

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 :

$$\lambda_I = \frac{1}{k_I} = \frac{hc}{E_I} \quad (\text{XII-1})$$

λ_I nous servira de longueur caractéristique pour évaluer la distance R entre les atomes.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Courte distance :} \\ \text{Longue distance} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} a_0 \ll R \ll \lambda_I \\ R \gg \lambda_I \end{array} \quad \begin{array}{l} (\text{XII-2-a}) \\ (\text{XII-2-b}) \end{array}$$

On pourra écrire encore :

$$\text{Courte distance} \quad k_I R \ll 1 \quad (\text{XII-3-a})$$

$$\text{Longue distance} \quad k_I R \gg 1 \quad (\text{XII-3-b})$$

b) Forme limite de ΔE à courte distance

Revenons à (XI-46). L'intégrale sur u contient 2 termes :

- Le 1^{er} terme, $\frac{(E_c - E_f)(E_{c'} - E_{f'})}{[E_c - E_f]^2 + \hbar^2 c^2 u^2} \frac{1}{[E_{c'} - E_{f'}]^2 + \hbar^2 c^2 u^2}$, qui provient des propagateurs atomiques, décroît de manière appréciable lorsque u (c-à-d encore k_0 d'après XI-44) est grand devant $(E_c - E_f)/\hbar c$ et $(E_{c'} - E_{f'})/\hbar c$, c-à-d encore lorsque :

$$u \gg k_I \quad (\text{XII-4})$$

- Le 2^{ème} terme de l'intégrant de XI-46, $\frac{u^4 e^{-2uR}}{R^2} \left(1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4}\right)$, qui provient des propagateurs photoniques, décroît de manière appréciable lorsque

$$u \gg \frac{1}{R} \quad (\text{XII-5})$$

- 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 atomes + 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 déficit 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 déficit 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 ensuite 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

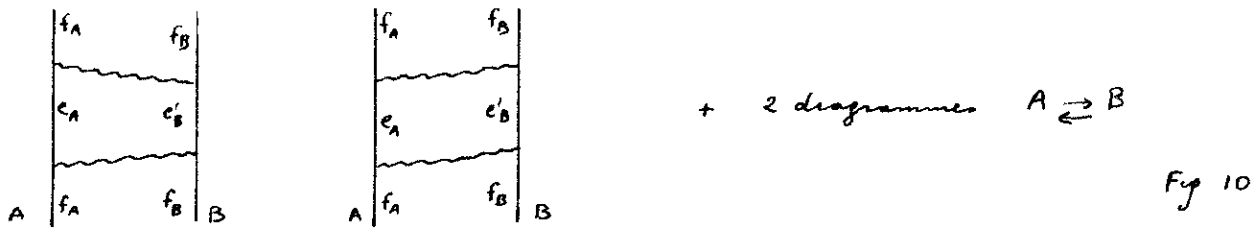
Remarque : Comme la masse du photon est nulle, son énergie peut être aussi petite que l'on veut. 2 particules chargées situées à une distance très grande l'une de l'autre pourront toujours échanger virtuellement des photons d'énergie suffisamment basse. C'est pour cette raison que les interactions électromagnétiques sont à longue portée (décroissance non-exponentielle). Lorsque la particule échangée a une masse au repos μ non nulle (cas de mésons échangés par des nucléons), le défaut d'énergie est borné inférieurement par μc^2 , la durée de la transition virtuelle est bornée supérieurement par $\frac{h}{\mu c^2}$ et la portée de l'interaction est finie, et de l'ordre de $\frac{h}{\mu c^2} \times c = \frac{h}{\mu c}$.

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 des 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.

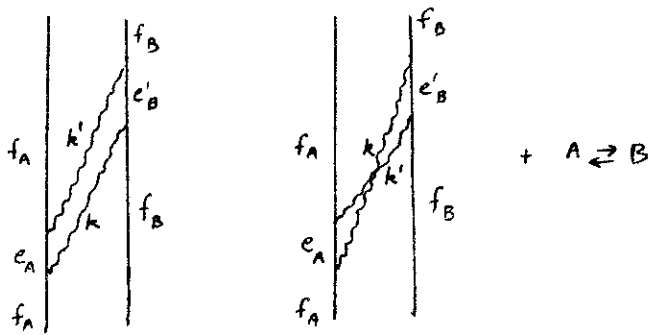
c) Interprétation du comportement à longue distance.

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 $|f_A, f_B, \vec{k}, \vec{E}, \vec{k}', \vec{E}'\rangle$). 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 largeur $1/R$, 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 atténuation de plus en plus lente 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