Hamiltonien d'interaction (suite)

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.

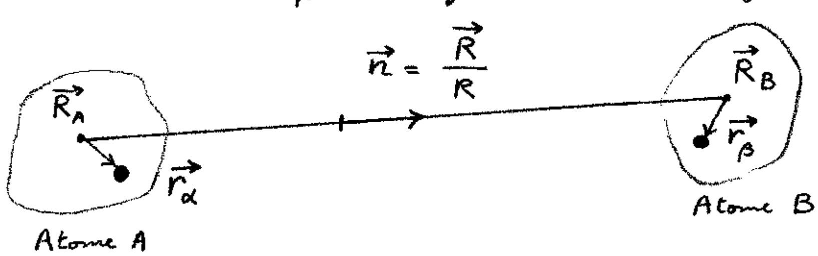
Cette nouvelle forme fait en effet apparaître directement l'interaction avec les champs électrique et magnétique $\vec{E}$ et $\vec{B}$ du rayonnement (ainsi qu'avec les gradients de ces champs) des divers moments, dipolaire électrique, dipolaire magnétique, quadrupolaire électrique .... des atomes et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

Outre l'avantage physique de travailler directement avec le 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).



$\vec{R}_{A}$ ($\vec{R}_{B}$) point à l'intérieur de l'atome A (B) (centre de l'atome A (B))

On pose

$$\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A \qquad (VI-1)$$

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

R : distance entre les 2 atomes.

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

$\vec{r}_\alpha$ position de la particule α de l'atome A par rapport à $\vec{R}_A$
$\vec{r}_\beta$ " " β " B " " $\vec{R}_B$

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

– Les 2 atomes sont supposés neutres

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

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

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

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

Moment quadrupolaire électrique de A (Tenseur symétrique de trace nulle) $\qquad Q_{ij}^A = \frac{1}{2}\sum_\alpha e_\alpha \left(r_{\alpha i} r_{\alpha j} - \frac{1}{3}\vec{r}_\alpha^{\,2}\delta_{ij}\right) \qquad (VI-7)$

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 :

$$\begin{aligned} H = & \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha}\left[\vec{p}_\alpha - e_\alpha \vec{A}(\vec{R}_A+\vec{r}_\alpha)\right]^2 + \sum_\beta \frac{1}{2m_\beta}\left[\vec{p}_\beta - e_\beta \vec{A}(\vec{R}_B+\vec{r}_\beta)\right]^2 \\ & + \underbrace{\sum_{\alpha'>\alpha} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e_\alpha e_{\alpha'}}{|\vec{r}_\alpha-\vec{r}_{\alpha'}|}}_{w(A)\,:\ \text{énergie électrostatique de A}} + \underbrace{\sum_{\beta'>\beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e_\beta e_{\beta'}}{|\vec{r}_\beta-\vec{r}_{\beta'}|}}_{w(B)\,:\ \text{énergie électrostatique de B}} + \underbrace{\sum_{\alpha,\beta}\frac{e_\alpha e_\beta}{|\vec{R}_B-\vec{R}_A+\vec{r}_\beta-\vec{r}_\alpha|}}_{w(A,B)\,:\ \text{énergie d'interaction électrostatique entre A et B}} \\ & - \sum_\alpha g_\alpha \frac{e_\alpha}{2m_\alpha}\vec{S}_\alpha\cdot\vec{B}(\vec{R}_A+\vec{r}_\alpha) - \sum_\beta g_\beta\frac{e_\beta}{2m_\beta}\vec{S}_\beta\cdot\vec{B}(\vec{R}_B+\vec{r}_\beta) \\ & + \underbrace{\sum_{i\lambda}\hbar\omega_i\left(a_i^+a_i+\tfrac{1}{2}\right)}_{H_R} \end{aligned} \qquad (VI-8)$$

– 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 dipole électrique de l'un des atomes avec le champ électrostatique créé par le dipole électrique de l'autre atome (interaction dipole-dipole).

$$w(A,B) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R^3}\left[\vec{D}_A\cdot\vec{D}_B - 3(\vec{D}_A\cdot\vec{n})(\vec{D}_B\cdot\vec{n})\right] + \cdots \qquad (VI-9)$$

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

$$w(A,B) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R^3} D_{Ai} D_{Bj}\left(\delta_{ij} - 3\frac{R_i R_j}{R^2}\right) + \cdots \qquad (VI-10)$$

$i = x, y, z$

Les termes suivants du développement représentent les interactions dipole-quadrupole, quadrupole-quadrupole ...

(3) Première transformation unitaire S faisant apparaître dans l'Hamiltonien les dipoles électriques $\vec{D}_A$ et $\vec{D}_B$ ainsi que le champ électrique $\mathbb{E}$

a) Expression de S.

- Considérons l'opérateur unitaire :

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

- Les opérateurs position des diverses particules commutent entre eux :

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

Par ailleurs,

$$[\vec{\mathbb{A}}(\vec{R}_A), \vec{\mathbb{A}}(\vec{R}_B)] = 0 \qquad \text{(VI-13)}$$

En effet, les divers opérateurs $\vec{\mathbb{A}}(\vec{r})$ 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 $\vec{\mathbb{A}}(\vec{r})$, $\frac{1}{\varepsilon_0}\vec{\mathbb{E}}(\vec{r})$, ne commute pas avec $\vec{\mathbb{A}}(\vec{r})$).
On peut aussi vérifier directement (VI-13), en utilisant les développements de $\vec{\mathbb{A}}(\vec{R}_A)$ et $\vec{\mathbb{A}}(\vec{R}_B)$ en ondes planes progressives et les relations de commutation entre a_i et a_j^+.

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

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

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 $\vec{r}_\alpha$ et $\vec{r}_\beta$ commutent avec $\vec{\mathbb{A}}(\vec{R}_A)$ et $\vec{\mathbb{A}}(\vec{R}_B)$, on obtient aisément :

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

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

$$\vec{S}_\alpha \rightarrow S\vec{S}_\alpha S^+ = \vec{S}_\alpha \qquad \vec{S}_\beta \rightarrow S\vec{S}_\beta S^+ = \vec{S}_\beta \qquad \text{(VI-16)}$$

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

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

Variables de rayonnement a_i, a_i^+

- En utilisant le développement en ondes planes progressives de $\vec{A}(R_A)$ 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^+. Comme les opérateurs a_i et a_i^+ de 2 modes différents commutent on peut écrire :

$$S = \prod_i e^{\rho_i^* a_i - \rho_i a_i^+} \qquad \text{(VI-18)}$$

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

$$\rho_i = \underbrace{\frac{i}{\hbar}\sum_\alpha \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_i L^3}}\; e_\alpha \vec{r}_\alpha\cdot\vec{e}_\lambda\, e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{R}_A}}_{\rho_{iA}} + \underbrace{\frac{i}{\hbar}\sum_\beta \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_i L^3}}\; e_\beta \vec{r}_\beta\cdot\vec{e}_\lambda\, e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{R}_B}}_{\rho_{iB}} \qquad \text{(VI-19)}$$

- L'opérateur $e^{\rho_i^* a_i - \rho_i a_i^+}$ 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 $[a_i, F(a_i^+)] = \dfrac{\partial F(a_i^+)}{\partial a_i^+}$, on montre simplement que

$$\begin{aligned} e^{\rho_i^* a_i - \rho_i a_i^+}\; a_i\; e^{-\rho_i^* a_i + \rho_i a_i^+} &= a_i + \rho_i \\ e^{\rho_i^* a_i - \rho_i a_i^+}\; a_i^+\; e^{-\rho_i^* a_i + \rho_i a_i^+} &= a_i + \rho_i^* \end{aligned} \qquad \text{(VI-20)}$$

On en déduit que

$$\begin{aligned} a_i &\longrightarrow S a_i S^+ = a_i + \rho_i = a_i + \rho_{iA} + \rho_{iB} \\ a_i^+ &\longrightarrow S a_i^+ S^+ = a_i^+ + \rho_i^* = a_i^+ + \rho_{iA}^* + \rho_{iB}^* \end{aligned} \qquad \text{(VI-21)}$$

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) :

$$\vec{A}(\vec{R}_{A,B}) \longrightarrow S\,\vec{A}(\vec{R}_{A,B})\,S^+ = \vec{A}(\vec{R}_{A,B}) \qquad \text{(VI-22)}$$

c) Transformation par S de l'hamiltonien total H .

Transformation des termes autres que $\mathcal{H}_R$.

- 1ère ligne de (VI-8)

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

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

et une formule équivalente pour le 2e terme de la 1e ligne de (VI-8)

L'opérateur figurant à l'intérieur du crochet de (VI-23) diffère de $\vec{P}_\alpha$ d'une quantité très petite faisant intervenir l'infiniment petit a_0/λ_R. Nous allons négliger cet infiniment petit dans ce § 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 1ère ligne de (VI-8) devient tout simplement :

$$\sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha}\vec{P}_\alpha^{\,2} + \sum_\beta \frac{1}{2m_\beta}\vec{P}_\beta^{\,2} \qquad (VI-24)$$

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

- 3ème ligne de VI-8 :
  Les mêmes arguments qui permettent de démontrer (VI-13) conduisent à

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

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 3ème 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 ce § 3, et les reprendre ultérieurement au § 4.

Transformation de $\mathcal{H}_R$

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

$$S\sum_i \hbar\omega_i\left(a_i^+ a_i + \tfrac{1}{2}\right)S^+ = \sum_i \hbar\omega_i\left[(a_i^+ + \rho_i^*)(a_i + \rho_i) + \tfrac{1}{2}\right]$$
$$= \sum_i \hbar\omega_i\left(a_i^+ a_i + \tfrac{1}{2}\right) + \sum_i \hbar\omega_i\left(\rho_i a_i^+ + \rho_i^* a_i\right) + \sum_i \hbar\omega_i\, \rho_i^*\rho_i \qquad (VI-26)$$

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 ρ_i, on obtient

$$\sum_i \hbar\omega_i\left(\rho_i a_i^+ + \rho_i^* a_i\right) =$$
$$-\underbrace{\sum_\alpha e_\alpha \vec{r}_\alpha}_{\vec{D}_A}\cdot\underbrace{\sum_i \sqrt{\frac{\hbar\omega_i}{2\varepsilon_0 L^3}}\left[i\,\vec{e}_\lambda\, e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{R}_A}\, a_i - i\,\vec{e}_\lambda\, e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{R}_A}\, a_i^+\right]}_{\vec{E}(\vec{R}_A)}$$
$$-\underbrace{\sum_\beta e_\beta \vec{r}_\beta}_{\vec{D}_B}\cdot\underbrace{\sum_i \sqrt{\frac{\hbar\omega_i}{2\varepsilon_0 L^3}}\left[i\,\vec{e}_\lambda\, e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{R}_B}\, a_i - i\,\vec{e}_\lambda\, e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{R}_B}\, a_i^+\right]}_{\vec{E}(\vec{R}_B)} \qquad (VI-27)$$

On a donc finalement

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

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

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

$$S\, \vec{\mathbb{E}}(\vec{R}_{A})\, S^+ \neq \vec{\mathbb{E}}(\vec{R}_{A,B})$$

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

- Termes d'ordre 0 en a_i et a_i^+

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

En utilisant (VI-19), on trouve aisément

$$\sum_i \hbar\omega_i \rho_{iA}^* \rho_{iA} = \sum_i \sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} \hbar\omega_i \frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_i L^3} \frac{1}{\hbar^2} \left(\vec{D}_A \cdot \vec{e}_\lambda\right)^2 \qquad (VI-29)$$

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

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

La sommation sur les polarisations dans VI-29 conduit à

$$\sum_i \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \left[\vec{D}_A^2 - (\vec{\kappa}_i \cdot \vec{D}_A)^2 \right] \qquad (VI-31)$$

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

$$\varepsilon(A) = \sum_i \hbar\omega_i \rho_{iA}^* \rho_{iA} = \int k^2 dk\, d\Omega \frac{1}{2\varepsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \left[\vec{D}_A^2 - (\vec{\kappa} \cdot \vec{D}_A)^2 \right] = \frac{1}{2\varepsilon_0 \pi^2} \vec{D}_A^2 \int k^2 dk \qquad (VI-32)$$

On obtient un terme que nous appellerons $\varepsilon(A)$, 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 2ème ordre). La self energie calculée à partir de l'hamiltonien H_I donné au § A, et celle calculée à partir de (VI-28) diffèrent précisément par $\mathcal{E}(A)$. Nous le verrons plus loin.

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

Termes rectangle $\sum_i \hbar\omega_i \left[\rho_{iA}^* \rho_{iB} + \rho_{iA}\rho_{iB}^*\right]$

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

$$\sum_i \sum_{\vec{e}_\lambda \perp \vec{k}_i} \hbar\omega_i \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \omega_i L^3} \frac{1}{\hbar^2} (\vec{e}_\lambda\cdot\vec{D}_A)(\vec{e}_\lambda\cdot\vec{D}_B)\left(e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{R}} + e^{-i\vec{k}_i\cdot\vec{R}}\right) \qquad \text{(VI-33)}$$

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

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

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

$$\frac{1}{2\varepsilon_0(2\pi)^3}\int d^3k \left[\vec{D}_A\cdot\vec{D}_B - (\vec{\kappa}\cdot\vec{D}_A)(\vec{\kappa}\cdot\vec{D}_B)\right]\left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\right) \qquad \text{(VI-35)}$$

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 $\vec{\kappa}$:

$$\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{1}{(2\pi)^3}\int k^2 dk\, d\Omega\; D_{Ai}D_{Bj}\left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}\right) e^{i\vec{k}\vec{R}} \qquad \text{(VI-36)}$$

c-à-d encore

$$\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{1}{(2\pi)^3} D_{Ai}D_{Bj}\Bigg[\underbrace{\delta_{ij}\int d^3k\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}_{\substack{(2\pi)^3\delta_{ij}\,\delta(\vec{R}) \\ =0 \text{ car } R\neq 0 \\ \text{(les 2 atomes sont séparés)}}} \underbrace{- \int d^3k\,\frac{k_i k_j}{k^2}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}_{= \frac{\partial}{\partial R_i}\frac{\partial}{\partial R_j}\int d^3k\, \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2}}\Bigg] \qquad \text{(VI-37)}$$

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

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

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

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

- Finalement pour $R\neq 0$

$$\sum_i \hbar\omega_i\left[\rho_{iA}^*\rho_{iB} + \rho_{iA}\rho_{iB}^*\right] = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R^3} D_{Ai}D_{Bj}\left(\delta_{ij} - 3\frac{R_iR_j}{R^2}\right) \qquad \text{(VI-40)}$$

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.

$\boxed{\text{Récapitulation}}$: En conservant les termes d'ordre le plus bas en $\frac{a_0}{\lambda_R}$ et $\frac{a_0}{R}$, on a finalement pour SHS^+

$$SHS^+ = \sum_\alpha \frac{\vec{P}_\alpha^2}{2m_\alpha} + \sum_{\alpha'>\alpha}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e_\alpha e_{\alpha'}}{r_{\alpha\alpha'}} + \sum_\beta\frac{\vec{P}_\beta^2}{2m_\beta} + \sum_{\beta'>\beta}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e_\beta e_{\beta'}}{r_{\beta\beta'}}$$
$$+ \sum_i \hbar\omega_i\left(a_i^+a_i + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{(VI-41)}$$
$$- \vec{D}_A\cdot\vec{\mathbb{E}}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B\cdot\vec{\mathbb{E}}(R_B)$$
$$+ \mathcal{E}(A) + \mathcal{E}(B)$$