

# 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<sup>er</sup> 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  $m = -1, 0, +1$ .

Prenons  $Oz$  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?

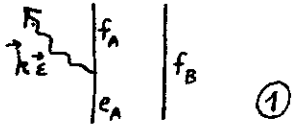
B. Théorie plus précise tenant compte du rayonnement transverse.

① Idée générale.

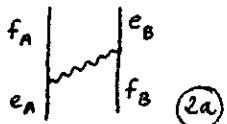
- Par suite de la possibilité d'émission spontanée d'un photon, le système évolue. Nécessité d'adopter un point de vue opérateur d'évolution et perturbations dépendant du temps.

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'arrête 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)

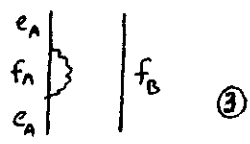


2a



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  $A \leftrightarrow B$

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  $e^{-i(\Delta E - i\frac{\Gamma}{2})t/\hbar}$ ).  $\Delta E$  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  $\Delta E$  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  $\Delta E$  était alors purement réel ( $\Gamma$  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:

$$|\varphi_i^E\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |e_{Ai}, f_B, 0\rangle + \epsilon |f_A, e_{Bi}, 0\rangle ] \quad i=x,y,z \quad \epsilon=+,- \quad (XIII-5)$$

les symétries de H entraînent que :

$$\langle \varphi_j^{E'} | U(t) | \varphi_i^E \rangle = \delta_{ij} \delta_{EE'} S_i^E(t) \quad (XIII-6)$$

$$\text{avec } S_x^E(t) = S_y^E(t) \neq S_z^{(\epsilon)}(t) \quad (XIII-7)$$

En reportant (XIII-5) dans XIII-6, on obtient en regroupant 2 à 2 les termes égaux :

$$S_i^E(t) = \langle e_{Ai}, f_B, 0 | U(t) | e_{Ai}, f_B, 0 \rangle + \epsilon \langle f_A, e_{Bi}, 0 | U(t) | e_{Ai}, f_B, 0 \rangle \quad (XIII-8)$$

que l'on peut encore écrire diagrammiquement (à l'ordre 2 inclus en  $\epsilon$ ) :

$$S_i^E(t) = \begin{array}{c} | \\ e_{Ai} \end{array} \left| \begin{array}{c} | \\ f_B \end{array} \right. + \begin{array}{c} e_{Ai} \\ f_A \\ e_{Ai} \end{array} \left| \begin{array}{c} | \\ f_B \end{array} \right. + \epsilon \begin{array}{c} f_A \\ e_{Ai} \end{array} \left| \begin{array}{c} | \\ e_{Bi} \\ f_B \end{array} \right. + \dots \quad (XIII-9)$$

(On utilise les conditions aux limites de Feynman pour le dernier terme de XIII-9).   
 car B est "spectateur"

Le 1<sup>er</sup> terme de (XIII-9) est égal à 1. Le 2<sup>em</sup> 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  $\delta E$ . Par contre nous évaluerons  $\Gamma$  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,  $\Gamma$  est le même pour tous les sous-niveaux  $|e_i\rangle$  de  $|e\rangle$

$$\frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\Omega dk k^2 \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0(2\pi)^3} e^2 \sum_{j,l} \langle e_i | r_j | f \rangle \langle f | r_l | e_i \rangle \underbrace{\sum_{\vec{e}, \vec{k}} e_j e_l}_{= \delta_{jl} - \frac{k_j k_l}{k^2}} \underbrace{\delta(E_{in} - E_{final})}_{= \frac{1}{\hbar c} \delta(k - k_a)} \quad (XIII-10)$$

On a posé  $E_e - E_f = \hbar c k_a$  (XIII-11)

Intégrale angulaire

$$\int d\Omega (\delta_{jl} - \frac{k_j k_l}{k^2}) = 4\pi \delta_{jl} - 4\pi \delta_{jl} \langle \frac{k_j^2}{k^2} \rangle = \frac{8\pi}{3} \delta_{jl} \quad (XIII-12)$$

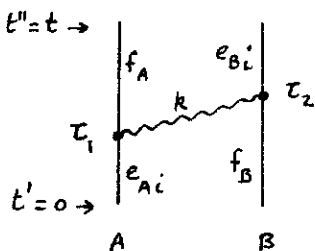
On en déduit :

$$\frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} k_a^2 \frac{\hbar c k_a}{2\epsilon_0(2\pi)^3} e^2 \frac{1}{\hbar c} \frac{8\pi}{3} \sum_j |\langle e_i | r_j | f \rangle|^2 \quad (XIII-13)$$

$$\text{Comme } \langle e_i | r_j | f \rangle = \delta_{ij} \langle e || r || f \rangle \quad (XIII-14)$$

$$\text{Il vient finalement } \Gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3} k_a^3 |\langle e || r || f \rangle|^2 \quad (XIII-15)$$

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  $\pi/ck_a$  (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)

Or, 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  $\tau_1$  et  $\tau_2$  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  $R_i^2 = R^2 \delta_{iz}$ .

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  $\delta E$  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  $\frac{\hbar}{\Delta E}$  associée à l'énergie d'interaction  $\Delta E$  entre les 2 atomes, et devant le temps de vie radiatif  $\tau$  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  $\Delta E$  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  $\Delta E_i^E$  et  $\mathcal{F}_i^E$  sont 2 quantités réelles.

La partie de  $\Delta E_i^E$  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  $\Delta E_i^E$  est le déplacement énergétique de cet état du au couplage <sup>des 2 atomes</sup> avec le rayonnement. En prenant la partie réelle de la 2<sup>ème</sup> 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<sup>e</sup> 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 :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^E | r_{Bi}(t) r_{Ai}(0) | \varphi_i^E \rangle &= \langle \varphi_i^E | r_{Bi}(t) (|f_A f_B 0\rangle \langle f_A f_B 0| + |e_{Ai} e_{Bi} 0\rangle \langle e_{Ai} e_{Bi} 0|) r_{Ai}(0) | \varphi_i^E \rangle \\ &= E |\langle e_{A||f} \rangle|^2 \cos c k_a t \end{aligned} \quad (\text{XIII-30})$$

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  $2\pi$ , 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)