

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.

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

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

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

et l'on a :

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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

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

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 :

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

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 :

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

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 $p'_i = p'_{iA} + p'_{iB}$ avec

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

[Ne pas confondre l'indice i de $p'_{iA}, \vec{k}_i, \omega_i$ 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 :

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

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 électriques 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 dipôle-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:

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

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 $e^{-\epsilon|t|}$ 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)