

But de ce §

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

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

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

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

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

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

Le système "se propage" librement de  $t'$  à  $\tau_1$ , subit une interaction à  $\tau_1$ , puis se propage librement de  $\tau_1$  à  $\tau_2$ , subit une interaction à  $\tau_2$ , et ainsi de suite jusqu'à la  $n^{\text{ème}}$  interaction à  $\tau_n$  après laquelle il se propage librement jusqu'à  $t''$ .

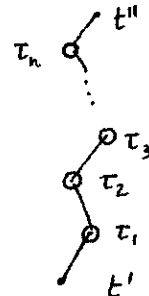


Figure 1

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

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

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

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

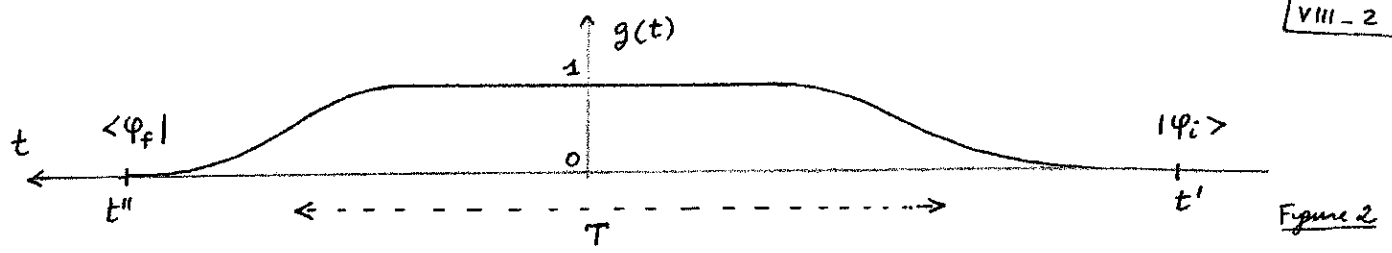
$$|\psi(t'')\rangle = U(t'', t') |\psi(t')\rangle \quad (\text{VIII-5})$$

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

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

② Amplitude de transition

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



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

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

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

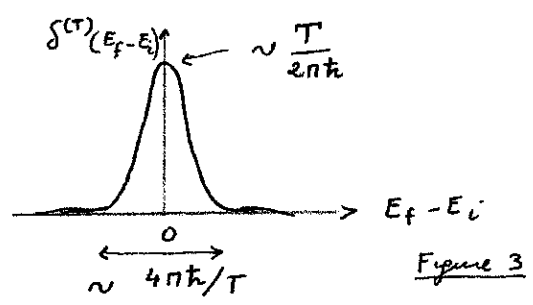
**Ordre 1** Toujours d'après les mêmes formules,

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

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

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

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



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

**Ordre 2**

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

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

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

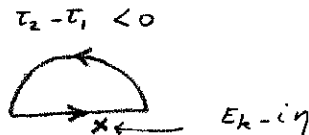
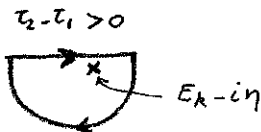
Par ailleurs, on a :

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

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

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

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



Reportons VIII-13 dans VIII-12. On obtient

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

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

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

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

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

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

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

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

c-à-d encore :

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

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

### ① Notations

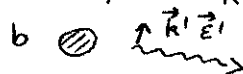
Etat initial  $|\varphi_i\rangle = |a, \vec{k}, \vec{E}\rangle$

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



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

Atome dans l'état  $|b\rangle$  (qui peut être soit identique à  $|a\rangle$ , soit un autre sous-niveau de l'état fondamental, soit un autre état excité discret ou continu) en présence d'un photon  $\vec{k}', \vec{E}'$



Si  $|a\rangle = |b\rangle$  : diffusion élastique  
 Si  $|a\rangle \neq |b\rangle$  : diffusion inélastique

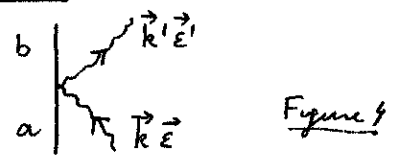
- On suppose le noyau très lourd, à l'origine des coordonnées. (On néglige donc le recul de l'atome lors de la diffusion des photons, ce qui introduit des erreurs relatives d'ordre  $\hbar\omega/Mc^2 \ll 1$ ).
- Hamiltonien d'interaction des Z électrons (on ignore les spins).

$$H_I = - \underbrace{\frac{e}{m} \sum_{\alpha=1}^Z \vec{A}(\vec{r}_\alpha) \cdot \vec{p}_\alpha}_{H_{I1}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^Z \vec{A}^2(\vec{r}_\alpha)}_{H_{I2}} \quad (VIII-18)$$

$\vec{r}_\alpha$  : position de l'électron  $\alpha$  par rapport à l'origine (noyau)  
 $\vec{p}_\alpha$  : impulsion de l'électron  $\alpha$ .

② Amplitude de diffusion à l'ordre 2 inclus en e

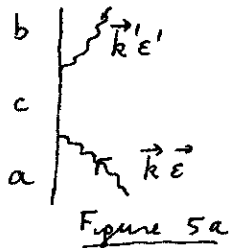
- $H_{I2}$  relie directement  $|\varphi_i\rangle \rightarrow \bar{a}|\varphi_f\rangle$   
 (Terme en  $e^2$ ) cf diagramme a' contre (figure 4)



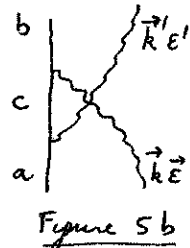
En recherchant le coefficient de  $a_{\vec{k}'\vec{E}'}^+, a_{\vec{k}\vec{E}}$  dans le développement de  $H_{I2}$  en a et a† et en utilisant VIII-10, on obtient :

$$-2\pi i \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \vec{E}' \cdot \vec{E} \langle b | \sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_\alpha} | a \rangle \delta^{(T)} [E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega'] \quad (VIII-19)$$

- $H_{I1}$  relie indirectement  $|\varphi_i\rangle \rightarrow \bar{a}|\varphi_f\rangle$  par 2 types d'états intermédiaires possibles représentés sur les figures 5a et 5b.



Absorption du photon  $\vec{k}\vec{E}$ , l'atome montant dans l'état  $|c\rangle$ , puis émission du photon  $\vec{k}'\vec{E}'$ , l'atome aboutissant en  $|b\rangle$



Emission du photon final  $\vec{k}'\vec{E}'$ , l'atome montant dans l'état  $|c\rangle$ , puis absorption du photon  $\vec{k}\vec{E}$ , l'atome aboutissant en  $|b\rangle$

Processus d'ordre 2 en  $H_{I1}$ . Donnent des termes en  $e^2$  comparable à (VIII-19). On vérifie aisément que tous les autres processus possible donnent des termes d'ordre supérieur en e.

Notons que la diffusion résonnante, que nous avons exclue ici, correspond à un processus du type de celui de la figure 5a, l'état  $|c\rangle$  étant un état discret d'énergie  $E_c$  très voisine de  $E_a + \hbar\omega$ .

En utilisant VIII-16 et VIII-17 on obtient immédiatement la contribution des processus des figures 5a et 5b à l'amplitude de diffusion

$$-2\pi i \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \delta^{(T)} [E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega'] \times \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{m} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[ \frac{(\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{p}_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha})_{ca}}{E_a + \hbar\omega + i\eta - E_c} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{p}_\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\alpha})_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{p}_{\alpha'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}})_{ca}}{E_a + i\eta - E_c - \hbar\omega'} \right] \quad VIII-20$$

- En ajoutant VIII-19 et VIII-20, on obtient l'amplitude de diffusion à l'ordre 2 inclus en e.

$$S_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} = \delta_{ab} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{e}\vec{e}'} - 2\pi i \delta^{(T)}(E_a + \hbar\omega - E_b - \hbar\omega') \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \frac{e^2}{m} \mathcal{P}_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} \quad (\text{VIII-21})$$

avec

$$\mathcal{P}_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} = \left\{ \vec{e}' \cdot \vec{e} \langle b | \sum_{\alpha} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_{\alpha}} | a \rangle + \frac{1}{m} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[ \frac{(\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{bc} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}} (\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ca} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha}}}{E_a + \hbar\omega + i\eta - E_c} + \frac{(\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{bc} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha}} (\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ca} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}}}{E_a + i\eta - E_c - \hbar\omega'} \right] \right\} \quad (\text{VIII-22})$$

Le 1<sup>er</sup> terme de VIII-21, qui est l'amplitude de diffusion à l'ordre 0 (cf VIII-8) n'intervient que pour la diffusion élastique vers l'avant.

- Approximation dipolaire électrique

Si  $ka_0, k'a_0 \ll 1$  (VIII-23)

on peut remplacer dans VIII-22 toutes les exponentielles par 1 et on obtient alors l'expression suivante pour  $\mathcal{P}$  (ou  $Z$  est le nombre d'électrons) :

$$\mathcal{P}_{b\vec{k}'\vec{e}', a\vec{k}\vec{e}} = \left\{ Z \vec{e}' \cdot \vec{e} \langle b | a \rangle + \frac{1}{m} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[ \frac{(\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{ca}}{E_a + \hbar\omega + i\eta - E_c} + \frac{(\vec{e} \cdot \vec{p}_{\alpha})_{bc} (\vec{e}' \cdot \vec{p}_{\alpha'})_{ca}}{E_a + i\eta - E_c - \hbar\omega'} \right] \right\} \quad (\text{VIII-24})$$

- Remarque

Si le moyen de l'atome étudié est situé non à l'origine des coordonnées mais au point  $\vec{R}_A$ , il faut remplacer dans VIII-22 tous les  $\vec{r}_{\alpha}$  et  $\vec{r}_{\alpha'}$  par  $\vec{r}_{\alpha} + \vec{R}_A$  et  $\vec{r}_{\alpha'} + \vec{R}_A$  (les  $\vec{r}_{\alpha}$  représentant toujours les positions des électrons par rapport au moyen). On voit alors aisément qu'il faut multiplier (VIII-22) (ainsi d'ailleurs que VIII-24) par le facteur  $e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_A}$

Ce facteur est sans importance lorsqu'on a un seul atome A. (il disparaît quand on prend le module au carré de  $S$ ). Par contre quand on considère la diffusion d'un photon par plusieurs atomes A, B, ..., il faut garder ce facteur car il joue un rôle important pour comprendre les interférences, quand elles existent, entre les amplitudes de diffusion par les divers atomes.

③ Section efficace de diffusion.

- Nous ne considérons pas la diffusion élastique vers l'avant. (Le 1<sup>er</sup> terme de VIII-21) est nul.

- Quand on prend le carré du module de  $S$ , on voit apparaître le carré de  $S^{(T)}(E_f - E_i)$ , qui a bien un sens puisque  $S^{(T)}$  n'est pas une vraie distribution  $\delta$ .

On voit sur la figure 3 que  $[S^{(T)}(E_f - E_i)]^2$  est encore une fonction très étroite, centrée en  $E_f - E_i = 0$ . Mais son intégrale au lieu d'être égale à 1 comme  $S^{(T)}$  est égale à  $\frac{1}{2\pi\hbar}$  (aire d'un triangle de base  $4\pi\hbar/T$  et de hauteur  $T^2/4\pi^2\hbar^2$ ).

On peut donc écrire :

$$[\delta^{(T)}(E_f - E_i)]^2 \approx \frac{T}{2\pi\hbar} \delta^{(T)}(E_f - E_i) \quad (\text{VIII-25})$$

(On peut vérifier analytiquement VIII-25 quand on prend pour  $g(t)$  (cf figure 2) une fonction créneau de longueur  $T$  et de hauteur 1.

Si l'on branche et débranche  $V$  très lentement mais sur un temps court devant  $T$ ,  $g(t)$  reste voisin d'un créneau avec des bords "arrondis"; la fonction  $\delta^{(T)}$  de la figure (3) est une fonction de diffusion "apodisée" et on se convainc aisément que VIII-25 reste valable à des termes d'ordre inférieur à 1 en  $T$  près.)

En plus de la conservation de l'énergie à  $\frac{\hbar}{T}$  près, (VIII-25) exprime que la probabilité de transition de  $|\varphi_i\rangle$  vers  $|\varphi_f\rangle$  est proportionnelle à  $\sqrt{T}$  (la durée de la collision). On peut donc définir une probabilité de transition par unité de temps

$$W_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E} = \frac{|\delta_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E}^{(T)}|^2}{T} \quad (\text{VIII-26})$$

On observe les photons diffusés dans un angle solide  $d\Omega$  autour de  $\vec{k}'$  mais on ne mesure pas leur énergie avec une précision de l'ordre de  $\frac{\hbar}{T}$ . Il faut donc sommer (VIII-26) sur les états finaux compris dans  $d\Omega$ , mais d'énergie quelconque. La présence de  $\delta^{(T)}(E_f - E_i)$  au second membre de (VIII-25) fait apparaître lors de cette sommation la densité d'états finaux  $\rho(E_f = E_i)$  au voisinage de  $E_f = E_i$ .

En utilisant VIII-21, VIII-25 et VIII-26, on obtient pour la probabilité de diffusion par unité de temps d'un photon dans l'angle solide  $d\Omega$  autour de  $\vec{k}'$  (l'atome passant de  $a$  à  $b$ ):

$$\frac{dW}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar^2}{4E_0^2 L^6} \frac{e^4}{m^2} \left| \sum_{b\vec{k}'E', a\vec{k}E} \right|^2 \rho(\hbar\omega' = \hbar\omega - E_a + E_b) \quad (\text{VIII-27})$$

(généralisation de la règle d'or de Fermi)

- Calcul de  $\rho$ .

Nombre d'états du photon dans le volume  $d^3k'$

$$\frac{d^3k'}{(2\pi/L)^3} = \frac{k'^2 dk' d\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\omega'^2}{c^3} \frac{d\hbar\omega'}{\hbar} d\Omega \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \rho(E) dE d\Omega \quad (\text{VIII-28})$$

on en tire 
$$\rho(E) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{\omega'^2}{c^3} \frac{1}{\hbar} \quad (\text{VIII-29})$$

- Flux incident  $\Phi_i$  de photons.

1 photon dans  $L^3$  se propageant à la vitesse  $c$

$$\Phi_i = \frac{c}{L^3} \quad (\text{VIII-30})$$

- Section efficace de diffusion.

S'obtient en divisant la probabilité de transition par unité de temps par le flux incident.

En utilisant (VIII-27), (VIII-29) et (VIII-30), on obtient finalement pour la section efficace différentielle de diffusion

$$\frac{d\sigma_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}}}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} \left| \mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} \right|_{\omega' = \omega - \frac{E_a - E_b}{\hbar}}^2 \quad (\text{VIII-31})$$

$$\text{ou } r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mc^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \frac{\hbar}{mc} = \alpha \lambda_c = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ mètre} \quad (\text{VIII-32})$$

est le rayon classique de l'électron et  $\mathcal{C}$  est donné par (VIII-22)

④ Transformation algébrique de l'amplitude  $\mathcal{C}$ . Vérification de l'équivalence entre les hamiltoniens  $-\vec{A}\cdot\vec{p}$ ,  $\vec{A}^2$  et  $-\vec{D}\cdot\vec{E}$ . (à l'approx. dipolaire électrique)

a) Relation entre les éléments de matrice de  $\vec{r}$  et ceux de  $\vec{p}$ .

$$\text{De l'égalité } [\vec{r}_\alpha, H_0] = i\hbar \frac{\partial H_0}{\partial \vec{p}_\alpha} = i\hbar \frac{\vec{p}_\alpha}{m} \quad (\text{VIII-33})$$

on déduit immédiatement

$$\langle k | \vec{p}_\alpha | l \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_l - E_k) \langle k | \vec{r}_\alpha | l \rangle \quad (\text{VIII-34})$$

b) Quelques relations algébriques utiles

$$- [\vec{E}\cdot\vec{r}_\alpha, \vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'}] = E_i E'_j [\underbrace{r_{\alpha i}, p_{\alpha' j}}_{i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ij}}] = i\hbar E_i E'_i \delta_{\alpha\alpha'} = i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \vec{E}'\cdot\vec{E} \quad (\text{VIII-35})$$

Prendons les éléments de matrice des 2 membres de VIII-35 entre  $|a\rangle$  et  $\langle b|$ . Il vient, après sommation sur  $\alpha$  et  $\alpha'$

$$\sum_{\alpha\alpha'} [(\vec{E}\cdot\vec{r}_\alpha)_{bc} (\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{ca} - (\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E}\cdot\vec{r}_\alpha)_{ca}] = i\hbar Z \vec{E}'\cdot\vec{E} \langle b|a\rangle \quad (\text{VIII-36})$$

Utilisons alors (VIII-34) pour remplacer les éléments de matrice de  $\vec{r}$  par des éléments de matrice de  $\vec{p}$ . Il vient

$$Z \vec{E}'\cdot\vec{E} \langle b|a\rangle = \frac{1}{m} \sum_{\alpha\alpha'} \left[ - \frac{(\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{ca}}{E_b - E_c} - \frac{(\vec{E}'\cdot\vec{p}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E}\cdot\vec{p}_\alpha)_{ca}}{E_a - E_c} \right] \quad (\text{VIII-37})$$

-  $\omega$  et  $\omega'$  étant reliés par la relation de conservation de l'énergie  $E_a + \hbar\omega = E_b + \hbar\omega'$  (VIII-38)

on vérifie aisément les 2 identités suivantes

$$\frac{1}{E_a - E_c + \hbar\omega} - \frac{1}{E_a - E_c} = \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{(E_a - E_c + \hbar\omega)(E_a - E_c)(E_b - E_c)} - \frac{\hbar\omega}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} \quad (\text{VIII-39})$$

$$\frac{1}{E_b - E_c - \hbar\omega} - \frac{1}{E_b - E_c} = \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{(E_b - E_c - \hbar\omega)(E_b - E_c)(E_a - E_c)} + \frac{\hbar\omega}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} \quad (\text{VIII-40})$$

c) Transformation algébrique de l'expression de  $\mathcal{C}$  à l'approximation dipolaire électrique.

- Partons de l'expression VIII-24 de  $\mathcal{C}$  valable lorsque  $ka_0, k'a_0 \ll 1$

Remplaçons  $Z \vec{E}'\cdot\vec{E} \langle b|a\rangle$  par VIII-37. Dans le 2<sup>ème</sup> dénominateur d'énergie de VIII-24, on peut grâce à VIII-38 remplacer

$E_a - \hbar\omega' - E_c$  par  $E_b - \hbar\omega - E_c = E_b - E_c - \hbar\omega$ . On voit alors apparai-

tre dans les coefficients de  $(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_\alpha)_{ca}$  et  $(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{ca}$  les quantités figurant au 1<sup>er</sup> membre des identités VIII-39 et VIII-40. En utilisant ces identités, on peut donc finalement mettre  $\mathcal{C}$  sous la forme

$$\mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} = \frac{1}{m} \sum_{\alpha, \alpha'} \left\{ \hbar \omega \frac{(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{ca} - (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{ca}}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} + \frac{\hbar^2 \omega \omega'}{(E_a - E_c)(E_b - E_c)} \left[ \frac{(\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{ca}}{E_a - E_c + \hbar \omega} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{P}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{P}_{\alpha'})_{ca}}{E_b - E_c - \hbar \omega} \right] \right\} \quad (\text{VIII-41})$$

$= E_a - E_c - \hbar \omega'$

En repassant des éléments de matrice de  $\vec{P}_\alpha$  à ceux de  $\vec{r}_\alpha$  grâce à (VIII-34), on voit que le 1<sup>er</sup> terme de l'accolade devient

$$\frac{1}{m} \sum_{\alpha, \alpha'} \hbar \omega \frac{m^2}{\hbar^2} \sum_c \left[ (\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ca} - (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{ca} \right]$$

$$= \frac{m\omega}{\hbar} \sum_{\alpha, \alpha'} [\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha, \vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'}]_{ba} = 0 \quad \text{car } \vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha \text{ et } \vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'} \text{ commutent}$$

Faisons la même opération dans le 2<sup>e</sup> terme. Il vient.

$$\mathcal{C}_{b\vec{k}'\vec{E}', a\vec{k}\vec{E}} = m\omega\omega' \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha, \alpha'} \left[ \frac{(\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{bc} (\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{ca}}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\eta} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{r}_\alpha)_{bc} (\vec{E}' \cdot \vec{r}_{\alpha'})_{ca}}{E_a - E_c - \hbar\omega' + i\eta} \right] \quad (\text{VIII-42})$$

(VIII-42) est strictement équivalent à VIII-24. Nous n'avons fait aucune hypothèse sur  $\omega$  et  $\omega'$ , à part la relation de conservation de l'énergie (VIII-38), la condition de validité de l'approximation dipolaire électrique (VIII-23) (et l'exclusion de toute résonance  $E_c = E_a + \hbar\omega$ ). Nous avons considéré une diffusion aussi bien élastique qu'inélastique.

#### d) Équivalence avec l'hamiltonien $-\vec{D} \cdot \vec{E}(0)$

L'expression (VIII-42) est celle que l'on aurait obtenue <sup>pour  $\mathcal{C}$</sup>  en partant de l'hamiltonien

$$H_I = - \sum_{\alpha} e \vec{r}_\alpha \cdot \vec{E}(0) \quad (\text{VIII-43})$$

qui n'a que des éléments de matrice à 1 photon et qui ne peut induire que les 2 processus des figures 5a et 5b.

Noter la présence des facteurs  $\omega$  et  $\omega'$  au numérateur ( $\vec{E}$  contient un facteur  $\omega$  de plus que  $\vec{A}$  au numérateur) et la présence de  $m$  qui se simplifie avec le  $m$  qui figure au dénominateur de VIII-21