } \omega = c|\vec{k}| \quad (X1-7)$$

- Regroupement de toutes les quantités.

$$\sum_{i,j} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 e^2 (r_{Ai})_{ba} (r_{Bj})_{dc} \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 L^3} E_i E_j e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A) - \omega(\tau_2 - \tau_1)]}}_{\text{Propagation du photon } \vec{k}\vec{E}} \quad (X1-8)$$

Contribution des 2 Vertices

Propagation du photon $\vec{k}\vec{E}$

Il faut maintenant sommer sur \vec{E} et sur \vec{k} le terme relatif au photon.

- Sommation sur les polarisations \vec{E} , à \vec{k} fixé.

$$\sum_{\vec{E} \perp \vec{k}} E_i E_j = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \quad (X1-9)$$

- Sommation sur \vec{k} (Remplacement de la somme discrète par une intégrale).

En effectuant cette sommation, on obtient le propagateur du photon correspondant au diagramme 4-a.

$$\int d^3k \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 (2\pi)^3} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A) - \omega(\tau_2 - \tau_1)]} \quad \text{avec } \begin{cases} \omega = c|\vec{k}| \\ \tau_2 > \tau_1 \end{cases} \quad (X1-10)$$

Noter que le propagateur est un objet à 2 indices, on encore un tenseur d'ordre 2 ("dyadic"), qui il faudra ensuite contracter avec les 2 vecteurs $(r_{Ai})_{ba}$ et $(r_{Bj})_{dc}$ associés aux 2 vertex que le propagateur du photon relie.

b) Cas $\tau_1 > \tau_2$ (figure 4-b)

Les calculs sont identiques à condition

- de remplacer $(-i) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A}$ par $(i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A}$ dans X1-5 (Photon absorbé par A et non émis)
- de remplacer $(i) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B}$ par $(-i) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_B}$ dans X1-6 (Photon émis par B et non absorbé)
- de remplacer $(\tau_2 - \tau_1)$ par $(\tau_1 - \tau_2)$ dans X1-7 (Evolution de τ_2 à τ_1 et non de τ_1 à τ_2)

Finalement, il suffit de changer globalement le signe de l'argument de l'exponentielle de X1-10. Effectuons alors le changement de variables $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ dans l'intégrale sur \vec{k} .

$\int d^3k \rightarrow \int d^3k$ et on obtient finalement pour le propagateur du photon associé à 4-b.

$$\int d^3k \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 (2\pi)^3} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A) + \omega(\tau_2 - \tau_1)]} \quad \text{avec } \begin{cases} \omega = c|\vec{k}| \\ \tau_2 < \tau_1 \end{cases} \quad (X1-11)$$

Peut-on maintenant regrouper (X1-10) et (X1-11) en une seule formule qui redonne (X1-10) pour $t_2 > t_1$ et (X1-11) pour $t_2 < t_1$.

c) Formule unique englobant les 2 cas précédents.

- Elle repose sur l'identité suivante :

$$-\frac{1}{2\pi i} 2|\vec{k}| \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i c k_0 (t_2 - t_1)}}{k_0^2 - |\vec{k}|^2 + i\epsilon} dk_0 = \begin{cases} e^{-i c |\vec{k}| (t_2 - t_1)} & \text{si } t_2 > t_1 \\ e^{i c |\vec{k}| (t_2 - t_1)} & \text{si } t_2 < t_1 \end{cases} \quad (X1-12)$$

Pour démontrer (X1-12) il suffit d'effectuer l'intégrale sur k_0 par la méthode des résidus et de remarquer que le dénominateur du 1^{er} membre de (X1-12) s'écrit $(k_0 - |\vec{k}| + \frac{i\epsilon}{2|\vec{k}|})(k_0 + |\vec{k}| - \frac{i\epsilon}{2|\vec{k}|})$. Il y a donc 2 pôles en $\pm |\vec{k}| \mp \frac{i\epsilon}{2|\vec{k}|}$.

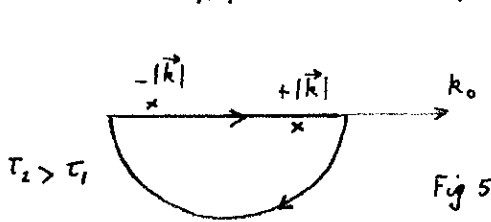


Fig 5a

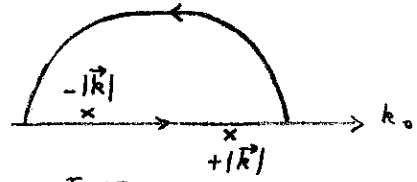


Fig 5b

Pour $t_2 - t_1 > 0$, il faut fermer le contour vers le bas (Im k_0 doit être < 0 pour que la contribution du $\frac{1}{2}$ cercle soit nulle), et seul le résidu du pôle $|\vec{k}| - \frac{i\epsilon}{2|\vec{k}|}$ intervient. Pour $t_2 - t_1 < 0$, il faut fermer le contour vers le haut et seul le résidu de l'autre pôle $-|\vec{k}| + \frac{i\epsilon}{2|\vec{k}|}$ intervient). On démontre ainsi aisément (X1-12).

- (X1-10) et (X1-11) sont donc regroupables, grâce à X1-12, en une formule unique qui donne le propagateur de Feynman du photon $D_{ij}^F(\vec{R}_A t_1, \vec{R}_B t_2)$ reliant les 2 points d'espace temps $\vec{R}_A t_1$ et $\vec{R}_B t_2$:

$$D_{ij}^F(\vec{R}_A t_1, \vec{R}_B t_2) = i\hbar \frac{c}{\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3k \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 (|\vec{k}|^2 \delta_{ij} - k_i k_j) \frac{e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A) - c k_0 (t_2 - t_1)]}}{k_0^2 - |\vec{k}|^2 + i\epsilon} \quad (X1-13)$$

En fait, on voit immédiatement sur (X1-13) que la transformée de Fourier spatio-temporelle de D_{ij}^F est

$$G_{ij}^F(\vec{k}, k_0) = i\hbar \frac{c}{\epsilon_0} (|\vec{k}|^2 \delta_{ij} - k_i k_j) \frac{1}{k_0^2 - |\vec{k}|^2 + i\epsilon} \quad (X1-14)$$

- Enfin, il ressort clairement de (X1-12) que les conditions aux limites définissant le propagateur de Feynman D_{ij}^F du photon sont les suivantes. A la différence du propagateur atomique défini en X1-3, D_{ij}^F peut se propager dans le futur et dans le passé, mais il n'est utile pour se propager dans le futur que des fréquences positives, et dans le passé que des fréquences négatives.

Remarques

- (i) Les mêmes conditions aux limites appliquées par Feynman au propagateur de l'équation de Dirac lui ont permis de bâtir une théorie très simple et très élégante des positrons, cette particule apparaissant dans cette théorie comme un électron se propageant dans le passé et utilisant les ^{seuls} états d'énergie < 0 solutions de l'équation de Dirac.
- (ii) L'intérêt fondamental des conditions aux limites de Feynman tient

à leur caractère relativiste. Les 2 diagrammes 4a et 4b diffèrent par l'ordre temporel des 2 événements $\vec{R}_A t_1$ et $\vec{R}_A t_2$. Si l'intervalle d'espace temps qui sépare ces 2 événements est du genre espace, l'antériorité d'un événement par rapport à l'autre n'a rien d'absolue. 2 observateurs galiléens pourraient décrire le même processus physique, l'un par un diagramme du type 4-a, l'autre par un diagramme du type 4-b. Il est donc satisfaisant d'avoir un propagateur qui englobe ces 2 possibilités.

d) Intérêt pratique des propagateurs de Feynman des photons.

Comme on ne se préoccupe plus de l'ordre de t_2 et t_1 , on peut par la suite intégrer indépendamment sur ces 2 temps.

De plus, on se convainc aisément que les 6 diagrammes 16 → 21 du tableau I se déduisent du diagramme unique 6a en changeant de manière continue sur ce diagramme l'ordre relatif des 4 temps t_1, t_2, t_3, t_4 qui peuvent varier maintenant de manière indépendante. Ils sont donc tous contenus dans le diagramme 6a où l'on utilise des conditions aux limites de Feynman pour les propagateurs des 2 photons.

De même, tous les 6 diagrammes 22 → 27 du tableau I sont contenus dans le diagramme 6b.

Nous appellerons pour simplifier 6a et 6b diagramme direct et diagramme croisé.

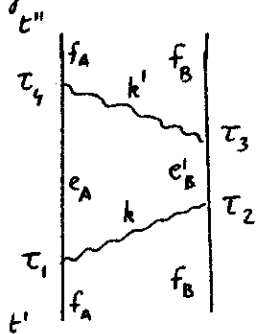


Diagramme direct

Fig 6-a

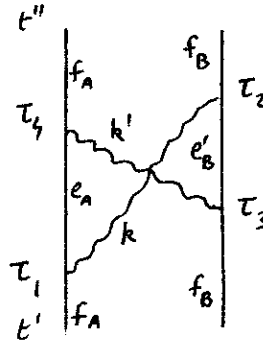


Diagramme croisé

Fig 6-b

En conclusion, si l'on prend l'hamiltonien d'interaction $-\vec{D}_A \vec{E}(R_A) - \vec{D}_B \vec{E}(R_B)$ et si l'on utilise les conditions aux limites de Feynman pour le propagateur du photon, on a ramené le calcul de $\langle \varphi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \varphi_0 \rangle$, et par suite d'après (X-17) et (X-22) celui de ΔE , au calcul des 2 seuls diagrammes direct et croisé de la figure 6.

Remarque.

On ne peut pas obtenir l'un des 6 diagrammes 22 → 27 du tableau I par déformation de 6-a. On pourrait croire qu'en déformant 6-a de manière à avoir $t_4 < t_1$, on obtient un des 6 diagrammes croisés.

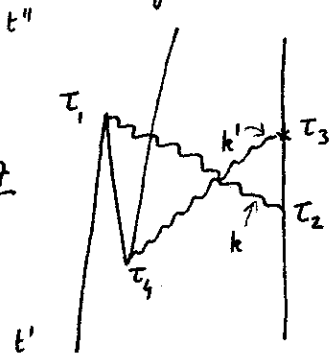


Fig 7

En fait, en procédant ainsi on obtient le diagramme de la fig 7 qui est distinct des 6 diagrammes 22 → 27 (et qui de plus donne une contribution nulle d'après les conditions aux limites prises pour le propagateur rétrochronique (X1-3)).

e) Transformée de Fourier temporelle du propagateur

Comme \vec{R}_A et \vec{R}_B sont supposés ici fixes et en on n'a pas ultérieurement à intégrer sur \vec{R}_A et sur \vec{R}_B , il vaut mieux effectuer tout de suite l'intégrale sur \vec{k} dans la formule XI-13. (Par contre, nous ne ferons pas l'intégrale sur k_0 de suite. Les intégrales sur τ_1 et τ_2 qui apparaîtront plus tard introduiront en effet des fonctions δ qui simplifient les calculs).

- Si l'on pose $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ (XI-15)

on obtient pour l'intégrale sur k de XI-13 :

$$\int d^3k \frac{|\vec{k}|^2 \delta_{ij} - k_i k_j}{k_0^2 - |\vec{k}|^2 + i\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \delta_{ij} \int d\Omega \int_0^\infty \frac{|\vec{k}|^4 dk}{k_0^2 - |\vec{k}|^2 + i\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + \frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \int d\Omega \int_0^\infty \frac{|\vec{k}|^2 dk}{k_0^2 - |\vec{k}|^2 + i\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (XI-16)$$

- Intégrale sur les angles (θ : angle entre \vec{R} et \vec{k})

$$\int d\Omega e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta e^{i|\vec{k}|R \cos\theta} = \frac{2\pi}{i|\vec{k}|R} (e^{i|\vec{k}|R} - e^{-i|\vec{k}|R}) \quad (XI-17)$$

- Reportons (XI-17) dans (XI-16) et étendons la borne inférieure de l'intégrale sur k de 0 à $-\infty$ (en utilisant les propriétés de parité des fonctions à intégrer). Il vient:

$$-2\pi i \left[\frac{1}{R} \delta_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k^3 e^{ikR}}{k_0^2 - k^2 + i\epsilon} dk + \frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \frac{1}{R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikR}}{k_0^2 - k^2 + i\epsilon} dk \right] \quad (XI-18)$$

- Les 2 intégrales sur k s'effectuent par la méthode des résidus. On met le dénominateur sous la forme $(|k_0| - k + \frac{i\epsilon}{2k})(|k_0| + k - \frac{i\epsilon}{2k})$. Il y a donc 2 pôles en $k = |k_0| + \frac{i\epsilon}{2k} \approx |k_0| + \frac{i\epsilon}{2|k_0|}$ et $k = -|k_0| + \frac{i\epsilon}{2k} \approx -|k_0| - \frac{i\epsilon}{2|k_0|}$.

$R > 0$, il faut fermer le contour vers le haut ($\text{Im} k > 0$). Seul le résidu au pôle $k = |k_0| + \frac{i\epsilon}{2|k_0|}$ intervient, et on obtient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikR}}{k_0^2 - k^2 + i\epsilon} dk = -i\pi e^{i|k_0|R} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k^3 e^{ikR}}{k_0^2 - k^2 + i\epsilon} dk = -i\pi |k_0|^2 e^{i|k_0|R} \quad (XI-19_a, b)$$

- En portant (XI-19) dans (XI-18), en effectuant les 2 dérivations par rapport à R_i et R_j , et en reportant le résultat ainsi obtenu pour l'intégrale sur \vec{k} dans (XI-13), on obtient finalement :

$$D_{ij}^F(\vec{R}_A, \tau_1; \vec{R}_B, \tau_2) = -\frac{1}{2} \frac{i\hbar c}{\epsilon_0 (2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 e^{-ick_0(\tau_2 - \tau_1)} g_{ij}^F(k_0, R) \quad (XI-20)$$

avec

$$g_{ij}^F(k_0, R) = e^{i|k_0|R} |k_0|^3 \left[\frac{1}{|k_0|R} (\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2}) + \frac{i}{|k_0|^2 R^2} (\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2}) - \frac{1}{|k_0|^3 R^3} (\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2}) \right] \quad (XI-21)$$

$g_{ij}^F(k_0, R)$ est une fonction paire de k_0 .

Interprétation physique

Si l'on considère en \vec{R}_A un dipôle D_{Ai} oscillant à la fréquence ck_0 (variant en $e^{-ick_0 t}$), (XI-21) donne, à un facteur près, l'amplitude complexe du champ E_j rayonné par ce dipôle en \vec{R}_B . Ce champ est une somme de 3 termes

décroissant respectivement en $1/R^3$, $1/R^2$, $1/R$. Le facteur e^{ik_0R} représente un déphasage correspondant au temps de propagation fini du rayonnement entre \vec{R}_A et \vec{R}_B .

Si $k_0R \ll 1$, e^{ik_0R} est très voisin de 1, le terme en $1/R^3$ est prépondérant et (X1-21) se réduit à

$$-\frac{1}{R^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \quad (X1-22)$$

c.-à-d. au champ électrostatique instantané d'un dipôle. C'est ce point qui permet de comprendre comment l'hamiltonien $-\vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B)$ peut redonner le résultat de la théorie de London pour des atomes suffisamment proches.

Si $k_0R \gg 1$, (X1-21) se réduit au terme en $1/R$

$$k_0^2 \frac{e^{ik_0R}}{R} \left(\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2} \right) \quad (X1-23)$$

On reconnaît le champ rayonné au loin par un dipôle oscillant.

④ Propagateur du photon transverse (hamiltonien $-\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}$)

Soit \tilde{D}_{ij}^F le propagateur associé à l'hamiltonien $-\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}$. Le calcul d'un propagateur englobant les 2 possibilités représentées sur les figures 4a et 4b est très analogue au précédent. Les modifications sont les suivantes:

- Il faut dans (X1-8) remplacer $(\Gamma_{Ai})_{ba} (\Gamma_{Bj})_{dc}$ par $\left(\frac{P_{Ai}}{m}\right)_{ba} \left(\frac{P_{Bj}}{m}\right)_{dc}$
- Comme \vec{A} est $\frac{1}{\omega}$ fois plus petit que \vec{E} , il faut diviser X1-8 par ω^2 , ce qui revient ultérieurement à diviser par $\omega^2 = c^2 |\vec{k}|^2$ (X1-14) de même que les 2 quantités figurant dans les 2 intégrales sur k de (X1-16).

La 1^{ère} intégrale de (X1-18) devient donc, à un facteur $\frac{1}{c^2}$ près, égale à (X1-19-a)

$$-\frac{i\pi}{c^2} e^{ik_0R} \quad (X1-24)$$

Pour la seconde, revenons à (X1-16). Le 2^{ème} terme de (X1-16) devient, compte tenu de (X1-17):

$$-\frac{2\pi i}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial R_i \partial R_j} \frac{1}{R} \int_0^\infty \frac{e^{ikR} - e^{-ikR}}{k(k_0^2 - k^2 + i\epsilon)} dk \quad (X1-25)$$

On voit que le dénominateur de (X1-25) s'annule également maintenant en $k=0$ (la division par $c^2 k^2$ a fait passer 1 facteur k du numérateur au dénominateur). En fait, comme le numérateur s'annule également en $k=0$, il n'y a pas de singularité en $k=0$. On peut donc intégrer de ϵ' (ϵ' infiniment petit > 0) à $+\infty$ au lieu de 0 à $+\infty$, ou, ce qui revient au même, remplacer $\frac{1}{k}$ par

$$\frac{1}{k} \rightarrow \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} \frac{k}{k^2 + \epsilon'^2} = \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{k + i\epsilon'} + \frac{1}{k - i\epsilon'} \right] \quad (X1-26)$$

(l'erreur commise lors de ce remplacement tend vers 0 comme ϵ'). Si dans le terme en e^{-ikR} , on fait le changement de variable $k \rightarrow -k$, on obtient en regroupant ce terme avec l'autre dans l'intégrale en k de X1-25

$$\int_0^\infty \frac{e^{ikR} - e^{-ikR}}{k(k_0^2 - k^2 + i\epsilon)} dk = \frac{1}{2} \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikR}}{(k_0^2 - k^2 + i\epsilon)} \left[\frac{1}{k + i\epsilon'} + \frac{1}{k - i\epsilon'} \right] dk \quad (X1-27)$$

On peut maintenant intégrer (X1-27) par la méthode des résidus. En plus des poles donnés par les zeros de $(k_0^2 - k^2 + i\epsilon)$, il y a 2 poles en $k = \pm i\epsilon'$. On trouve alors pour X1-27 le resultat suivant

$$-\frac{i\pi}{|k_0|^2} e^{i|k_0|R} + \frac{i\pi}{|k_0|^2} \leftarrow \text{contribution du pole } k=i\epsilon' \quad (X1-28)$$

En portant (X1-28) dans (X1-25), en effectuant les derivations par rapport à R, et en regroupant les termes obtenus avec celui provenant de (X1-24), on obtient finalement pour \tilde{D}_{ij}^F

$$\tilde{D}_{ij}^F(\vec{R}_A \tau_1, \vec{R}_B \tau_2) = -\frac{1}{2} \frac{i\hbar c}{\epsilon_0 (2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 e^{-i c k_0 (\tau_2 - \tau_1)} \tilde{g}_{ij}^F(k_0, R) \quad (X1-29)$$

avec

$$\tilde{g}_{ij}^F(k_0, R) = \frac{1}{c^2 k_0^2} \left[g_{ij}^F(k_0, R) + \frac{1}{R^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \right] \quad (X1-30)$$

$\tilde{g}_{ij}^F(k_0, R)$ est, comme $g_{ij}^F(k_0, R)$ une fonction paire de k_0 .

Interpretation physique.

Au facteur $\frac{1}{c^2 k_0^2}$ pres, on trouve que \tilde{g}_{ij}^F est egal à g_{ij}^F corrigé du terme $\frac{1}{R^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right)$.

A la difference des termes contenus dans g_{ij}^F (voir X1-21), le terme corrigé ne contient pas de facteur de phase $e^{i|k_0|R}$ qui décrit un déphasage due à un temps de propagation. Ce terme represente donc un champ instantané. En le comparant avec (X1-22), on voit qu'il est l'opposé du champ electrostatique d'un dipole.

Nous avons donc mis en évidence dans le propagateur du photon associé à l'hamiltonien $-\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}$ le précurseur instantané qui dans la suite les calculs, doit compenser exactement la contribution de $w(A, B)$ schématisé par le diagramme 4c qui il faut ajouter à (4-a) et (4-b)

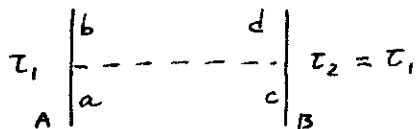


Fig 4c

C. Calcul de l'énergie d'interaction ΔE

(On utilise l'hamiltonien $-\vec{D} \cdot \vec{E}$ et les conditions aux limites de Feynman)

① Contributions du diagramme direct (fig 6a)

a) Contribution des diverses parties du diagramme.

- Lignes entrantes et sortantes (cf X1-1 et X1-2)

$$e^{-iE_f \tau_1 / \hbar} e^{-iE_f \tau_2 / \hbar} e^{+iE_f \tau_3 / \hbar} e^{+iE_f \tau_4 / \hbar} \quad (X1-31)$$

- Vertex $e^4 \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^4 \langle f_B | r_{Bm} | e_B m'_B \rangle \langle e'_B m'_B | r_{Bj} | f_B \rangle \langle f_A | r_{Ae} | e_A m_A \rangle \langle e_A m_A | r_{Ai} | f_A \rangle \quad (X1-32)$

- Lignes internes atomiques (cf X1-4)

$$\left(-\frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iE(\tau_4 - \tau_1)/\hbar}}{E + i\eta - E_e} dE \right) \times \left(-\frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iE'(\tau_3 - \tau_2)/\hbar}}{E + i\eta - E_{e'}} dE' \right) \quad (X1-33)$$

- Lignes internes de photons (cf XI-20)

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{e}{\epsilon_0} \frac{i\hbar}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 e^{-ick_0(\tau_2-\tau_1)} g_{ij}^F(k_0, R) \right] \times \left[-\frac{1}{2} \frac{e}{\epsilon_0} \frac{i\hbar}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk'_0 e^{-ick'_0(\tau_3-\tau_4)} g_{lm}^F(k'_0, R) \right] \quad (X1-34)$$

b) Calcul des diverses intégrales et sommations

On multiplie les 4 expressions précédentes (X1-31) → (X1-34) et on procède aux intégrales et sommations suivantes.

- Intégrales sur les 4 temps $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$.

Les 4 temps $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ varient de manière indépendante sous les conditions aux limites choisies pour les propagateurs.

Comme $v=0$ pour $t < t'$ et $t > t''$, on peut étendre les limites d'intégration à $+\infty$ et $-\infty$. On tombe sur des intégrales d'exponentielles multipliées par la fonction de branchement et de débranchement de la fig 2 page X-7, ce qui donne des fonctions $\delta^{(T)}$ du type de celles de la figure 3 page VIII-2.

$$(2\pi)^4 \delta^{(T)}\left(\frac{E}{\hbar} + ck_0 - \frac{E_f}{\hbar}\right) \delta^{(T)}\left(\frac{E'}{\hbar} - ck_0 - \frac{E_f}{\hbar}\right) \delta^{(T)}\left(\frac{E'}{\hbar} + ck'_0 - \frac{E_f}{\hbar}\right) \delta^{(T)}\left(\frac{E}{\hbar} - ck'_0 - \frac{E_f}{\hbar}\right) \quad (X1-35)$$

Intégrale sur τ_1 Intégrale sur τ_2 Intégrale sur τ_3 Intégrale sur τ_4

On trouve, au facteur $(2\pi)^4$ près, le produit de 4 fonctions δ impliquant la conservation des pulsations aux 4 nœuds du réseau de la figure 8a

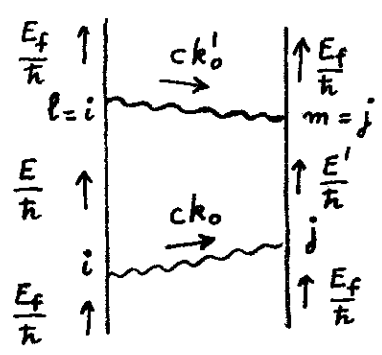


Fig 8a

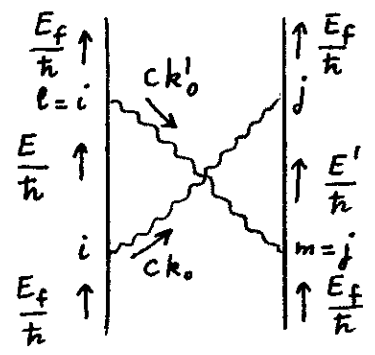


Fig 8b

- Intégrales sur E et sur E'

Multiplions (X1-35) par (X1-33) (où les exponentielles ont disparu après l'intégrale sur $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$). L'intégrale sur E et E' est immédiate et donne :

$$(2\pi)^4 \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^2 \frac{\hbar}{E_f - \hbar ck_0 + i\eta - E_e} \delta^{(T)}(ck_0 + ck'_0) \frac{\hbar}{E_f + \hbar ck_0 + i\eta - E_e'} \delta^{(T)}(ck_0 + ck'_0) \quad (X1-36)$$

Par ailleurs, d'après la formule (VIII-25) qui donne le carré d'une fonction $\delta^{(T)}$, on a :

$$[\delta^{(T)}(ck_0 + ck'_0)]^2 = \frac{1}{c^2} [\delta^{(T)}(k_0 + k'_0)]^2 = \frac{\pi}{2\pi c} \delta^{(T)}(k_0 + k'_0) \quad (X1-37)$$

On retrouve bien que l'amplitude est proportionnelle à Γ (cf X-17 et X-22). Le fait que k_0 doit être égal à $-k'_0$ est évident sur la figure 8a (conservation des pulsations)

- Intégrale sur k'_0 .

Grâce à (X1-37), cette intégrale revient à remplacer $g_{lm}^F(k'_0, R)$ par $g_{lm}^F(-k_0, R) = g_{lm}^F(k_0, R)$ (g_{lm}^F est en effet une fonction paire de k_0). Avant d'effectuer l'intégrale sur k_0 effectuons la sommation suivante.

- Sommation sur les nombres quantiques magnétiques m_A, m'_B .

Comme en (X-8) la sommation sur m_A et m'_B de (X1-32) donne :

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^4 \delta_{il} \delta_{jm} |\langle e_A || r_B || f_B \rangle|^2 |\langle e_A || r_A || f_A \rangle|^2 \quad (X1-38)$$

La sommation sur l et m peut donc être supprimée à condition de remplacer l par i et m par j . Avant d'effectuer les sommations et intégrales qui restent, sommations sur i, j, e_A, e_B et intégrale sur k_0 , considérons la contribution du diagramme croisé de la figure 6b.

② Contribution du diagramme croisé (figure 6b).

Les calculs sont très voisins des précédents. La seule différence provient de l'intégrale sur les 4 temps t_1, t_2, t_3, t_4 qui conduit à un produit de 4 fonctions $\delta^{(T)}$ impliquant la conservation des pulsations aux 4 nœuds du réseau de la figure 8b. On voit alors immédiatement que, comme pour 8a, k_0 doit être égal à $-k_0$; par contre, au lieu d'avoir $E'_k = \frac{E_f}{\hbar} + ck_0$ on a maintenant $\frac{E'}{\hbar} = \frac{E_f}{\hbar} - ck_0$.

Le seul changement qui apparaît concerne finalement le second dénominateur de XI-36 qui, au lieu d'être égal à $E_f + \hbar ck_0 + i\eta - E_{e'}$ vaut maintenant $E_f - \hbar ck_0 + i\eta - E_{e'}$.

En ce qui concerne les 4 indices cartésiens i, j, l, m relatifs aux 2 propagateurs photoniques, la sommation sur les nombres quantiques magnétiques m_A, m_B montre, comme plus haut, qu'ils sont tous égaux à i sur la ligne de A, à j sur la ligne de B aussi bien sur le diagramme 8a que 8b.

Finalement, pour tenir compte du diagramme croisé, il suffit d'ajouter à (XI-36) une expression analogue où, dans le second dénominateur k_0 est remplacé par $-k_0$. On obtient ainsi (pour les dénominateurs):

$$\frac{1}{E_f - \hbar ck_0 + i\eta - E_e} \left[\frac{1}{E_f + \hbar ck_0 + i\eta - E_{e'}} + \frac{1}{E_f - \hbar ck_0 + i\eta - E_{e'}} \right] = \frac{2(E_f - E_{e'} + i\eta)}{(E_f - \hbar ck_0 + i\eta - E_e) [(E_{e'} - E_f - i\eta)^2 - \hbar^2 c^2 k_0^2]} \quad (XI-39)$$

③ Regroupement de tous les résultats précédents.

- En regroupant tous les résultats précédents, on obtient pour la somme des contributions à $\langle \varphi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \varphi_0 \rangle$ de diagramme direct et croisé

$$\langle \varphi_0 | \tilde{U}^{(q)}(t'', t') | \varphi_0 \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{cT}{2\pi} \sum_{e_A e_B} | \langle e_B' | r_B | f_B \rangle |^2 | \langle e_A | r_A | f_A \rangle |^2 \times$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 \frac{2(E_f - E_{e'} + i\eta)}{(E_f - \hbar ck_0 + i\eta - E_e) [(E_{e'} - E_f - i\eta)^2 - \hbar^2 c^2 k_0^2]} \times \sum_{ij} [g_{ij}^F(k_0, R)]^2 \quad (XI-40)$$

- Comme $g_{ij}^F(k_0, R)$ est une fonction paire de k_0 , on peut remplacer l'intégrale sur k_0 de $-\infty$ à $+\infty$ par une intégrale de 0 à $+\infty$ à condition de remplacer le coefficient multiplicatif de g_{ij}^F par 2 fois sa partie paire, c-à-d par

$$\frac{4(E_{e'} - E_f - i\eta)(E_e - E_f - i\eta)}{[(E_e - E_f - i\eta)^2 - \hbar^2 c^2 k_0^2][(E_{e'} - E_f - i\eta)^2 - \hbar^2 c^2 k_0^2]} \quad (XI-41)$$

- Calcul de $\sum_{ij} [g_{ij}^F(k_0, R)]^2$.

Reportons nous à (XI-21) et utilisons les identités suivantes, dont la 1^{ère} a été déjà démontrée en X-10

$$\sum_{ij} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right)^2 = 6 \quad (XI-42-a)$$

$$\sum_{i,j} (\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2})^2 = \sum_{i,j} [\delta_{ij}^2 - 2\delta_{ij} \frac{R_i R_j}{R^2} + \frac{R_i^2 R_j^2}{R^4}] = 3 - 2 + 1 = 2 \quad (X1-42-b) \quad \frac{X1-11}{}$$

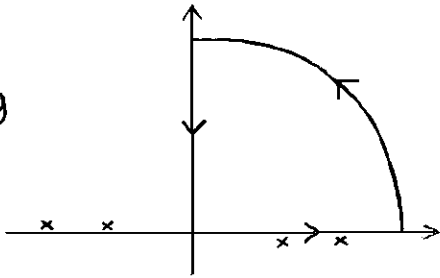
$$\sum_{i,j} (\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2}) (\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2}) = \sum_{i,j} [\delta_{ij}^2 - 4\delta_{ij} \frac{R_i R_j}{R^2} + 3\frac{R_i^2 R_j^2}{R^4}] = 3 - 4 + 3 = 2 \quad (X1-42-c)$$

On obtient, en remplaçant $|k_0|$ par k_0 puisque k_0 varie de 0 à $+\infty$:

$$\sum_{i,j} [g_{i,j}^F(k_0, R)]^2 = 2 e^{i k_0 R} \frac{k_0^4}{R^2} \left[1 + \frac{2i}{k_0 R} - \frac{5}{k_0^2 R^2} - \frac{6i}{k_0^3 R^3} + \frac{3}{k_0^4 R^4} \right] \quad (X1-43)$$

- On voit sur X1-43 et X1-41 que la fonction à intégrer sur k_0 de 0 à $+\infty$ possède des pôles en $k_0 = \pm [E_c - E_f - i\eta]$ et $k_0 = \pm [E_c' - E_f - i\eta]$.
 $c - \tilde{a} - d$ en dessous de l'axe réel > 0 et au dessus de l'axe réel < 0 (voir figure 9)

Fig 9



Considérons alors le contour représenté sur la figure 9. Il n'enferme aucun pôle. Comme la contribution le long du $1/4$ de cercle est nulle (à cause de la décroissance très rapide de $e^{i k_0 R}$), on voit que l'intégrale le long de l'axe réel > 0 est égale à l'intégrale le long de l'axe imaginaire > 0

On peut donc dans l'intégrale sur k_0 de 0 à $+\infty$ faire le changement de variables :

$$k_0 = i u \quad (X1-44)$$

et intégrer sur u de 0 à $+\infty$.

On obtient ainsi, en mettant en facteur $-iT/\hbar$ (voir X-22)

$$\langle \varphi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \varphi_0 \rangle = \tau - \frac{iT}{\hbar} \Delta E \quad (X1-45)$$

avec l'expression finale suivante pour ΔE :

$$\Delta E = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4\hbar c}{\pi} \sum_{e, e'} | \langle e'_B || r_B || f_B \rangle |^2 | \langle e_A || r_A || f_A \rangle |^2 \times$$

$$\int_0^{\infty} du \frac{(E_e - E_f)(E_{e'} - E_f)}{[(E_e - E_f)^2 + \hbar^2 c^2 u^2] [(E_{e'} - E_f)^2 + \hbar^2 c^2 u^2]} \frac{u^4 e^{-2uR}}{R^2} \left(1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4} \right)$$

formule établie la 1^{ère} fois par Casimir et Polder

(X1-46)

Bibliographie

- (1) . H.B.G. CASIMIR, D. POLDER Phys. Rev. 73, 360 (1948)
- (2) . H.B.G. CASIMIR Journal de chimie Physique 46, 407 (1959)
- (3) . E.A. POWER, S. ZIENAU, Nuovo Cimento 6, 7 (1957)
- (4) . R.R. Mc LONE, E.A. POWER Proc. Roy. Soc. 286 A, 573 (1965)
- (5) . E.A. POWER Introductory Quantum Electrodynamics 1964 London (Longmans)
- (6) . I.E. DZIALOSHINSKII J.E.T.P. 3, 977 (1956)
- (7) . L. LANDAU et E. LIFCHITZ Electrodynamique des milieux continus. chapitre XIII § 30
- (8) . G. FEINBERG, J. SUCHER Phys. Rev. A2, 2395 (1970)
- (9) . D. LANGBEIN. Theory of Van der Waals attraction Springer Tracts in Modern Physics Vol 72 1974

Interaction entre 2 atomes neutres par échange
de photons . Effets de retard (suite du § I)

D - Discussion des résultats .

① Formes limites de ΔE à courte et longue distance .

a) Que veut dire courte ou longue distance ?

La sommation sur e et e' de XI-46 porte sur tous les états excités (spectre discret et spectre continu) de A et B .

D'après une discussion précédente sur l'effet photoélectrique (cf page IX-4), les éléments de matrice $\langle e'_B || r_B || f_B \rangle$ et $\langle e_A || r_A || f_A \rangle$ ne sont importants que pour $|E_e - E_f| \lesssim$ quelques E_I (E_I : énergie d'ionisation).

Les seuls états excités intervenant de manière appréciable dans la sommation XI-46 sont donc ceux qui vont du 1^{er} niveau excité (niveau de résonance) au début du spectre continu (bande de largeur de l'ordre de quelques E_I)

Les longueurs d'onde associées aux transitions correspondantes sont de l'ordre de :

$$\lambda_I = \frac{1}{k_I} = \frac{hc}{E_I} \quad (XII-1)$$

λ_I nous servira de longueur caractéristique pour évaluer la distance R entre les atomes .

- | | | | |
|---|-------------------|---------------------------|-----------|
| { | Courte distance : | $a_0 \ll R \ll \lambda_I$ | (XII-2-a) |
| } | Longue distance | $R \gg \lambda_I$ | (XII-2-b) |

On pourra écrire encore :

- Courte distance $k_I R \ll 1$ (XII-3-a)
- Longue distance $k_I R \gg 1$ (XII-3-b)

b) Forme limite de ΔE à courte distance

Revenons à (XI-46) . L'intégrale sur u contient 2 termes :

- Le 1^{er} terme, $\frac{(E_e - E_f)(E_{e'} - E_{f'})}{[E_e - E_f]^2 + \hbar^2 c^2 u^2} \frac{1}{[E_{e'} - E_{f'}]^2 + \hbar^2 c^2 u^2}$, qui provient des propagateurs atomiques, décroît de manière appréciable lorsque u (c-à-d encore k_0 d'après XI-44) est grand devant $(E_e - E_f)/\hbar c$ et $(E_{e'} - E_{f'})/\hbar c$, c-à-d encore lorsque :

$$u \gg k_I \quad (XII-4)$$

- Le 2^{ème} terme de l'intégrant de XI-46, $\frac{u^4 e^{-2uR}}{R^2} (1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4})$, qui provient des propagateurs photoniques, décroît de manière appréciable lorsque

$$u \gg \frac{1}{R} \quad (XII-5)$$

- Comme nous étudions ici le cas des courtes distances, on a d'après (XII-3-a) : $k_I \ll \frac{1}{R}$

C'est donc le terme atomique qui décroît le premier lorsque u croît et qui impose l'intervalle de valeurs de u , $0 \leq u \leq$ quelques k_I ,

au bout duquel l'intégrale a atteint pratiquement sa valeur limite.

Comme dans tout cet intervalle $uR \ll 1$, on peut dans le terme photomique remplacer e^{-2uR} par 1 et ne garder des 5 termes de la parenthèse que le dernier, $\frac{3}{u^3 R^3}$, qui est beaucoup plus grand que les autres.

- Finalement, pour $k_I R \ll 1$, on a :

$$\Delta E \underset{k_I R \ll 1}{\approx} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4\hbar c}{\pi} \sum_{e, e'} | \langle e'_B \| r_B \| f_B \rangle |^2 | \langle e_A \| r_A \| f_A \rangle |^2 \times \frac{3}{R^6} \int_0^\infty du \frac{(E_c - E_f)(E_{c'} - E_f)}{[(E_c - E_f)^2 + \hbar^2 c^2 u^2][(E_{c'} - E_f)^2 + \hbar^2 c^2 u^2]} \quad (XII-6)$$

On trouve un loi de variation en $\frac{1}{R^6}$.

L'intégrale en u se calcule exactement. Il suffit de l'écrire sous la forme :

$$\frac{(E_c - E_f)(E_{c'} - E_f)}{(E_{c'} - E_c)(E_{c'} + E_c - 2E_f)} \int_0^\infty du \left[\frac{1}{(E_c - E_f)^2 + \hbar^2 c^2 u^2} - \frac{1}{(E_{c'} - E_f)^2 + \hbar^2 c^2 u^2} \right] \quad (XII-7)$$

et d'étendre l'intégration à $-\infty$ en divisant par 2 (l'intégrant est une fonction paire de u). On obtient ainsi pour (XII-7) :

$$\frac{(E_c - E_f)(E_{c'} - E_f)}{(E_{c'} - E_c)(E_{c'} + E_c - 2E_f)} \frac{1}{2} \frac{1}{\hbar c} \pi \left[\frac{1}{E_c - E_f} - \frac{1}{E_{c'} - E_f} \right] = \frac{\pi}{2\hbar c} \frac{1}{E_{c'} + E_c - 2E_f} \quad (XII-8)$$

En reportant (XII-8) dans (XII-6), on obtient finalement :

$$\Delta E \underset{k_I R \ll 1}{\approx} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} 6 \sum_{e, e'} \frac{| \langle e'_B \| r_B \| f_B \rangle |^2 | \langle e_A \| r_A \| f_A \rangle |^2}{E_c + E_{c'} - 2E_f} \quad (XII-9)$$

On retrouve X-11 (on nous avions pris $E_f = 0$).

Conclusion : A courte distance, la théorie complète, tenant compte des champ transverse, redonne donc exactement le résultat de la théorie élémentaire de London.

c) Forme limite de ΔE à longue distance.

Comme nous supposons maintenant $k_I R \gg 1$, on déduit aisément de la discussion qui conduit à XII-4 et XII-5, que c'est le terme photomique qui va dans ce cas décrire le premier et imposer l'intervalle de valeurs de u, $0 \leq u \leq$ quelques $\frac{1}{R}$, au bout duquel l'intégrale a atteint pratiquement sa valeur limite.

Comme dans tout cet intervalle, le terme atomique n'a pratiquement pas varié par rapport à sa valeur initiale correspondant à $u=0$, on peut faire $u=0$ dans ce terme et le sortir de l'intégrale sur u. On obtient ainsi

$$\Delta E \underset{k_I R \gg 1}{\approx} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4\hbar c}{\pi} \sum_{e, e'} | \langle e'_B \| r_B \| f_B \rangle |^2 | \langle e_A \| r_A \| f_A \rangle |^2 \times \frac{1}{(E_c - E_f)} \frac{1}{(E_{c'} - E_f)} \int_0^\infty du \frac{u^4 e^{-2uR}}{R^2} \left[1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4} \right] \quad (XII-10)$$

L'intégrale en u se calcule aisément. Il suffit de faire le changement de variables $x = uR$ pour obtenir

$$\frac{1}{R^7} \int_0^\infty dx e^{-2x} [x^4 + 2x^3 + 5x^2 + 6x + 3] \tag{XII-11}$$

On trouve une loi de variation en $\frac{1}{R^7}$.

L'intégrale sur x est calculable exactement au moyen de la relation de récurrence :

$$I_n = \int_0^\infty dx x^n e^{-2x} = \frac{n}{2} I_{n-1} \tag{XII-12}$$

et vaut

$$I_4 + 2I_3 + 5I_2 + 6I_1 + I_0 = \frac{23}{4} \tag{XII-13}$$

Par ailleurs, on voit apparaître dans (XII-10) le produit des polarisabilités statiques α_A et α_B des atomes A et B :

$$\alpha_A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \sum_c \frac{| \langle e_A || r_A || F_A \rangle |^2}{E_c - E_f} \quad \alpha_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \sum_{c'} \frac{| \langle e'_B || r_B || F_B \rangle |^2}{E_{c'} - E_f} \tag{XII-14}$$

En reportant (XII-11), (XII-13) et (XII-14) dans (XII-10), on obtient finalement :

$$\Delta E \underset{k_I R \gg 1}{\approx} - \frac{23 \hbar c}{4\pi} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^7} \tag{XII-15}$$

Conclusion : A longue distance, le potentiel interatomique entre 2 atomes neutres dans l'état fondamental (état S) est attractif et varie en $\frac{1}{R^7}$. Il ne dépend des caractéristiques atomiques que par l'intermédiaire du produit des 2 polarisabilités statiques individuelle α_A et α_B des 2 atomes.

Remarques.

(i) Comparons le résultat (XII-15) de la théorie complète avec celui que l'on obtiendrait en prolongeant la formule de London (XII-9) dans la région des longues distances. Au point de vue ordre de grandeur, la somme sur e et e' figurant dans XII-9 (qui rappelons le ne se factorise pas), multipliée par $(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})^2$, est de l'ordre de $\alpha_A \alpha_B E_I$. On donc

$$\frac{(\Delta E)_{\text{exact}}}{(\Delta E)_{\text{London}}} \underset{k_I R \gg 1}{\approx} \frac{\hbar c}{E_I} \frac{1}{R} = \frac{\lambda_I}{R} = \frac{1}{k_I R} \ll 1 \tag{XII-16}$$

La théorie de London est donc inexacte à longue distance. Les forces de Van der Waals décroissent plus vite à longue distance que ne le prévoit la théorie de London, le facteur de réduction étant de l'ordre de λ_I / R .

(ii) Le fait que les forces interatomiques sont plus faibles ^{à longue distance} que ne le prévoit la théorie de London a été découvert d'abord expérimentalement par l'étude de la stabilité de solutions colloïdales

E.J.W. VERWEY, J.Th.G. OVERBEEK. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.

② Interprétation physique des effets de retard.

Les considérations qui suivent sont très qualitatives et destinées surtout à donner une image physique des phénomènes, basé sur quelques paramètres physiques simples relatifs aux atomes et aux photons.

Nous allons revenir aux 12 diagrammes 16 → 27 du tableau I qui diffèrent les uns des autres par l'ordre temporel des 4 interactions et par les états intermédiaires apparaissant entre l'état initial et l'état final (En ce qui concerne l'interprétation physique, ces diagrammes sont plus commodes que les 2 diagrammes direct et croisé (fig 6a et 6b de la page XI-7) qui, par suite des conditions aux limites de Feynman, englobent chacun 6 types de processus physiques différents].

a) Temps caractéristiques intervenant dans le problème.

- Temps caractéristique d'une transition virtuelle

Pour passer de l'état initial à l'état final, le système global atome + photons passe par un certain nombre d'états intermédiaires (en fait 3) dont l'énergie non-perturbée diffère de l'énergie ^{non-perturbée} initiale (qui est d'ailleurs égale à l'énergie non-perturbée finale).

On dit qu'il y a des "transitions virtuelles". Si ΔE est le défaut d'énergie non-perturbée associé à une telle transition, le temps moyen Δt que peut durer une telle transition ne peut être, d'après la 4^{ème} relation d'incertitude, très supérieur à $\frac{\hbar}{\Delta E}$

$$\Delta t \lesssim \frac{\hbar}{\Delta E} \tag{XII-17}$$

- Temps caractéristique associé à l'atome

Comme les 2 atomes sont initialement dans l'état fondamental f et que l'interaction avec le champ de rayonnement est dipolaire électrique, A et B ne peuvent aller que vers des états excités. Une telle transition peut se produire parce que l'atome est couplé au rayonnement. Même s'il est initialement tout seul (pas d'autre atome, pas de photon incident), l'atome A peut émettre virtuellement un photon et monter dans l'état e; il est en quelque sorte "secoué par une fluctuation du vide". Il peut également effectuer la même transition en absorbant 1 photon émis par un atome voisin.

Dans tous les cas, l'énergie non-perturbée n'est pas conservée au cours d'un tel ^(le défaut est de l'ordre de E_I) processus et la transition ne peut durer qu'un temps de l'ordre de :

$$\tau_{at} \sim \frac{\hbar}{E_I} = \frac{\hbar c}{c E_I} = \frac{1}{c k_I} \tag{XII-18}$$

(Les transitions vers des états très excités du continuum interviennent peu par suite de la petitesse des éléments de matrice correspondants de r)

Conséquence physique d'une telle transition virtuelle : fluctuation du dipôle électrique de l'atome durant un temps de l'ordre de τ_{at} . On arrive donc à l'image suivante : les dipôles des 2 atomes sont des dipôles fluctuants, le temps de corrélation des fluctuations correspondante étant de l'ordre de τ_{at} . On ne doit pas considérer chaque atome comme un dipôle oscillant à une fréquence bien définie, mais comme un dipôle

fluctuant possédant un spectre de fréquence qui s'étend de 0 à $\frac{1}{\tau_{at}}$, c.-à-d de 0 à ck_I

On comprend ainsi la coupure à k_I qui apparaît dans l'intégrale sur u de (XI-46) et qui provient des propagateurs atomiques : chaque dipôle atomique ne peut rayonner des fréquences très supérieures à ck_I .

Remarque : le raisonnement précédent suppose que les 2 atomes sont initialement dans l'état fondamental. Si l'un des 2 atomes est initialement excité il peut émettre un photon et tomber dans l'état f , l'autre atome absorbant ensuite le photon émis. La transition virtuelle correspondante peut durer un temps très long si l'énergie du photon émis est voisine de $E_c - E_f$. Le dipôle du 1^{er} atome peut alors osciller pendant un temps très long devant la période d'oscillation, et dans son spectre de fréquence apparaît, en plus du fond plat qui va de 0 à ck_I , un pic à $(E_c - E_f)/h$. La présence de ce pic modifie considérablement le potentiel d'interaction entre les 2 atomes, comme nous le verrons au § II suivant.

- Temps caractéristique associé aux photons.

On ne s'intéresse pas ici aux photons émis et réabsorbés par le même atome (et qui interviennent pour la self-énergie) mais aux photons échangés par les 2 atomes.

Un temps caractéristique important associé à un tel photon est le temps de vol d'un atome à l'autre

$$\tau_{\varphi} = \frac{R}{c} \tag{XII-19}$$

Considérons alors un photon émis par un atome et absorbé par un autre atome situé à une distance R du premier. Le photon peut-il avoir n'importe quelle fréquence ? Si hck est l'énergie du photon, le temps pendant lequel il peut exister est au plus de l'ordre de $\frac{h}{hck} = \frac{1}{ck}$ (Nous faisons ici abstraction du défaut d'énergie supplémentaire associé à la transition atomique et qui ne peut être rattrapé encore le temps précédent). Si l'on veut que le photon ^{puisse} parcourir une distance R (à la vitesse c) il faut donc que :

$$\frac{1}{ck} > \frac{R}{c} \quad \text{c.-à-d} \quad k < \frac{1}{R} \tag{XII-20}$$

Conclusion : un photon virtuel échangé par 2 atomes séparés par une distance R ne peut avoir de vecteur d'onde très supérieur à $\frac{1}{R}$.

On comprend ainsi la coupure à $\frac{1}{R}$ qui apparaît dans l'intégrale sur u de (XI-46) et qui provient de propagateurs photoniques

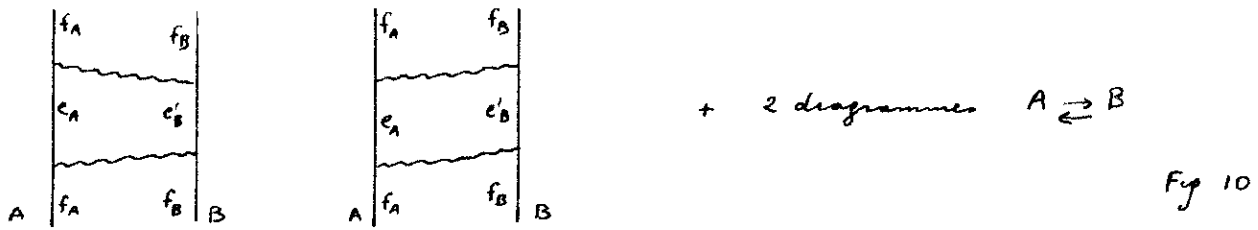
Remarque : Comme la masse du photon est nulle, son énergie peut être aussi petite que l'on veut. 2 particules chargées situées à une distance très grande l'une de l'autre pourront toujours échanger virtuellement des photons d'énergie suffisamment basse. C'est pour cette raison que les interactions électromagnétiques sont à longue portée (décroissance non-exponentielle). Lorsque la particule échangée a une masse au repos m non nulle (cas de mésons échangés par des nucléons), le défaut d'énergie est borné inférieurement par mc^2 , la durée de la transition virtuelle est bornée supérieurement par $\frac{h}{mc^2}$ et la portée de l'interaction est finie, et de l'ordre de $\frac{h}{mc^2} \times c = \frac{h}{mc}$.

b) Interprétation du comportement à courte distance

Ce qui limite la fréquence des photons échangés par les 2 atomes, ce n'est pas le temps fini de transit τ_p , mais le temps de corrélation τ_c des fluctuations des dipôles atomiques. Les atomes pourraient en principe échanger des photons d'énergie allant jusqu'à $\hbar c/R$, mais les dipôles atomiques fluctuent trop lentement pour rayonner les fréquences correspondantes.

Toutes les longueurs d'onde associées aux diverses fréquences du spectre de fluctuation des dipôles sont grandes devant R , de sorte que le champ global "vu" par un atome et provenant des fluctuations du dipôle de l'autre varie en $1/R^3$. Le dipôle induit par ce champ est en $1/R^3$, et le couplage entre ce dipôle induit et le champ qui lui donne naissance est en $1/R^6$. [L'intégration sur le spectre de fréquences se fait sur un intervalle $0 \leftrightarrow c\tau_c$ indépendant de R et n'introduit pas de dépendance supplémentaire en R].

Les processus importants sont représentés par les diagrammes suivants (diagrammes 17, 18, 19, 20 du tableau I).



Les durées des 1^{er} et 3^{es} états intermédiaires (R/c) sont beaucoup plus courtes que la durée du 2^{es} état intermédiaire ($\sim \hbar/E_I$). Les lignes de photon ont donc une "pente" très faible et on comprend comment on peut retourner à la limite $R \ll \lambda$ le diagramme 1 du tableau I associé au terme de London, où les interactions électromagnétiques sont représentées par des lignes "horizontales" (interactions instantanées). L'interprétation du 1^{er} diagramme de la figure 10 est la suivante. Le champ rayonné par une fluctuation du dipôle A induit un dipôle sur B; ce dipôle induit rayonne à son tour et renvoie sur A un champ qui interagit avec la fluctuation initiale du dipôle de A. Pour le 2^{es} diagramme, on a le processus suivant: c'est le champ rayonné par A qui interagit avec le dipôle que ce même champ induit sur B.

Notons enfin que, comme le temps d'aller et retour d'un photon entre les 2 atomes est court devant le temps de corrélation des fluctuations de chaque dipôle, la perturbation induite par un dipôle, celui de A par exemple, sur l'autre, B, a le temps de revenir et de réagir sur A avant que A n'ait trop changé. Les mouvements des 2 dipôles, tout en étant chacun erratique, sont donc corrélés en partie. C'est cette corrélation qui permet de comprendre pourquoi le coefficient atomique qui apparaît dans la formule de London ne se factorise pas sous la forme d'un produit de 2 polarisabilités individuelles. C'est une polarisabilité du système global des 2 atomes qui intervient.

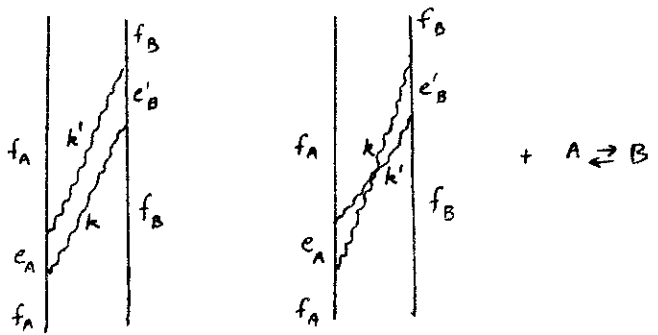
c) Interprétation du comportement à longue distance.

Ce qui limite la fréquence des photons échangés, c'est maintenant le temps de transit $\tau_p = R/c$ d'un atome à l'autre. Parmi toutes les fréquences susceptibles d'être rayonnées par un dipôle (intervalle $0 \leftrightarrow c\tau_c$), les seules qui agissent efficacement sur l'autre sont celles comprises dans la bande spectrale plus petite $0 \leftrightarrow \hbar/\tau_p = \hbar c/R$ (les autres fréquences plus élevées se brouillent et donnent un effet global nul). Les photons échangés ayant une fréquence très basse devant

les fréquences atomiques caractéristiques (E_I/\hbar), on comprend bien que ce soient les polarisabilités statiques qui interviennent dans la formule (XII-15).

De plus, la nécessité d'avoir une transition virtuelle globale (entre l'état initial $|f_A, f_B, 0\rangle$ et l'état final $|f_A, f_B, 0\rangle$) durant un temps de l'ordre de R/c diminue considérablement la contribution des diagrammes 17, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26 du tableau I où dans chacun des 3 états intermédiaires figure au moins un état excité atomique. Les temps moyens des transitions virtuelles associés à ces 8 diagrammes ne peuvent pas beaucoup dépasser \hbar/E_I . On conçoit aisément que la contribution essentielle à ΔE vienne dans ce cas des diagrammes 16, 22, 21, 27 du tableau I (nous redessinerons les 2 premiers sur la figure 11).

Fig 11



en effet qu'il existe un état intermédiaire, le 2^{ème}, où les atomes sont tous les deux dans l'état fondamental en présence de 2 photons k et k' (état $|f_A, f_B, \vec{k}, \vec{k}'\rangle$). Le défaut d'énergie n'est dans ce cas que de $\hbar c(k+k')$ et comme k et k' peuvent être petits, le 2^{ème} état intermédiaire peut durer assez longtemps pour permettre aux photons de parcourir la distance R . On montre effectivement par le calcul que les 4 seuls

diagrammes 16, 22, 21, 27 redonnent la formule XII-15 (les 8 autres donnent des corrections d'ordre supérieur en $1/R$).

L'image physique des processus est la suivante : le dipôle d'un atome, A par exemple, subit une fluctuation durant un temps très court $\sim \hbar/E_I$ (1^{er} état intermédiaire des diagrammes de la figure 11), les photons basse fréquence rayonnés par cette fluctuation se propagent pendant un temps beaucoup plus long de $A \rightarrow B$ (2^{ème} état intermédiaire), puis interagissant avec le dipôle qu'ils induisent sur l'autre atome B (3^{ème} état intermédiaire).

Notons d'ailleurs que, lorsque le champ émis par A arrive sur B, le dipôle de A a fluctué considérablement (puisque le temps de vol R/c est long devant le temps de corrélation de fluctuations des dipôles) et a perdu toute mémoire de son état initial. Par suite, à un instant donné, les mouvements des 2 dipôles ne sont pas corrélés. C'est là sans doute l'origine de la factorisation $\alpha_A \alpha_B$ qui apparaît dans XII-13 : ce qui part de A ne dépend que de la polarisabilité (statique) de A, et agit ensuite, longtemps après, sur B avec une efficacité qui ne dépend que de la polarisabilité (statique) de B.

Comme plus haut, c'est le carré du champ électrique qui intervient dans l'énergie d'interaction, mais il faut sommer maintenant les contributions de toutes les fréquences contenues dans un intervalle $0 \leftrightarrow \hbar c/R$ dépendant de R, et diminuant comme $1/R$ quand R croît. C'est là l'origine du facteur $1/R$ supplémentaire qui apparaît dans (XII-15) par rapport à (XII-9). Au fur et à mesure qu'on éloigne les 2 atomes l'un de l'autre, on diminue, proportionnellement à $1/R$, la bande de fréquence des photons qu'ils peuvent échanger.

On ne peut pas dire que le champ "vu" par un atome, et provenant des fluctuations du dipôle de l'autre, soit surtout en $1/R$, en $1/R^2$ ou en $1/R^3$.

les fréquences situées à l'extrémité inférieure de la bande de fréquences $0 \leftrightarrow \hbar c/R$ sont telles que $\lambda \gg R$ et il leur correspond un champ en $1/R^3$. Par contre les fréquences situées à l'extrémité supérieure de cette même bande de fréquences sont telles que $\lambda \sim R$ et le champ correspondant est en $1/R$ et important (Dans le cas précédent, celui de courtes distances, toutes les fréquences de l'intervalle $0 \leftrightarrow c k_I$ sont telles que $\lambda \gg R$ et le champ est rayonné en $1/R^3$). C'est ce qui explique pourquoi il faut tenir compte, à longue distance, des 5 termes apparaissant dans la parenthèse du terme photonique de (XI-46). Ces 5 termes proviennent de l'élevation au carré de g_{ij}^F qui est lui-même une somme de 3 termes (champs en $\frac{1}{R}$, $\frac{1}{R^2}$, $\frac{1}{R^3}$). On obtient 3 termes carrés en $\frac{1}{R^2}$, $\frac{1}{R^4}$, $\frac{1}{R^6}$ & 2 termes rectangles en $\frac{1}{R^3}$ et $\frac{1}{R^5}$ et un terme rectangle en $\frac{1}{R^4}$ qui vient s'ajouter au 2^{ème} terme carré. On peut donc dire que le coefficient $23/4$ qui apparaît dans (XII-15) est lié à la carte complète du champ d'un dipôle à courte (terme en $\frac{1}{R^3}$), moyenne (terme en $\frac{1}{R^2}$) et longue (terme en $\frac{1}{R}$) distance.

Remarque. On comprend aisément comment la contribution à ΔE du champ en $\frac{1}{R^3}$ varie en $\frac{1}{R^7}$ à longue distance. Il faut intégrer le carré du champ (terme en $1/R^6$) sur un intervalle spectral de longueur $1/R$, ce qui donne $1/R^6 \times 1/R = 1/R^7$.

Il est intéressant de voir comment la contribution du champ en $\frac{1}{R}$ conduit à la même loi en $1/R^7$. Il ne faut pas oublier que le champ en $1/R$ est également proportionnel à k_0^2 (voir XI-23). Le champ rayonné à longue distance par un dipôle oscillant à la fréquence $c k_0$ est proportionnel en effet à l'accélération de ce dipôle, donc à k_0^2 . Le carré de ce champ est donc en k_0^4/R^2 et il faut intégrer ce terme sur un intervalle de k_0 allant de 0 à \hbar/R . On obtient finalement un facteur $1/R^2$ provenant de la variation avec R du carré des champs, que multiplie un terme en $1/R^5$ provenant de l'intégrale de k_0^4 de 0 à \hbar/R . Quand les 2 atomes s'éloignent, ils souffrent d'une appellation à fluctuations de plus en plus lentes de leurs dipôles pour interagir; ces fluctuations sont de moins en moins accélérées et rayonnent donc de moins en moins à longue distance.

Un raisonnement analogue peut être appliqué aux champs en $1/R^2$ (qui dépend de la vitesse du dipôle et est donc proportionnel à k_0) ainsi qu'aux termes rectangles

Interactions entre 2 atomes neutres par échange de photons. Effets de retard (suite)

II Cas de 2 atomes immobiles, l'un excité, l'autre dans l'état fondamental

A - Théorie élémentaire négligeant le rayonnement transverse.

① Effets nouveaux par rapport au cas de 2 atomes dans l'état fondamental.

- Nouvelle loi de variations en fonction de R. Potentiel attractif ou répulsif

Existence de 2 états non-perturbés de même énergie couplés par l'interaction électrostatique dipole-dipole instantané $w(A,B)$

$$\begin{matrix} |e_A, f_B\rangle \\ |f_A, e_B\rangle \end{matrix} \quad \langle f_A, e_B | w(A,B) | e_A, f_B \rangle = w \quad \text{varie en } \frac{1}{R^3} \quad (XIII-1)$$

Etats propres à l'ordre 0 en w $\begin{cases} |\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_A f_B\rangle + |f_A e_B\rangle) \\ |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_A f_B\rangle - |f_A e_B\rangle) \end{cases}$ Energie perturbée à l'ordre 1 en w $\begin{cases} E_+ = E_e + E_f + w \\ E_- = E_e + E_f - w \end{cases}$ (XIII-2)

Conclusion: Nouveau potentiel variant en $1/R^3$ et non en $1/R^6$. Effet de résonance: la perturbation agit dès le 1^{er} ordre. Potentiel pouvant être attractif ou répulsif. ($\Delta E < 0$ ou > 0)

- Transfert d'excitation d'un atome à l'autre.

Si l'on part à $t=0$ de $|e_A f_B\rangle$, la probabilité de se trouver à l'instant t dans $|f_A e_B\rangle$ est une fonction sinusoïdale de t oscillant entre 0 et 1 à la fréquence $2w/\hbar$ (Fréquence de Rabi).

L'énergie passe périodiquement d'un atome à l'autre, d'autant plus rapidement que les 2 atomes sont plus proches.

- Anisotropie.

On suppose que $|f\rangle$ est un état s , $|e\rangle$ un état p avec $m = -1, 0, +1$.

Prendons Oz le long de la droite qui joint les 2 atomes.

L'invariante de l'hamiltonien par rotation autour de Oz entraîne que seuls les états de même m sont couplés par $w(A,B)$, le couplage ne dépendant que de $|m|$ (invariance par réflexion par rapport à un plan passant par Oz):

$$\langle f_A, e_B m' | w(A,B) | e_A m, f_B \rangle = \delta_{mm'} w_{|m|} \quad (XIII-3)$$

Comme $w_0 \neq w_1$ potentiel anisotrope.

Remarques

- (i) Le caractère symétrique ou antisymétrique des états propres perturbés par rapport à l'échange des atomes A et B est lié à l'invariance de H par échange des 2 atomes.
- (ii) Les mêmes symétries (rotation, réflexion, échange) subsistent lorsqu'on tient compte du champ transverse.
- (iii) Au lieu de répéter les 3 sous-niveaux de e par m , on peut prendre les 3 orbitales p_x, p_y, p_z (états $m=0$ par rapport à Ox, Oy, Oz). Dans ce cas, nous utiliserons la notation $|e_i\rangle$ $i=x, y, z$.

$$\langle f_A, e_B j | w(A,B) | e_A i, f_B \rangle = \delta_{ij} w_i \quad w_x = w_y \neq w_z \quad (XIII-4)$$

② Insuffisances de ce traitement. Pas de réponse ou réponse incorrecte aux questions suivantes.

- Le transfert d'excitation est-il instantané ou prend-il un certain temps?
- Le potentiel d'interaction varie-t-il toujours en $1/R^3$ $\forall R$?
- Le système des 2 atomes peut-il évoluer vers l'état $|f_A f_B \vec{k}\rangle$ en émettant un photon \vec{k} ?
- L'émission spontanée d'un photon par un atome est-elle perturbée par la présence de l'autre atome?

B. Théorie plus précise tenant compte du rayonnement transverse.

① Idée générale.

- Par suite de la possibilité d'émission spontanée d'un photon, le système évolue. Nécessité d'adopter un point de vue opérateur d'évolution et perturbations dépendant du temps.

Calcul d'amplitudes de transition entre un certain état initial à $t'=0$ et un certain état final à $t''=t$. Comme à $t'=0$ on a des atomes dans l'état excité on ne fait pas tendre t' vers $-\infty$ (on l'a vu de côté pour le moment le problème de la préparation de l'état initial).

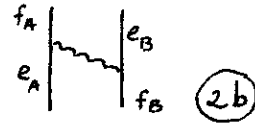
- Exemples d'amplitudes de transition (en prenant l'hamiltonien d'interaction $-\vec{D}_A \cdot \vec{E}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B \cdot \vec{E}(\vec{R}_B)$).



Emission spontanée d'un photon réel par un atome (ordre 1 en e)

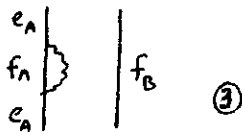


2a



2b

Transfert d'excitation de A vers B (ordre 2 en e) (Ces 2 diagrammes peuvent être calculés simultanément avec les conditions aux limites de Feynman pour le propagateur du photon).



3

Effet de l'émission spontanée d'un photon sur e_A (ordre 2 en e). B est "spectateur".

+ Termes similaires $A \rightleftharpoons B$

①, ② et ③ représentent tous les diagrammes possibles à l'ordre 2 inclus en e. (on néglige le diagramme avec émission et réabsorption d'un photon à partir de f_B : Lamb shift de f)

- Peut-on définir un potentiel d'interaction entre 2 atomes lorsque l'un d'eux est excité?

Analogie avec le problème de l'émission spontanée d'un photon par un atome isolé, initialement excité. Etat $|e, 0\rangle$. On calcule $\langle e, 0 | U(t) | e, 0 \rangle$ et on trouve

$$\langle e, 0 | U(t) | e, 0 \rangle = 1 - i(\Delta E - i\frac{\Gamma}{2})t/\hbar \dots \quad (\text{XIII-5})$$

(début du développement de $e^{-i(\Delta E - i\frac{\Gamma}{2})t/\hbar}$). ΔE est un déplacement de $|e\rangle$ dû à l'interaction avec le rayonnement (Lamb-shift). $\frac{\Gamma}{\hbar}$ la probabilité par unité de temps d'émission d'un photon (la prob. de rester dans e décroît en $e^{-\Gamma t}$).

On peut envisager de calculer une amplitude analogue en remplaçant $|e, 0\rangle$ par $|e_A, f_B, 0\rangle$ par exemple. Si l'on trouve un résultat analogue à (XIII-5), la partie de ΔE dépendant de R peut être interprétée comme un déplacement d'énergie, on envoie un potentiel d'interaction entre A excité et B fondamental. $\frac{\Gamma}{\hbar}$ peut être interprétée comme la probabilité par unité de temps d'émission d'un photon par le système des 2 atomes (dont l'un est excité). Approche analogue à celle du § précédent où les 2 atomes étaient dans l'état f , à la différence près que ΔE était alors purement réel (Γ était nul car le système des 2 atomes dans l'état f ne peut émettre un photon réel).

Complication par suite de l'existence de 6 états non-perturbés (contenant tous 0 photon) et de même énergie: $\{|e_A, f_B, 0\rangle, |f_A, e_B, 0\rangle\}$ $i, j = x, y, z$.

Pour résoudre cette difficulté, on utilise les symétries du problème déjà soulignées plus haut (rotation, réflexion, échange), et on introduit des combinaisons linéaires de ces états telles que la matrice représentant $U(t)$ dans cette nouvelle base de 6 états soit diagonale. Si l'on pose:

$$|\varphi_i^E\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|e_{Ai}, f_B, 0\rangle + \epsilon |f_A, e_{Bi}, 0\rangle] \quad i=x,y,z \quad \epsilon=+,- \quad (\text{XIII-5})$$

les symétries de H entraînent que :

$$\langle \varphi_j^{E'} | U(t) | \varphi_i^E \rangle = \delta_{ij} \delta_{EE'} S_i^E(t) \quad (\text{XIII-6})$$

$$\text{avec } S_x^E(t) = S_y^E(t) \neq S_z^{(\epsilon)}(t) \quad (\text{XIII-7})$$

En reportant (XIII-5) dans XIII-6, on obtient en regroupant 2 à 2 les termes égaux :

$$S_i^E(t) = \langle e_{Ai}, f_B, 0 | U(t) | e_{Ai}, f_B, 0 \rangle + \epsilon \langle f_A, e_{Bi}, 0 | U(t) | e_{Ai}, f_B, 0 \rangle \quad (\text{XIII-8})$$

que l'on peut encore écrire diagrammatiquement (à l'ordre 2 inclus en ϵ) :

$$S_i^E(t) = \begin{array}{c} | \\ e_{Ai} \end{array} \left| \begin{array}{c} | \\ f_B \end{array} + \begin{array}{c} e_{Ai} \\ f_A \\ e_{Ai} \end{array} \right| \begin{array}{c} | \\ f_B \end{array} + \epsilon \begin{array}{c} f_A \\ e_{Ai} \end{array} \left| \begin{array}{c} | \\ e_{Bi} \\ f_B \end{array} + \dots \quad (\text{XIII-9})$$

(On utilise les conditions aux limites de Feynman pour le dernier terme de XIII-9) car B est "spectateur"

Le 1^{er} terme de (XIII-9) est égal à 1. Le 2^{em} terme à $-i(\delta E - i\frac{\Gamma}{2})t/\hbar$ (voir formule XIII-5). Comme le Lamb-shift de e_A est indépendant de R, nous ne calculerons pas δE . Par contre nous évaluerons Γ par la règle d'or de Fermi. Reste finalement à calculer le dernier diagramme décrivant le transfert d'excitation.

② Calcul de la probabilité par unité de temps d'émission d'un photon par un atome isolé (par la règle d'or de Fermi). Diagramme ③

- Par suite de l'isotropie de l'émission spontanée, Γ est le même pour tous les sous-niveaux $|e_i\rangle$ de $|e\rangle$

$$\frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega dk k^2 \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0(2\pi)^3} e^2 \sum_{j,l} \langle e_i | r_j | f \rangle \langle f | r_l | e_i \rangle \underbrace{\sum_{\vec{e}, \vec{k}} e_j e_l}_{= \delta_{jl} - \frac{k_j k_l}{k^2}} \underbrace{\delta(E_{in} - E_{final})}_{= \frac{1}{\hbar c} \delta(k - k_a)} \quad (\text{XIII-10})$$

On a posé $E_e - E_f = \hbar c k_a \quad (\text{XIII-11})$

Intégrale angulaire

$$\int d\Omega (\delta_{jl} - \frac{k_j k_l}{k^2}) = 4\pi \delta_{jl} - 4\pi \delta_{jl} \langle \frac{k_j^2}{k^2} \rangle = \frac{8\pi}{3} \delta_{jl} \quad (\text{XIII-12})$$

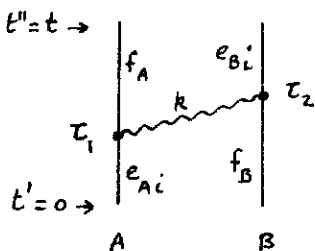
On en déduit :

$$\frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} k_a^2 \frac{\hbar c k_a}{2\epsilon_0(2\pi)^3} e^2 \frac{1}{\hbar c} \frac{8\pi}{3} \sum_j |\langle e_i | r_j | f \rangle|^2 \quad (\text{XIII-13})$$

$$\text{Comme } \langle e_i | r_j | f \rangle = \delta_{ij} \langle e || r || f \rangle \quad (\text{XIII-14})$$

$$\text{Il vient finalement } \Gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3} k_a^3 |\langle e || r || f \rangle|^2 \quad (\text{XIII-15})$$

③ Calcul de l'amplitude de transfert. Mise en évidence du retard dans le transfert.



Conditions aux limites de Feynman

- 2 lignes entrantes
- 2 lignes sortantes
- 2 vertex
- 1 ligne interne photonique.

- Amplitude de transfert

$$\sum_j \sum_{\ell} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 \frac{e^2}{(ik)^2} \langle f_A | r_{Aj} | e_{Ai} \rangle \langle e_{Bi} | r_{B\ell} | f_B \rangle$$

$$e^{-iE_e t_1 / \hbar} e^{-iE_f t_2 / \hbar} e^{iE_f t_1 / \hbar} e^{iE_e t_2 / \hbar} \left[\frac{1}{2} \frac{ikc}{\epsilon_0 (2\pi)^2} \right] e^{-ik_0(t_2-t_1)} g_{j\ell}^F(k_0, R)$$
(XIII-16)

- Intégrales sur t_1 et t_2 . Elles sont élémentaires et donnent, compte tenu de XIII-11 :

$$\frac{4}{c^2} \left[\frac{\sin c(k_a - k_0)t/2}{k_a - k_0} \right]^2$$
(XIII-17)

Fonction de diffraction au carré, centrée en $k_0 = k_a$ et de largeur $\pi/c t$.

Il faut multiplier cette fonction par $g_{j\ell}^F(k_0, R)$ qui est de la forme $e^{ik_0 R} h_{j\ell}(k_0, R)$ (où $h_{j\ell}$ varie lentement comparée à $e^{ik_0 R}$) et intégrer sur k_0 .

- Nous ne nous intéresserons à l'amplitude de transfert que pour $t > \frac{\pi}{ck_a}$, c-à-d que nous attendons un temps au moins égal à 1 période optique. Aucune méthode de préparation sélective de l'état $|e\rangle$ ne permet de préparer cet état en un temps plus court que π/ck_a (Il faudrait pour cela un spectre excitateur plus large que ck_a , qui pourrait également exciter d'autres états que e).

Lorsque $t > \frac{\pi}{ck_a}$, la largeur de la fonction de diffraction XIII-17 est plus petite que l'abscisse du maximum de cette fonction. On peut dans $g_{j\ell}^F(k_0, R)$ négliger la variation de $h_{j\ell}(k_0, R)$ dans l'intervalle où la fonction de diffraction est importante et ne tenir compte que de la variation de $e^{ik_0 R}$. De plus, comme la fonction de diffraction prend des valeurs très petites dans la région négative de l'axe des k_0 , on peut dans $e^{ik_0 R}$ et $h_{j\ell}(k_0, R)$ remplacer $|k_0|$ par k_0 .

Remarquons qu'en ne s'intéressant pas à ce qui se passe pour $t < \frac{\pi}{ck_a}$, on renonce à étudier les effets de retard lorsque $\frac{R}{c} < \frac{\pi}{ck_a}$, c-à-d lorsque les 2 atomes sont à courte distance. Ceci n'est pas gênant puisqu'à courte distance les effets de retard sont négligeables. Par contre lorsque les atomes sont à longue distance, on a $\frac{R}{c} \gg \frac{\pi}{ck_a}$ et le calcul qui suit permet d'étudier ce qui se passe au voisinage de $t = \frac{R}{c}$, c-à-d au voisinage de l'instant où le photon émis par A arrive sur B.

- Pour $t > \frac{\pi}{ck_a}$, l'intégrale sur k_0 de XIII-16 se réduit à :

$$h_{j\ell}^F(k_a, R) \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 e^{ik_0 t} \left[\frac{\sin c(k_a - k_0)t/2}{k_a - k_0} \right]^2$$
(XIII-18)

Appelons $F(t)$ l'intégrale sur k_0 de XIII-18. En dérivant par rapport à t sous le signe somme, et en posant $k_a - k_0 = \kappa$, on obtient :

$$F'(t) = \frac{c}{2} e^{ik_a R} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\kappa R} \frac{\sin c\kappa t}{\kappa} d\kappa = \frac{c}{2} e^{ik_a R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos \kappa R \sin c\kappa t}{\kappa} d\kappa$$

$$= \frac{c}{4} e^{ik_a R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin[\kappa(ct+R)] + \sin[\kappa(ct-R)]}{\kappa} d\kappa$$
(XIII-19)

Où, on démontre aisément (en posant $ct \pm R = \lambda$ et en effectuant le chgt de variables $u = \lambda \kappa$):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin[\kappa(ct+R)]}{\kappa} d\kappa = \pi \quad (ct+R \text{ est toujours } > 0)$$
(XIII-20)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin[\kappa(ct-R)]}{\kappa} d\kappa = \begin{cases} \pi & \text{si } ct-R > 0 \\ -\pi & \text{si } ct-R < 0 \end{cases}$$
(XIII-21)

Reportons (XIII-20) et (XIII-21) dans (XIII-19). Il vient :

$$F'(t) = \frac{c\pi}{2} \theta(t - \frac{R}{c}) e^{ikaR} = \begin{cases} 0 & \text{si } t < \frac{R}{c} \\ \frac{c\pi}{2} e^{ikaR} & \text{si } t > \frac{R}{c} \end{cases} \quad (\text{XIII-22})$$

ce qui donne par intégration sur t :

$$F(t) = \frac{c\pi}{2} e^{ikaR} (t - \frac{R}{c}) \theta(t - \frac{R}{c}) \quad (\text{XIII-23})$$

On trouve donc un résultat très satisfaisant physiquement. L'amplitude de l'onde B excitée à l'instant t lorsqu'on part initialement à $t=0$ de A excitée est nulle tant que $t < \frac{R}{c}$ puis commence par croître linéairement en fonction de t dès que $t > \frac{R}{c}$. Le transfert d'excitation n'est donc pas instantané et se fait avec un retard $\frac{R}{c}$

Remarque : La croissance linéaire de l'amplitude de transfert à partir de $t = \frac{R}{c}$ ne peut se poursuivre indéfiniment. Il faudrait étudier les termes d'ordre supérieur du développement (XIII-9) pour étudier le comportement aux temps très longs [la resommation de la série donne une exponentielle amortie. Nous ne ferons pas cette resommation ici et nous nous contenterons d'obtenir la période fréquente et l'amortissement de cette exponentielle à partir des termes linéaires en t] :

- En reportant (XIII-23) dans (XIII-18), puis dans (XIII-16) (l'intégrale sur τ_1 et τ_2 ayant été faite), on obtient finalement pour l'amplitude de transfert, compte tenu de (XIII-14) :

$$\langle f_A, e_{B_i}, 0 | U(t) | e_{A_i}, f_B, 0 \rangle_{t > \frac{R}{c}} = \frac{i}{\hbar} \frac{c^2}{4\pi\epsilon_0} (t - \frac{R}{c}) \theta(t - \frac{R}{c}) | \langle e || r || f \rangle |^2 k_a^3 e^{ikaR} \left[\frac{1}{k_a R} \left(1 - \frac{R_i^2}{R^2} \right) + \left(\frac{i}{k_a^2 R^2} - \frac{1}{k_a^3 R^3} \right) \left(1 - \frac{3R_i^2}{R^2} \right) \right] \quad (\text{XIII-24})$$

Remarque : Nous avons le même indice i de part et d'autre de $U(t)$ parce que nous nous intéressons plus loin à l'évolution des états $| \varphi_i^e \rangle$ introduits en (XIII-5). De plus, nous avons pris l'axe Oz le long de la droite qui joint les 2 atomes de sorte que $R_i^2 = R^2 \delta_{ij}$.

Il est facile de voir que le calcul du transfert d'excitation présenté plus haut peut être fait en prenant 2 états e_{A_i} et e_{B_j} avec $i \neq j$ éventuellement, et sans relier l'axe Oz à la droite qui joint les 2 atomes. On trouve immédiatement que (XIII-24) doit être remplacé dans ce cas par :

$$\langle f_A, e_{B_j}, 0 | U(t) | e_{A_i}, f_B, 0 \rangle_{t > \frac{R}{c}} = \frac{i}{\hbar} \frac{c^2}{4\pi\epsilon_0} (t - \frac{R}{c}) \theta(t - \frac{R}{c}) | \langle e || r || f \rangle |^2 k_a^3 e^{ikaR} \left[\frac{1}{k_a R} \left(\delta_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2} \right) + \left(\frac{i}{k_a^2 R^2} - \frac{1}{k_a^3 R^3} \right) \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \right] \quad (\text{XIII-25})$$

Cette expression est utile lorsqu'on veut étudier les caractéristiques angulaires du transfert d'excitation (par exemple, calcul du transfert de cohérence Zeeman dans la diffusion multiple).

4) Potentiel d'interactions entre 2 atomes identiques dont l'un est excité.

Nous avons maintenant calculé (à part le Lamb-shift δE de $|e\rangle$) les expressions correspondant aux 3 diagrammes de XIII-9

Pour que l'on puisse parler de potentiel d'interaction entre les 2 atomes, il faut que le temps de vol du photon d'un atome à l'autre, $\frac{R}{c}$, soit court devant la période de Bohr $\frac{\Delta E}{\hbar}$ associée à l'énergie d'interaction ΔE entre les 2 atomes, et devant le temps de vie radiatif τ du système due à l'émission spontanée d'un photon réel (Sinon, on aurait 2 atomes indépendants, B pouvant éventuellement absorber le photon émis par A mais réémettant ensuite très peu sur A).

Nous allons donc supposer dans ce qui suit que $\frac{R}{c}$, tout en pouvant être grand devant la période optique $\frac{1}{ck_a}$ (ce que nous avons appelé jusqu'ici longue distance entre les atomes), est petit devant le temps $\hbar/\Delta E$ caractéristique de l'interaction ($\hbar/\Delta E$ est beaucoup plus long que $1/ck_a = \hbar/\hbar ck_a$ car l'énergie d'interaction ΔE est très petite devant l'énergie optique $\hbar ck_a$). Nous supposons aussi R/c petit devant la durée de vie radiative du système dont un ordre de grandeur typique est 10^{-8} sec; nous supposons donc $R < c \times 10^{-8} \approx 3$ mètres, ce qui n'est pas une condition très restrictive.

Dans ce cas, on peut envisager dans (XIII-24) des temps longs devant R/c sans que le comportement linéaire en t de l'amplitude cesse d'être valable. Pour de tels temps, on peut donc dans (XIII-24) remplacer $(t - \frac{R}{c}) \theta(t - \frac{R}{c})$ par $t \theta(t) = t$ puisque $t > 0$. (XIII-24) a alors une forme analogue à XIII-5 et, en regroupant ces 2 termes, on obtient pour $S_i^E(t)$:

$$S_i^E(t) = 1 - \frac{it}{\hbar} [\Delta E_i^E - i \mathcal{F}_i^E/2] + \dots \quad (XIII-26)$$

où ΔE_i^E et \mathcal{F}_i^E sont 2 quantités réelles.

La partie de ΔE_i^E qui dépend de R peut être alors interprétée comme le potentiel d'interaction entre les 2 atomes lorsqu'ils sont dans l'état $|\varphi_i^E\rangle$, puisque ΔE_i^E est le déplacement énergétique de cet état du au couplage ^{des 2 atomes} avec le rayonnement. En prenant la partie réelle de la 2^{ème} ligne de XIII-24, on obtient

$$\Delta E_i^E - \delta E = -E \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\langle e || r || f \rangle|^2 k_a^3 \left[\frac{\cos k_a R}{k_a R} \left(1 - \frac{R_i^2}{R^2}\right) - \left(\frac{\sin k_a R}{k_a^2 R^2} + \frac{\cos k_a R}{k_a^3 R^3}\right) \left(1 - \frac{3R_i^2}{R^2}\right) \right] \quad (XIII-27)$$

Comme Oz est pris suivant AB , $R_i^2 = R^2 S_{iz}$. On obtient finalement 4 potentiels différents 2 à 2 par le signe ($E = +$ ou $-$) et correspondant à $i = z$ d'une part $i = x$ ou y d'autre part

$$\pm V_x(R) = \Delta E_x^\pm - \delta E = \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\langle e || r || f \rangle|^2 k_a^3 \left[\frac{\cos k_a R}{k_a R} - \frac{\sin k_a R}{k_a^2 R^2} - \frac{\cos k_a R}{k_a^3 R^3} \right] \quad (XIII-28)$$

$$\pm V_z(R) = \Delta E_z^\pm - \delta E = \pm 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\langle e || r || f \rangle|^2 k_a^3 \left[\frac{\sin k_a R}{k_a^2 R^2} + \frac{\cos k_a R}{k_a^3 R^3} \right] \quad (XIII-29)$$

Discussion physique

- Propriétés de l'état non-perturbé $|\varphi_i^E\rangle$.

Calculons la fonction de corrélation $\langle \varphi_i^E | r_{Bi}(t) r_{Ai}(0) | \varphi_i^E \rangle$ représentant la corrélation temporelle entre les composantes i des dipôles de A et B [$r_{Ai}(0)$ et $r_{Bi}(t)$: opérateurs dans le p^e de vue de Heisenberg $r_{Bi}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} r_{Bi} e^{-iH_0 t/\hbar}$]

On trouve aisément à partir de XIII-5 que :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^E | r_{Bi}(t) r_{Ai}(0) | \varphi_i^E \rangle &= \langle \varphi_i^E | r_{Bi}(t) (|f_A f_B 0\rangle \langle f_A f_B 0| + |e_{Ai} e_{Bi} 0\rangle \langle e_{Ai} e_{Bi} 0|) r_{Ai}(0) | \varphi_i^E \rangle \\ &= E |\langle e || r || f \rangle|^2 \cos c k_a t \end{aligned} \quad (\text{XIII-30})$$

Par contre, $\langle \varphi_i^E | r_{Ai}(t) | \varphi_i^E \rangle = \langle \varphi_i^E | r_{Bi}(t) | \varphi_i^E \rangle = 0 \quad (\text{XIII-31})$

Donc, dans l'état non-perturbé $|\varphi_i^E\rangle$, chaque dipôle a une valeur moyenne nulle, mais il y a une corrélation entre les mouvements des 2 dipôles. Le facteur $\cos c k_a t$ indique que les 2 dipôles A et B oscillent à la fréquence $c k_a$ avec une phase équirépartie entre 0 et 2π , les mouvements des 2 dipôles étant cependant en phase ou en opposition de phase l'un par rapport à l'autre suivant le signe de E .

Une telle situation n'existait pas dans le cas précédent. L'état non-perturbé $|f_A f_B 0\rangle$ ne correspond à aucun mouvement corrélié des 2 dipôles. Seule, l'interaction entre les 2 dipôles pourrait faire apparaître une telle corrélation. (§I)

- Interprétation de l'énergie d'interaction.

Lorsque le système est dans l'état $|\varphi_i^E\rangle$, le champ créé par le dipôle oscillant A au niveau de B est corrélié avec le mouvement spontané du dipôle de B et peut interagir directement avec lui (sans qu'il soit nécessaire d'induire au préalable un dipôle sur B pour interagir ensuite avec ce dipôle induit). Suivant le signe de E , le signe de l'interaction va être différent.

L'énergie d'interaction est donc proportionnelle au champ rayonné par un dipôle au voisinage de l'autre, et non au carré de ce champ comme c'était le cas précédemment.

- Comportement à courte distance.

Le champ "vu" par B et rayonné par A est en $1/R^3$ (les effets de retard sont négligeables). Le potentiel d'interaction est donc en $1/R^3$. Il est anisotrope, 2 fois plus grand lorsque les dipôles vibrent le long de Oz que lorsqu'ils vibrent le long de Ox ou Oy. On retrouve les résultats de la théorie élémentaire (§A)

- Comportement à longue distance.

Le champ "vu" par B et rayonné par A est en $1/R$, sauf lorsque les 2 dipôles vibrent le long de Oz (en effet, un dipôle oscillant ne rayonne pas au lovin de champ en $1/R$ dans la direction de son mouvement de vibration). Le potentiel d'interaction décroît donc en $1/R$.

De plus, lorsqu'on fait varier R , on fait varier en plus le déphasage entre le mouvement spontané du dipôle B et le champ rayonné par A au voisinage de B; on fait donc varier l'importance du couplage. C'est ce qui permet de comprendre pourquoi le potentiel d'interaction varie non seulement en $1/R$ mais est de plus modulé spatialement (facteurs oscillants $\cos k_a R$ et $\sin k_a R$).

Quelques références supplémentaires :

F. LONDON	Z. Physik <u>63</u> , 245 (1930)
E.A. POWER	Advances in Chemical Physics (1967) <u>12</u> , 167
M.J. STEPHEN	J. Chem. Phys. <u>40</u> , 669 (1964)

⑤ Probabilité par unité de temps d'émission d'un photon par un système de 2 atomes identiques dont l'un est excité.

a) Calcul de \overline{S}_i^E

Revenons à (XIII-26) qui donne l'amplitude $S_i^E(t)$ de trouver le système des 2 atomes dans l'état $|\varphi_i^E\rangle$ à l'instant t , sachant qu'on est parti du même état à $t=0$. Intéressons nous à la partie imaginaire $\overline{S}_i^E/2$ du coefficient de $-\frac{i t}{\hbar}$ qui décrit comment l'amplitude $S_i^E(t)$ va décroître au cours des temps par suite de la possibilité qu'a le système des 2 atomes d'émettre spontanément un photon.

En prenant la partie imaginaire de la 2^{ème} ligne de (XIII-24) et en la regroupant avec la partie imaginaire du coefficient de $-\frac{i t}{\hbar}$ dans (XIII-5) on obtient, en utilisant l'expression XIII-15 de Γ :

$$\overline{S}_i^E = \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} k_a^3 \frac{4}{3} |\langle e||r||f\rangle|^2}_{\Gamma} \left\{ 1 + \epsilon \underbrace{\frac{3}{2} \left[\frac{\sin k_a R}{k_a R} \left(1 - \frac{R_i^2}{R^2}\right) + \left(\frac{\cos k_a R}{k_a^2 R^2} - \frac{\sin k_a R}{k_a^3 R^3} \right) \left(1 - \frac{3R_i^2}{R^2}\right) \right]}_{f_i(k_a R)} \right\} \quad (XIV-1)$$

Le temps de désintégration par émission spontanée d'un photon par le système de 2 atomes dans l'état $|\varphi_i^E\rangle$, rapporté au temps de désintégration Γ d'un atome isolé initialement excité, s'écrit donc :

$$\frac{\overline{S}_i^E}{\Gamma} = 1 + \epsilon f_i(k_a R) \quad (XIV-2)$$

où les fonctions $f_i(u)$ s'écrivent, compte tenu de (XIV-1) et de la relation $R_i^2 = R^2 \delta_{iz}$

$$\left\{ \begin{aligned} f_x(u) = f_y(u) &= \frac{3}{2} \left[\frac{\sin u}{u} + \frac{\cos u}{u^2} - \frac{\sin u}{u^3} \right] & (XIV-3-a) \\ f_z(u) &= 3 \left[-\frac{\cos u}{u^2} + \frac{\sin u}{u^3} \right] & (XIV-3-b) \end{aligned} \right.$$

La figure 1 (tirée de D.A. HUTCHINSON, H.F. HAMEKA, J. Chem. Phys. 41, 2006, (1964)) représente les variations avec $u = k_a R$ de $f_x(u)$ et $f_z(u)$

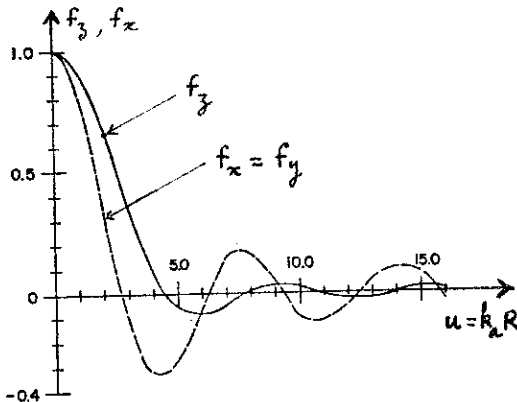


Figure 1

On voit tout d'abord que, quel que soit u , $|f_x(u)|$ et $|f_z(u)|$ sont inférieurs (ou égaux pour $u=0$) à 1, de sorte que, quel que soit ϵ , \overline{S}_i^E est toujours ≥ 0 . Ceci est satisfaisant physiquement pour une probabilité d'émission d'un photon par unité de temps.

Lorsque $u \gg 1$, c-à-d à longue distance ($k_a R \gg 1$), f_x et f_z tendent vers 0, $f_x(u)$ comme $\frac{3}{2} \frac{\sin u}{u}$, $f_z(u)$ comme $-\frac{3 \cos u}{u^2}$. \overline{S}_i^E tend donc vers Γ

Lorsque $u \ll 1$, c-à-d à courte distance ($k_a R \ll 1$), on obtient les limites de $f_x(u)$ et $f_3(u)$ en utilisant les développements limités de $\cos u$ et $\sin u$:

$$\begin{cases} f_x(u) \underset{u \rightarrow 0}{\approx} \frac{3}{2} \left[\frac{u - u^3/6}{u} + \frac{1 - u^2/2}{u^2} - \frac{u - u^3/6}{u^3} \right] = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{u^2}{6} + \frac{1}{u^2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{u^2} + \frac{1}{6} \right] \underset{u \rightarrow 0}{\approx} 1 \\ f_3(u) \underset{u \rightarrow 0}{\approx} 3 \left[-\frac{1 - u^2/2}{u^2} + \frac{u - u^3/6}{u^3} \right] = 3 \left[-\frac{1}{u^2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{u^2} - \frac{1}{6} \right] = 1 \end{cases} \quad (XIV-4)$$

$f_x(u)$ et $f_3(u)$ tendent donc vers une limite commune, 1, lorsque $u \rightarrow 0$.

Pour u quelconque, on a en général $f_x \neq f_3$ de sorte que les 4 taux de désintégration $\Gamma_x^+, \Gamma_x^-, \Gamma_3^+, \Gamma_3^-$ sont différents.

Notons enfin l'identité suivante valable $\forall u = k_a R$:

$$\Gamma_i^+ + \Gamma_i^- = 2\Gamma \quad (XIV-5)$$

Si l'on part donc d'un mélange statistique en proportions égales des états $| \varphi_i^+ \rangle$ et $| \varphi_i^- \rangle$, on, ce qui revient au même, d'un mélange statistique en proportions égales des états $| e_{Ai}, f_{B,0} \rangle$ et $| f_A, e_{Bi}, 0 \rangle$, le taux de désintégration moyen par système est le même que pour un atome isolé initialement excité.

- Comparaison entre l'énergie d'interaction $\Delta E_i^E - \delta E$ et le taux de désintégration (ou encore élargissement radiatif) Γ_i^E . [comparaison entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'énergie "complexe" de l'état $| \varphi_i^E \rangle$].

A partir de (XIII-28), (XIII-29), (XIV-1), (XIV-2), (XIV-3), (XIV-4), on obtient aisément:

A courte distance ($k_a R \ll 1$)

$$\frac{\Gamma_i^E}{\Delta E_i^E - \delta E} \approx \frac{1}{k_a^3 R^3} \text{ ou } 0 \ll 1 \quad (XIV-6)$$

A longue distance ($k_a R \gg 1$)

$$\frac{\Delta E_i^E - \delta E}{\Gamma_i^E} \approx \frac{\sin k_a R}{k_a^2 R^2} \text{ ou } \frac{\cos k_a R}{k_a R} \ll 1 \quad (XIV-7)$$

Donc, à courte distance, l'énergie d'interaction est grande devant l'élargissement radiatif. A longue distance, c'est l'inverse.

b) Comportement des systèmes à courte distance. Superradiance. Subradiance.

- En portant (XIV-4) dans (XIV-2), on obtient:

$$\begin{cases} \Gamma_x^+ = \Gamma_y^+ = \Gamma_3^+ = 2\Gamma \\ \Gamma_x^- = \Gamma_y^- = \Gamma_3^- = 0 \end{cases} \quad (XIV-8)$$

On trouve donc que les états $E = +$ ont tous (quel que soit $i = x, y, \text{ ou } 3$) un taux de désintégration 2 fois plus important qu'un atome isolé initialement excité. Les états $| \varphi_i^+ \rangle$ sont, à courte distance, "superradiants".

Par contre, les états $-$ ont tous (quel que soit $i = x, y, 3$) un taux de désintégration nulle. Les états $| \varphi_i^- \rangle$ sont, à courte distance, "subradiants".

- Interprétation physique

Nous avons déjà donné plus haut (9 pages XIII-6 et XIII-7) une image physique des états $| \varphi_i^E \rangle$: dans un tel état, les dipôles des 2 atomes A et B sont corrélés; ils vibrent parallèlement à l'axe i , à la fréquence

k_a , en phase si $\epsilon = +$, en opposition de phase si $\epsilon = -$.

Comme ces 2 dipôles sont séparés par une distance plus petite que la longueur d'onde du rayonnement qu'ils émettent, les ondes qu'ils émettent interfèrent de manière parfaitement constructive lorsque les dipôles sont en phase (états $|\varphi_i^+\rangle$), de manière parfaitement destructive lorsque ils sont en opposition de phase (états $|\varphi_i^-\rangle$). On comprend ainsi pourquoi le système dans l'état $|\varphi_i^+\rangle$ rayonne plus efficacement et a par suite une durée de vie plus courte, alors qu'il ne peut pas rayonner lorsqu'il est dans l'état $|\varphi_i^-\rangle$ et a par suite une durée de vie infinie.

Le facteur 2 de (XIV-8) peut également se comprendre. Dans l'état $|\varphi_i^+\rangle$ le dipôle global a une amplitude double de celle de chaque dipôle. Donc, la probabilité d'émission est proportionnelle à $(2)^2 = 4$ fois celle de chaque atome. Comme, dans l'état $|\varphi_i^+\rangle$, l'énergie totale est répartie également entre chaque atome, la probabilité d'émission de chaque atome est la moitié de celle d'un atome isolé initialement excité. D'où le facteur $4 \times \frac{1}{2} = 2$.

Que se passe-t-il lorsque l'excitation est localisée à $t=0$ sur l'un des 2 atomes?

On peut développer l'état initial

$$|\psi(0)\rangle = |e_{A_i}, f_B, 0\rangle \quad (\text{XIV-9})$$

sur $|\varphi_i^+\rangle$ et $|\varphi_i^-\rangle$
$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_i^+\rangle + |\varphi_i^-\rangle] \quad (\text{XIV-10})$$

On en déduit pour la projection $P|\psi(t)\rangle$ de $|\psi(t)\rangle$ sur le sous-espace $\{|\varphi_i^\epsilon\rangle\}$:

$$P|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_i^+\rangle e^{-i\Delta E_i^+ t/\hbar} e^{-\Gamma t/\hbar} + |\varphi_i^-\rangle e^{-i\Delta E_i^- t/\hbar}] \quad (\text{XIV-11})$$

Nous avons introduit les énergies "complexes" $\Delta E_i^\epsilon - i\Gamma_i^\epsilon/2$ de $|\varphi_i^\epsilon\rangle$ et utilisé (XIV-8) (Nous avons également admis sans démonstration que le développement XIII-26 constitue le début du développement d'une exponentielle, ce que l'on peut justifier par une théorie plus précise de l'émission spontanée).

Quant à l'état $(1-P)|\psi(t)\rangle$, il représente un état où les 2 atomes sont retombés en f_A et f_B en présence d'un photon $\vec{k} \vec{\epsilon}$.

A courte distance, ΔE_i^+ et ΔE_i^- , qui coïncident avec les valeurs calculées à partir de la théorie élémentaire du § A, sont grands devant Γ (cf XIV-6):

Tant que t reste inférieur à \hbar/Γ , tout en pouvant être grand devant $\hbar/(\Delta E_i^+ - \Delta E_i^-)$, on peut remplacer dans XIV-11 $e^{-\Gamma t/\hbar}$ par 1. (De plus, on peut montrer que $(1-P)|\psi(t)\rangle$ a une norme très faible, de l'ordre de $\Gamma t/\hbar$). On retrouve alors le résultat de la théorie élémentaire: l'excitation se transfère périodiquement d'un atome à l'autre, à la fréquence de Rabi $(\Delta E_i^+ - \Delta E_i^-)/\hbar$.

Par contre, quand $t \gg \hbar/\Gamma$, une fois que le processus d'émission spontanée d'un photon est terminé, on voit sur (XIV-11) que $P|\psi(t)\rangle$ ne tend pas vers 0, mais vers l'état $\frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_i^-\rangle$. Il y a donc une certaine probabilité pour que l'excitation initiale reste "trappée" entre les 2 atomes. Le photon reste sous forme virtuelle et va sans cesse d'un atome à l'autre sans pouvoir s'échapper sous forme d'un photon réel.

En réalité, comme $k_a R$ n'est pas tout à fait nul (rappelons que $R > a_0$), Γ_i^- n'est pas tout à fait nul comme nous l'avons supposé pour écrire (XIV-11), et le photon finira par s'échapper, mais au bout d'un temps beaucoup plus long que \hbar/Γ (et que l'on pourrait calculer en poursuivant le développement limité XIV-4 de $f_i(k_a R)$ au voisinage de $k_a R = 0$).

c) Comportement du système à longue distance.

- Lorsque $k_a R$ augmente à partir de 0 et devient de l'ordre de 1 ou supérieur à 1, les variations avec $k_a R$ des 4 taux de désintégration Γ_i^E ($i = x, y; E = +, -$) s'obtiennent à partir de l'expression XIV-2 et des variations des fonctions $f_i(k_a R)$ représentées sur la figure 1. Lorsque $E f_i(k_a R) > 0$, $\Gamma_i^E > \Gamma$ et l'état $|\varphi_i\rangle$ est plus radiatif qu'un atome isolé initialement excité. Lorsque $E f_i(k_a R) < 0$, $\Gamma_i^E < \Gamma$ et l'état est moins radiatif. Comme $|f_i(k_a R)| < 1$ dès que $k_a R \neq 0$, les limites extrêmes 2Γ et 0 de Γ_i^E ne sont plus jamais atteintes.

- A longue distance ($k_a R \gg 1$), f_i^E tend vers 0, et les 4 taux de désintégration Γ_i^E tendent tous vers Γ . L'interaction entre les 2 atomes n'est plus suffisante pour modifier leur durée de vie radiative individuelle.

- Que se passe-t-il dans ce cas si, à $t=0$, l'excitation est localisée sur l'un des 2 atomes? Un calcul identique à celui du § précédent donne:

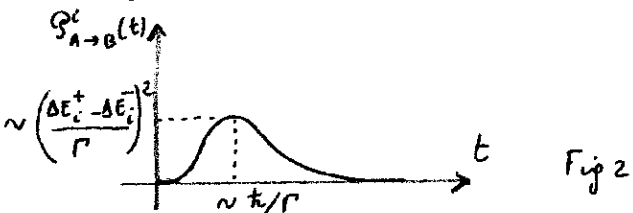
$$P|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_i^+\rangle e^{-i\Delta E_i^+ t/\hbar} e^{-\Gamma t/2\hbar} + |\varphi_i^-\rangle e^{-i\Delta E_i^- t/\hbar} e^{-\Gamma t/2\hbar}] \quad (XIV-12)$$

Comme, d'après XIV-7, $\Delta E_i^+ - \Delta E_i^-$ est maintenant très petit devant Γ , l'énergie excitation n'a plus le temps d'osciller périodiquement entre les 2 atomes à la fréquence $(\Delta E_i^+ - \Delta E_i^-)/\hbar$. Elle est amortissant, et beaucoup plus rapidement, évacué vers l'extérieur sous forme d'un photon réel émis spontanément.

En d'autres termes, le photon aurait le temps d'effectuer plusieurs allers et retours entre A et B (mais supposons en effet toujours que R , tout en étant grand devant $\frac{1}{k_a}$, est petit devant $\hbar c/\Gamma$ qui est de l'ordre du mètre). Mais ce photon est beaucoup plus efficacement sollicité par les modes vides du champ électromagnétique, et il préfère s'échapper sous forme de photon réel.

- Notons cependant que, tout en étant faible, la probabilité de trouver l'excitation transférée de A vers B est non nulle. On trouve, à partir de (XIV-12), que la probabilité de trouver B excité à l'instant t , sachant qu'on est parti à $t=0$ de A excité, vaut:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{A \rightarrow B}^i(t) &= |\langle f_A e_{B_i} | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle f_A e_{B_i} | P|\psi(t)\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2} |(\langle \varphi_i^+ | - \langle \varphi_i^- |) P|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta E_i^+ - \Delta E_i^-}{\hbar} \right)^2 t^2 e^{-\Gamma t/\hbar} \end{aligned} \quad (XIV-12)$$



On trouve pour $\mathcal{P}_{A \rightarrow B}^i(t)$ des variations dont l'allure est représentée sur la figure 2.

Imaginons maintenant que l'atome A, initialement excité, soit au sein d'une vapeur atomique à faible pression (distance moyenne entre atomes grande devant la longueur d'onde $1/k_a$). Bien que, pour un atome donné de la vapeur, la probabilité d'absorber le photon émis par A soit faible, la probabilité pour que ce photon émis par A soit réabsorbé par un atome quelconque de la vapeur devient importante, lorsque l'épaisseur optique de la vapeur n'est pas négligeable. Le phénomène correspondant s'appelle diffusion multiple: le photon émis par un atome est

reabsorbé par un autre ^(atome) avant qu'il n'ait pu sortir de la cellule contenant la vapeur. On fait varier l'importance de ce phénomène en faisant varier la tension de vapeur.

Remarque Nous nous sommes uniquement intéressés jusqu'ici au taux de déintégration global de l'état $|\varphi_i^E\rangle$ sans nous préoccuper de la répartition angulaire du rayonnement émis spontanément. Pour obtenir ce diagramme de rayonnement, il faut calculer l'amplitude $\langle f_A f_B \vec{k} \vec{E} | U(t) | \varphi_i^E \rangle$, que l'on peut écrire schématiquement, compte tenu de (XIII-5) :

$$\langle f_A f_B \vec{k} \vec{E} | U(t) | \varphi_i^E \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{c} \vec{k} \vec{E} \\ \left| \begin{array}{c} f_A \\ c_{A_i} \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{c} f_B \\ c_{B_i} \end{array} \right| \end{array} \right] + E \quad (XIV-13)$$

Les 2 amplitudes de (XIV-13) interfèrent avec le signe + si $E=+$, - si $E=-$.

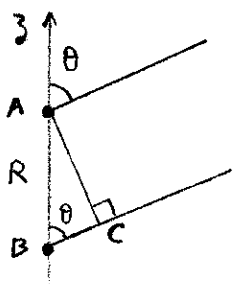


Fig 3

Physiquement, les ondes émises par les 2 dipôles de A et B (qui, rappelons le, vibrent le long de l'axe i , et en phase ou en opposition de phase suivant que $E=+$ ou $-$) sont de plus déphasés l'une par rapport à l'autre d'une quantité égale à $\frac{2\pi BC}{\lambda_a} = \frac{2\pi R \cos \theta}{\lambda_a} = k_a R \cos \theta$ qui dépend de l'angle θ entre la direction d'émission et la droite AB qui joint les 2 atomes (figure 3)

A courte distance, ($k_a R \ll 1$), ce déphasage supplémentaire est négligeable et la répartition angulaire du rayonnement émis est la même que pour un atome isolé initialement excité.

A moyenne distance ($k_a R \sim 1$), ce déphasage est important et modifie appréciablement l'allure du diagramme angulaire (apparition de "lobes" supplémentaires).

A longue distance ($k_a R \gg 1$), le déphasage $k_a R \cos \theta$ varie très vite avec θ . On a un très grand nombre de lobes, très renforcés angulairement. L'énergie rayonnée dans un angle solide $d\Omega$ grand devant l'écart angulaire entre lobes coïncide avec celle d'un atome isolé.

d) Transfert d'alignement par diffusion multiple. Affinement des raies de résonance magnétique.

Position du problème.

Supposons que l'atome A ait été excité dans l'état $m=0$ par rapport à Oz (orbitale p_z ; état $|\varphi_{A3}\rangle$). Si il est isolé et que l'on fait la résonance magnétique entre les sous-niveaux $m=0$ et $m=\pm 1$ (séparés en énergie par un champ magnétique appliqué le long de Oz), on obtient, en détectant la lumière réémise à partir des sous-niveaux $m=\pm 1$ des courbes de résonance magnétique dont la largeur ultime (extrapolée à intensité de radiofréquence nulle) est donnée par l'inverse de la durée de vie radiative du niveau excité, c-à-d par Γ .

Si A est au sein d'une vapeur à basse pression (distance entre atomes grande devant la longueur d'onde optique λ_0), mais dans une cellule assez grande pour que son épaisseur optique soit importante, alors le photon émis par A a une grande chance d'être réabsorbé par un autre atome.

L'atome A qui était initialement dans un sous-niveau $|E_{A3}\rangle$ bien défini possédait un "alignement" non nul dans l'état excité: $\langle 3J_z^2 - J^2 \rangle \neq 0$, \vec{J} étant le moment cinétique de l'état excité. En est-il de même pour l'atome B qui absorbe le photon émis par A? (Comme l'atome B peut être n'importe où dans la cellule, il faut bien sûr moyenner sur toutes les directions angulaires possibles de la droite AB). La réponse à la question précédente est positive: l'alignement initial de A se retrouve en partie sur B une fois les moyennes angulaires effectuées (l'alignement transféré est parallèle à l'alignement initial, mais il lui est inférieur). Vis à vis du champ de radiofréquence (dont la longueur d'onde est grande devant les dimensions de la cellule), tout se passe comme si l'atome A "vivait" plus longtemps que \hbar/Γ , puisque ce champ de radiofréquence ne distingue pas l'alignement venant de A et celui venant de B (après le transfert). Ainsi, bien que la durée de vie individuelle de chaque atome soit identique à celle d'un atome isolé (rappelons que $k_0 R \gg 1$), la durée de vie apparente de l'alignement global de la vapeur, apparente vis à vis du champ RF, est rallongée par la diffusion multiple. La diffusion multiple affine les raies de résonance magnétique.

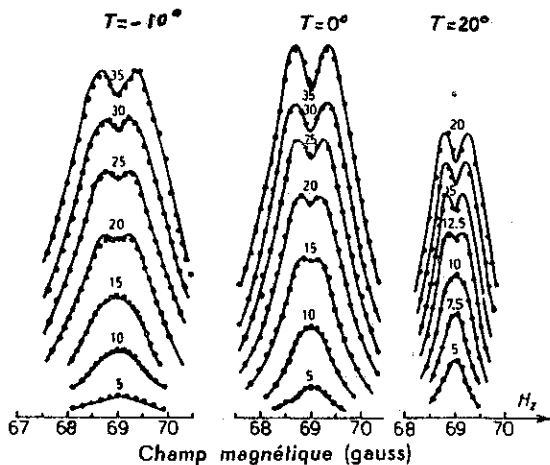


Fig 4

Exemple de courbes expérimentales montrant comment les raies de résonance magnétique de l'état 6^3P_1 des isotopes pairs de Hg s'affinent quand la teneur de vapeur de Hg (régérée par la température T du creuset de la cellule) augmente. (Les courbes de chaque niveau correspondent à des amplitudes croissantes du champ RF).

Références:

- M.A. GUIOCHON - BOUCHIAT, J.-E. BLAMONT et J. BROSSEL. Compt. Rend. 243, 1859 (1956) J. Phys. Rad. 18, 99 (1957)
- J.P. BARRAT Thèse d'état Paris (1959) J. Phys. Rad. 20, p. 541, 633 et 657 (1959)

Calcul du facteur d'affinement maximal

- Matrice densité initiale de l'état excité de A

$$\rho_A = \begin{matrix} & z & x & y \\ \begin{matrix} z \\ x \\ y \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

- Matrice densité de l'état excité de B après le transfert

L'axe Oz, permettant de repérer l'alignement initial de A, n'est pas relié à la droite AB qui joint les 2 atomes. Il faut donc utiliser la formule (XIII-25) qui donne l'amplitude de transfert $e_{A_i} \rightarrow e_{B_j}$ dans le cas général. Comme B et A sont supposés dans tout ce § à grande distance l'un de l'autre, seul le 1^{er} terme du crochet de la 2^{ème} ligne de XIII-25 est important. L'amplitude de transfert $e_{A_i} \rightarrow e_{B_j}$ est donc proportionnelle à $S_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2}$. La matrice densité $\langle e | P_B | e \rangle$ de l'état excité de B, une fois que le transfert s'est effectué, est donc, à un facteur de normalisation N près (fixé par la condition $\text{Tr} P_B = 1$) :

$$\begin{aligned} \langle e | P_B | e \rangle &= N \left(S_{il} - \frac{R_i R_l}{R^2} \right) \left(S_{ij} - \frac{R_i R_j}{R^2} \right) \\ &= N \left[S_{il} S_{ij} - S_{ij} \frac{R_i R_l}{R^2} - S_{il} \frac{R_i R_j}{R^2} + \frac{R_i^2 R_j R_l}{R^4} \right] \end{aligned} \quad \text{(XIV-15)}$$

- Moyenne sur toutes les orientations possibles de la droite AB

On suppose que A est au centre de la cellule et que l'épaisseur optique est la même pour toutes les directions partant de A.

$$\begin{aligned} \langle S_{il} S_{ij} \rangle &= S_{il} S_{ij} \\ \langle S_{ij} \frac{R_i R_l}{R^2} \rangle &= S_{ij} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \frac{R_i R_l}{R^2} = \frac{1}{3} S_{ij} S_{il} \\ \text{De même } \langle S_{il} \frac{R_i R_j}{R^2} \rangle &= \frac{1}{3} S_{il} S_{ij} \end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{R_i^2 R_j R_l}{R^4} \right\rangle = \begin{cases} \text{si } j \neq l : & 0 \\ \text{si } j = l \neq i : & \left\langle \frac{R_i^2 R_j^2}{R^4} \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^2 \theta \sin^2 \theta \cos^2 \varphi = \frac{1}{15} \\ \text{si } j = l = i : & \left\langle \frac{R_i^4}{R^4} \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^4 \theta = \frac{1}{5} \end{cases} \quad \text{(XIV-16)}$$

On en déduit que P_B est diagonale et a pour éléments (en prenant $i=3$) :

$$\begin{aligned} \langle 3 | P_B | 3 \rangle &= N \left[1 - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} \right] = N \frac{8}{15} \\ \langle x | P_B | x \rangle &= \langle y | P_B | y \rangle = N \frac{1}{15} \end{aligned} \quad \text{(XIV-17)}$$

Comme $\text{Tr} P_B = N \frac{10}{15} = 1$, on en déduit $N = \frac{3}{2}$ et, par suite :

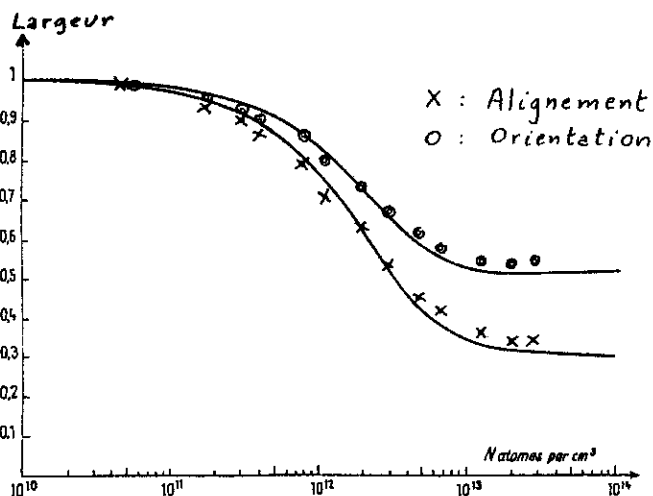
$$\langle P_B \rangle = \begin{bmatrix} \frac{8}{10} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{10} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{10} \end{bmatrix} = \frac{3}{10} \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{bmatrix} + \frac{7}{10} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{(XIV-18)}$$

Conclusion : En comparant XIV-18 à XIV-14, on voit que, après un transfert, $\frac{3}{10}$ de l'alignement initial est complètement perdu et ne peut plus contribuer au signal de résonance magnétique, $\frac{7}{10}$ de cet alignement se retrouve en moyenne sur l'atome B qui a absorbé le photon émis par A.

Si l'épaisseur optique de la vapeur est suffisamment forte pour que plusieurs transferts puissent se produire avant que le photon ne sorte de la cellule, on voit que le temps de vie de l'alignement est allongé par un facteur $10/3$ [le temps de vol $\frac{R}{c}$ est petit devant τ/ν et chaque transfert ne fait perdre que $\frac{3}{10}$ de l'alignement initial]. Le facteur d'affinement maximal est donc égal à $\frac{10}{3}$.

Evidemment si l'épaisseur optique de la cellule n'est pas suffisamment grande, le facteur d'affinement est compris entre 1 et $\frac{10}{3}$.

Fig 5



La figure 5 (tirée de la référence : A. OMONT *Compt. Rend.* 260, 3331 (1965)) donne l'évolution de la largeur limite des courbes de résonance magnétique en fonction du nombre d'atomes par cc (On prend pour largeur unité celle correspondant à une tension de vapeur très faible). On voit que pour une excitation en ~~alignement~~ lumière polarisée linéairement (création d'alignement uniquement ; points marqués X sur la figure) le facteur d'affinement maximal est bien $\frac{10}{3}$ (la courbe est théorique, les points expérimentaux). Une excitation en lumière polarisée circulairement introduit également de l'orientation. La théorie prévoit et l'expérience confirme (points marqués O sur la figure) que le temps de vie de l'orientation est augmenté par un facteur 2, d'où un affinement maximal par un facteur $1/2$.

Pour une théorie plus complète du phénomène de diffusion multiple voir les références de J. P. BARRAT mentionnées plus haut ainsi que :

- A. OMONT Thèse d'état Paris 1967
 " " *J. Phys.* 26, 576 (1965)
 " " *Compt. Rend.* 258, 1193 (1964)

Omout montre dans les 3 dernières références comment le temps de vol fini du photon entre A et B, ainsi que la dispersion anormale de l'épaisseur de vapeur traversée sont, à l'origine d'un déplacement de la raie de résonance magnétique.