Compléments de mécanique quantique

Claude Cohen-Tannoudji, Serge Haroche

▶ **To cite this version:**

Claude Cohen-Tannoudji, Serge Haroche. Compléments de mécanique quantique. DEA. 2006. cel-00092948

HAL Id: cel-00092948
https://cel.hal.science/cel-00092948

Submitted on 12 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TABLE DES MATIERES

FORME LAGRANGIENNE DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

I - INTRODUCTION p. 1

II - POSTULATS DE QUANTIFICATION DE FEYNMAN p. 10

A. Enoncé des postulats p. 10
B. Calcul effectif de $< x''t''|x't' >$ pour la particule libre p. 15
C. La fonction d'onde p. 19
D. Equation d'onde p. 21

III - LES OPERATEURS DANS LE FORMALISME DE FEYNMAN p. 25

A. Opérateurs relatifs à un instant donné t_k p. 25
B. Produits de deux opérateurs relatifs à des instants différents t_k, t_ℓ p. 30
C. Cas général p. 34
D. Application : Théorie des perturbations dépendant du temps p. 36

IV - PRINCIPE D'ACTION DE SCHWINGER p. 43

A. Introduction p. 43
B. Principe du calcul de $\delta < x''t''|x't' >$ p. 44
C. Variation de l'action classique : Calcul de δS_H et principe d'action de Schwinger p. 45
D. Equations de Lagrange en Mécanique Quantique p. 50
E. Opérateur impulsion : P (t) p. 52
F. Opérateur hamiltonien : H (t) p. 54

V - FONCTION DE GREEN. PROPAGATEURS p. 56

A. Introduction p. 56
B. Définition des fonctions de Green p. 57
C. Utilité des fonctions de Green p. 62
D. Calcul pratique des fonctions de Green p. 64
E. Développement en série de perturbations p. 75
F. Représentation diagrammatique du développement de Neumann-Liouville p. 77
G. Opérateur fonction de Green. Propagateur p. 81

.../...

APPLICATION DES FONCTIONS DE GREEN A L'ETUDE DU SPECTRE DU HAMILTONIEN

I - ETATS STATIONNAIRES DE COLLISION p. 90

A. Introduction p. 90
B. Approche mathématique p. 93
C. Approche physique p. 108
D. Application de l'étude précédente : Théorie des collisions p. 126
E. Matrice S p. 143
F. Diffusion par un système de N particules dans l'approximation de Born p. 167

II - ETUDE DU SPECTRE DISCRET DE H AU MOYEN DE LA RESOLVANTE p. 192

A. Introduction p. 192
B. La résolvante G (z) p. 193
C. Cas d'un niveau non dégénéré a de H_o. Etude de $G_a(E) = \langle a \mid G(E) \mid a \rangle$. p. 194
D. Cas de deux niveaux $\mid a \rangle$ et $\mid b \rangle$ dégénérés ou quasi-dégénérés p. 203
E. Application : Théorie des transitions à plusieurs quanta p. 213

III - DUREE DE VIE D'UN ETAT INSTABLE p. 226

A. Introduction p. 226
B. Etude d'un modèle simple p. 237
C. Etude du cas général p. 268
D. Application : Diffusion résonnante au voisinage d'un croisement de niveaux : Effet Hanle; effet Franken p. 294

_o_o_o_o_

FORME LAGRANGIENNE DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

I - INTRODUCTION

Les Postulats de la Mécanique Quantique.

Les postulats de la mécanique quantique sont de deux natures essentiellement différentes :

a) Les postulats généraux : ce sont les postulats fondamentaux, qui sont communs à tous les exposés de la mécanique quantique :

1°) Principe de superposition : les états d'un système physique sont linéairement superposables : si $| \psi_1 >$ et $| \psi_2 >$ sont deux états du système, $\lambda_1 | \psi_1 > + \lambda_2 | \psi_2 >$ représente également un état du système (λ_1, λ_2 complexes).

Rappelons en fait que les états physiques sont représentés par des vecteurs d'un espace de Hilbert. Les grandeurs physiques sont alors représentées par des opérateurs hermitiques à spectre complet (observables) de cet espace. Les $| U_n >$ étant les vecteurs propres (de valeur propre a_n) de l'observable A :

$$A | U_n > = a_n | U_n > \quad ,$$

il existe entre les $| U_n >$ les relations d'orthogonalité et de fermeture :

$$< U_n | U_{n'} > = \delta_{nn'}$$

$$\sum_n | U_n > < U_n | = 1.$$

2°) Caractère probabiliste : le système physique étant dans l'état $|\psi>$, le résultat de la mesure d'une grandeur physique représentée par l'observable A ne peut être que l'une des valeurs propres a_n de A et la probabilité pour que ce résultat soit a_n est $|<U_n|\psi>|^2$, carré du module de l'amplitude de probabilité $<U_n|\psi>$.

b) Les postulats de quantification : pour trouver les observables associées aux grandeurs physiques, les relations de commutation entre ces observables et l'équation d'évolution des vecteurs d'état et des observables, on fait appel aux postulats de quantification. Ceux-ci peuvent prendre une forme différente d'un exposé à l'autre de la mécanique quantique. On leur impose toutefois une condition : si on quantifie un système classique, on doit retrouver les propriétés classiques à la limite où l'on fait tendre $\hbar$ vers zéro. Les postulats de quantification doivent ainsi traduire une certaine analogie entre les mécaniques classique et quantique .

Avant de passer en revue différents formalismes possibles de quantification, revoyons rapidement les formes que peut prendre la mécanique classique.

Les différentes formes de la mécanique classique.

a) La forme Newtonienne : elle est basée sur l'équation fondamentale de la dynamique, $\vec{F} = m\vec{\gamma}$.

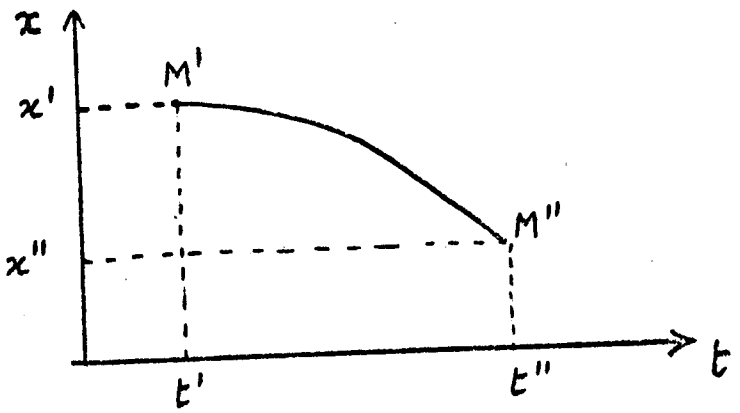
b) La forme Lagrangienne : on définit pour chaque système un lagrangien, fonction des "coordonnées généralisées" q et de leur dérivée par rapport au temps. Dans le cas d'une particule définie par ces coordonnées $q = x$, dans un potentiel V(x), le lagrangien s'écrit

$$\mathcal{L}\left[x(t), \dot{x}(t)\right] = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x)$$

A partir du lagrangien, on construit l'action

$$S = \int_{t'}^{t''} \mathcal{L}\left[x(t), \dot{x}(t)\right] dt$$

Parmi toutes les trajectoires x(t) possibles entre un point x' à l'instant t' et un point x" à l'instant t", la trajectoire réellement suivie sera celle qui rend l'action S stationnaire. C'est le principe variationnel de Hamilton ou de moindre action. On déduit de ce principe les équations de Lagrange, système d'équations différentielles du second ordre, et on montre l'équivalence avec le principe fondamental de la dynamique newtonienne.



c) La forme Hamiltonienne : l'évolution du système est décrite à l'aide de la fonction de Hamilton des coordonnées q et des "moments conjugués" $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$, H (p, q).

La trajectoire se détermine à l'aide des équations canoniques

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

qui sont du premier degré.

C'est en général à partir de cette dernière forme que l'on bâti la mécanique quantique.

Forme habituelle des règles de quantification.

On part de la forme hamiltonienne de la mécanique classique et on postule (principe de correspondance) la relation entre commutateurs et crochets de Poisson :

$$[A, B] = i\hbar \{ A, B \}$$

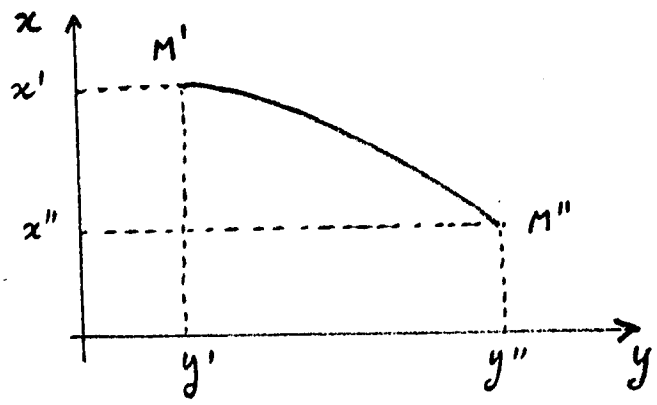
Rappelons que $\{ A, B \}$ = Crochet de Poisson = $\sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right)$.

On en déduit notamment les commutateurs fondamentaux $[q, p] = i\hbar$, l'équation de Schrödinger, etc.

Ce formalisme hamiltonien a l'avantage de se prêter aisément aux calculs. Cependant, la forme lagrangienne de la mécanique classique est plus fondamentale que la forme hamiltonienne : elle découle en effet d'un principe variationnel et peut ainsi se généraliser à tout système physique régi par un tel principe. Enfin, elle fait jouer au temps un rôle plus symétrique que la forme hamiltonienne, où le temps est très particularisé. Elle pourra donc prendre plus facilement une forme invariante relativiste. Il est donc intéressant de donner une règle de quantification de la mécanique lagrangienne. Pour bien comprendre le sens physique de cette règle, analysons d'abord le passage entre l'optique géométrique et l'optique ondulatoire :

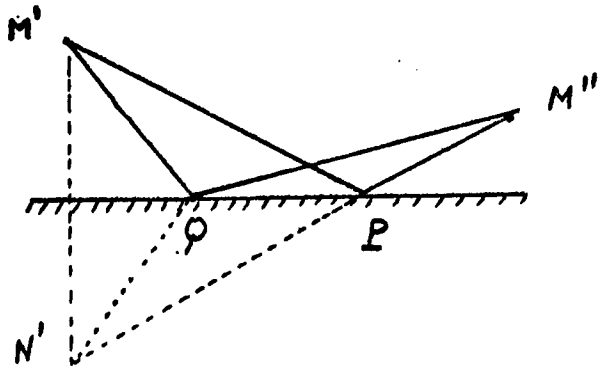
Passage de l'optique géométrique à l'optique ondulatoire.

L'optique géométrique est régie par le Principe de Fermat :



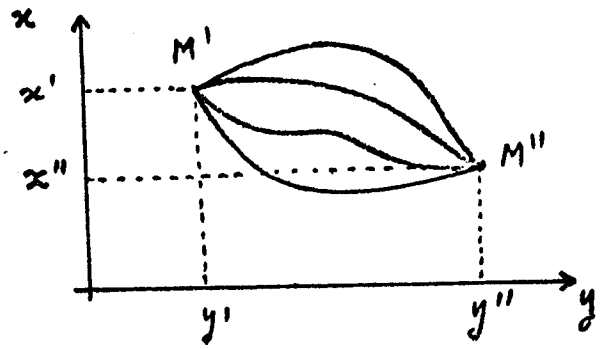
Le chemin suivi par la lumière de M' à M" correspond au temps de parcours minimum; de façon plus précise, il correspond à un temps stationnaire, c'est-à-dire qu'une variation au premier ordre du chemin autour du chemin suivi entraîne une variation du temps au second ordre. Notons que les chemins en question ici sont des chemins d'espace ordinaire (décrits en xy) et non des chemins d'espace temps (décrits en xt) comme dans le principe de Hamilton.

Un exemple du principe de Fermat est fourni par les lois de la réflexion, le chemin M'PM" suivi par la lumière entre M' et M" étant extremum parmi tous les chemins M'QM" possibles.



Une question importante se pose alors : comment le rayon lumineux trouve-t-il le chemin de temps stationnaire ? La réponse vient du caractère ondulatoire de la lumière qui lui permet de "sentir" tous les chemins possibles.

L'optique ondulatoire peut se résumer dans le Principe d'Huyghens : Soit ϕ (M", M') l'amplitude de l'onde lumineuse issue de M' et arrivant en M" (l'intensité de l'onde est alors $|\phi (M", M')|^2$). Le principe d'Huyghens dit que ϕ (M", M') est une somme de contributions,



une pour chaque chemin partant de M' et arrivant en M". La contribution de chaque chemin est un nombre complexe dont le module peut être considéré en première approximation comme constant et dont la phase est $2\pi i \frac{t_c}{T}$, t_c étant le temps mis pour parcourir le chemin en question et T la période de vibration :

Par exemple, dans le cas de la réflexion, le chemin M'QM" contribue à ϕ (M", M') par le terme $e^{2\pi i \frac{M'Q + QM''}{cT}} = e^{2\pi i \frac{M'Q + QM''}{\lambda}}$ (λ : longueur d'onde).

Dans le cas limite où toutes les dimensions sont grandes devant la longueur d'onde λ (mathématiquement $T \to 0$ ou encore $\lambda = cT \to 0$), d'un chemin à l'autre la phase varie très vite. Les seuls chemins dont les contributions ne se détruisent pas par interférence, sont ceux pour lesquels la phase est stationnaire (c'est-à-dire ceux pour lesquels une variation du chemin au premier ordre entraîne une variation de phase au deuxième ordre). Tout se passe comme si on pouvait ignorer tous les chemins autres que les chemins de phase stationnaire, c'est-à-dire de temps stationnaire. Physiquement, cela veut dire que rien n'est changé à l'amplitude ϕ (M", M') si on interpose un écran qui cache les chemins non stationnaires, à condition que le diaphragme ait des dimensions grandes devant λ. Tout se passe donc alors comme si la lumière suivait les chemins du principe de Fermat.

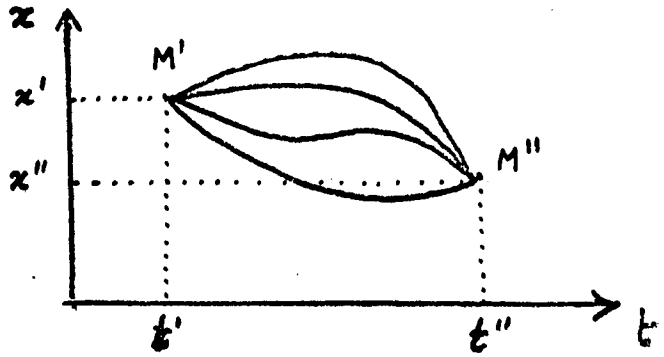
Le Principe de Huyghens contient donc le principe de Fermat à la limite où $\lambda \to 0$.

Dans le cas où λ ne peut être considéré comme négligeable, l'optique géométrique ne s'applique plus et les phénomènes doivent être décrits à l'aide du principe d'Huyghens : c'est le cas des expériences de diffraction.

Le passage de la mécanique classique à la forme lagrangienne de la mécanique quantique repose sur la même idée de base.

Idée de base de la formulation lagrangienne de la mécanique quantique.

La mécanique classique est basée sur le principe de Hamilton : le chemin x(t) suivi par la particule correspond à l'action stationnaire (remarquons que nous raisonnons à nouveau dans l'espace temps (x, t) et non plus dans l'espace ordinaire (x y)).



Comment la particule trouve-t-elle le chemin d'action minimum ? La réponse est fournie par la théorie quantique : elle "sent" les autres chemins grâce à son aspect ondulatoire.

Appelons $< x"t" \mid x't' >$ l'amplitude de probabilité pour que la particule soit en x" à l'instant t" après avoir été en x' à l'instant t'. $< x"t" \mid x't' >$ est une somme de contributions, une pour chaque chemin d'espace temps partant de x't' et arrivant en x"t". La contribution d'un chemin donné s'écrit : $N\, e^{2\pi i \frac{S}{h}}$. N est un coefficient de normalisation indépendant du chemin; S est l'action classique $\int_{t'}^{t"} L\,(x.\dot{x})\,dt$ calculée le long du chemin considéré, h la constante de Planck, qui a bien les dimensions d'une action (S/h est donc sans dimensions). C'est le principe de quantification de Feynman.

A la limite où $\hbar \to 0$, les seuls chemins qui contribuent à $< x"t" \mid x't' >$ sans se détruire par interférence correspondent à une phase stationnaire, donc à une action stationnaire.

Le Principe de Feynman contient donc le principe de Hamilton à la limite où $\hbar \to 0$.

Il existe donc une analogie précise entre l'optique géométrique et la mécanique classique d'une part, l'optique ondulatoire et la mécanique quantique d'autre part, l'action remplaçant le temps et la constante de Planck la période de l'onde lumineuse.

On peut donc dire qu'une expérience de mécanique quantique est une expérience de diffraction dans l'espace-temps; toutes les propriétés ondulatoires de la matière apparaissent clairement dans cette formulation de la mécanique quantique, dont il reste encore à montrer qu'elle est bien équivalente aux autres.

Résumons, pour terminer, les avantages de ce nouveau point de vue :

1°) Il donne un sens physique plus clair à la correspondance entre la mécanique classique et la mécanique quantique.

2°) On raisonne dans l'espace-temps, ce qui permet un passage à la relativité très aisé : il suffit de remplacer dt par $d\tau$, τ étant le temps propre de la particule, et prendre pour Lagrangien L une fonction scalaire d'espace-temps. L'action $S = \int L \, d\tau$ est alors un scalaire et la théorie acquiert l'invariance relativiste.

Dans la formulation hamiltonienne au contraire, le temps est très privilégié et la covariance relativiste des équations n'est pas apparente.

3°) Le point de vue est plus global : au lieu de considérer des amplitudes de probabilité pour un état à un instant donné, on associe une amplitude de probabilité à une <u>histoire entière</u>, ou chemin, du système. Ce point de vue se révèle souvent plus fructueux et plus intéressant.

4°) Ce procédé est applicable à des systèmes autres que mécaniques, à la seule condition que leurs équations classiques découlent d'un <u>principe variationnel</u> : c'est le cas du champ électromagnétique dont les

équations de Maxwell peuvent se déduire d'un Lagrangien et d'un principe d'action stationnaire.

La quantification se fait alors en associant à chaque histoire du champ une amplitude de probabilité proportionnelle à $e^{2\pi i \frac{S}{h}}$.

On voit ainsi l'importance de ce formalisme en théorie quantique des champs

II - POSTULATS DE QUANTIFICATION DE FEYNMAN (*)

(R.P. Feynman, Rev. Mod. Phys. 20, 2, 1948, p. 367)

A. Enoncé des postulats.

Les postulats de Feynman permettent de calculer la quantité $< x"t" \mid x't' >$ qui représente l'amplitude de probabilité pour que la particule, au point x' à l'instant t', se trouve au point x" à l'instant t".

Avant d'énoncer les postulats, voyons comment cette amplitude se présente dans la formulation usuelle de la mécanique quantique :

1°) Etude de $< x"t" \mid x't' >$

a) dans le point de vue de Schrödinger :

Rappelons que dans le point de vue de Schrödinger, les vecteurs d'état qui représentent le système physique, $\mid \psi(t) >$ dépendent du temps. Les observables, A, par contre, sont indépendantes du temps, ainsi, bien entendu, que leurs états propres. Par exemple, X étant l'observable représentant la position de la particule, on a l'équation aux valeurs propres, indépendante du temps $X \mid x > = x \mid x >$.

Dans la représentation X, le vecteur $\mid \psi(t) >$ est représenté par sa fonction d'onde

$$< x \mid \psi(t) > = \psi(x,t).$$

L'évolution du vecteur d'état $\mid \psi(t) >$ peut être décrite à l'aide de l'opérateur d'évolution U(t",t') qui est unitaire (conséquence du fait que la translation dans le temps est une opération de symétrie) :

$$\mid \psi(t") > = U(t",t') \mid \psi(t') >$$

Dans ce formalisme, l'amplitude de probabilité s'écrit :

$$< x"t" \mid x't' > = < x" \mid U(t",t') \mid x' >$$

(*) Dans ce chapitre II, on énonce de façon précise les postulats de Feynman (§ A). On les applique ensuite, d'abord au cas simple d'une particule libre (§ B); puis, après avoir défini la fonction d'onde (§ C), au cas d'une particule dans un potentiel V(x), ce qui permet d'obtenir l'équation de Schrödinger (§ D) et de prouver ainsi l'équivalence entre la nouvelle formulation de la mécanique quantique et les précédentes.

Remarque : $\langle x'' \mid U(t'',t') \mid x' \rangle$ représente la fonction de Green de l'équation de Schrödinger : c'est la valeur au point x" à l'instant t" de la solution de l'équation de Schrödinger qui se réduit à l'instant $t = t'$ à une fonction de Dirac au point x', $\delta(x - x')$. On appelle $\langle x''t'' \mid x't' \rangle$ également le "propagateur" de l'équation de Schrödinger.

b) dans le point de vue de Heisenberg :

Rappelons que dans le point de vue de Heisenberg, les vecteurs d'état $\mid \psi \rangle$, sont indépendants du temps. Les observables, et en conséquence, les états propres de ces observables dépendent au contraire du temps : l'équation aux valeurs propres de l'observable X(t) s'écrit :

$$X(t) \mid x,t \rangle = x \mid x,t \rangle .$$

A l'instant t, le vecteur $\mid \psi \rangle$ peut être représenté par sa projection sur la base complète $\mid x,t \rangle$: on obtient la fonction d'onde $\langle x,t \mid \psi \rangle = \psi(x,t)$.

Il est évident que ce point de vue est équivalent à celui de Schrödinger : seul le mouvement relatif du vecteur d'état et des vecteurs de base des observables a une signification physique et ce mouvement relatif est le même dans les deux points de vue.

Quelle est, dans ce formalisme, l'amplitude de probabilité pour que la particule, en x' à l'instant t', se trouve en x" à l'instant t" ? Le vecteur d'état $\mid \psi \rangle$, indépendant du temps, doit être vecteur propre de X(t') correspondant à la valeur propre x'. $\mid \psi \rangle$ est donc confondu avec $\mid x',t' \rangle$. L'amplitude de probabilité cherchée est égale à la projection de $\mid \psi \rangle$ sur l'état propre de l'opérateur X(t"), de valeur propre x", que nous avons désigné par $\mid x'',t'' \rangle$. Elle est donc égale à $\langle x'',t'' \mid \psi \rangle = \langle x'',t'' \mid x',t' \rangle$.

Nous voyons donc que la notation que nous avons adoptée a priori pour cette amplitude est celle du point de vue de Heisenberg.

2°) Les postulats de Feynman

Postulat I :

$< x"t" \mid x't' >$ est constitué par une somme de contributions, une pour chaque chemin d'espace-temps reliant (x't') à (x" t").

La notion de sommation sur chaque chemin d'espace-temps est ambigüe et pose des problèmes d'analyse fonctionnelle délicats. Feynman précise cette notion de la façon suivante.

Au lieu de se définir un chemin par la donnée d'une fonction continue x(t) entre (x't') et (x"t"), on divise l'intervalle t't" en n intervalles égaux ε par (n-1) temps intermédiaires t_i, t_{i+1} ... et on définit un chemin par la donnée de la suite double

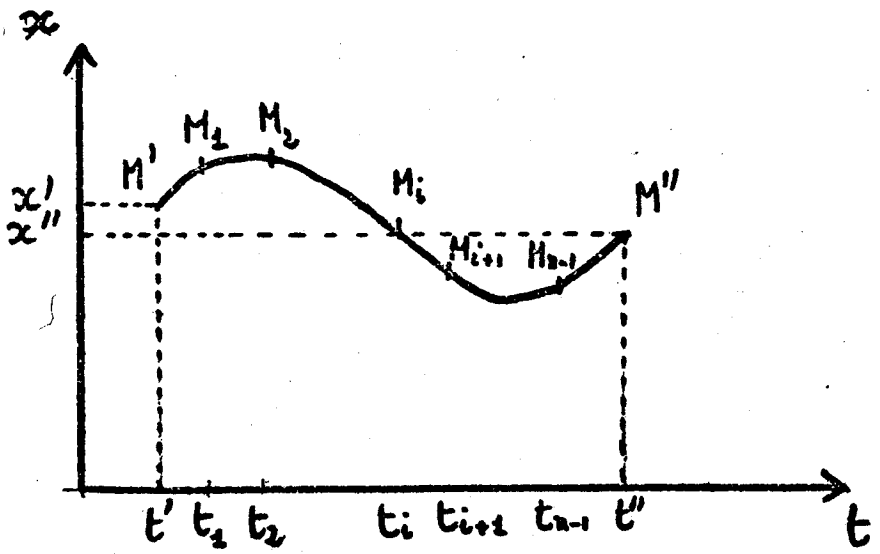
$$\begin{array}{cccccccccc} t' & t_1 & t_2 & \cdots\cdots & t_i & t_{i+1} & \cdots\cdots & t_{n-1} & t" \\ x' & x_1 & x_2 & \cdots\cdots & x_i & x_{i+1} & \cdots\cdots & x_{n-1} & x" \end{array}$$

que l'on note encore

$$M' \quad M_1 \quad M_2 \cdots\cdots M_i \quad M_{i+1} \cdots\cdots M_{n-1} \quad M" \ .$$

On fait ensuite tendre ε vers zéro (ou encore $n = (t"-t')/\varepsilon$ vers l'infini).

Cependant, aussi petit que soit ε, la donnée d'une suite des M ne suffit pas à déterminer le chemin continu x(t) :



Feynman définit le chemin de façon complète en postulant qu'il faut joindre deux points consécutifs M_i et M_{i+1} par le chemin classique qui passe par ces deux points (si le Lagrangien du mouvement ne dépend que de x et $\dot{x}$ et non des dérivées supérieures, les équations de Lagrange sont du second ordre, et la donnée des deux points M_i et M_{i+1} suffit à définir le chemin classique).

Grâce à cette définition complète du chemin, nous avons pu, pour chaque valeur de ε (donc de n), paramétrer, à l'aide des x_i, l'ensemble des chemins. La sommation sur les chemins revient alors à intégrer sur les paramètres x_i et on peut écrire :

$$(1)\quad \langle x''t'' \mid x't' \rangle = \lim_{\varepsilon \to 0} \underbrace{\int \ldots\ldots \int}_{\substack{n-1 \text{ symboles} \\ \text{d'intégration}}} dx_1 \ldots dx_i \ldots dx_{n-1}\ \Phi\,(x', x_1 \ldots x_i \ldots x'')$$

$\Phi\,(x'\ x_1 \ldots x_i \ldots x_{n-1}\ x'')$ représente la contribution d'un chemin tel qu'il a été défini plus haut. Le second postulat nous fournira la valeur de Φ.

Remarque : Le fait que $\langle x''t'' \mid x't' \rangle$ est une somme de contributions est en fait une conséquence du principe général de superposition.

X(t) étant une observable, nous avons en effet la relation de fermeture

$$\int \mid x\ t \rangle \langle x\ t \mid dx = 1 \quad .$$

En injectant les relations de fermeture relatives aux instants $t_1, \ldots t_i, \ldots t_{n-1}$, nous obtenons :

$$\langle x''t'' \mid x't' \rangle = \int \ldots \int dx_1 \ldots dx_i \ldots dx_{n-1}$$

$$\langle x''t'' \mid x_1t_1 \rangle \langle x_1t_1 \mid \ldots \mid x_{n-1}t_{n-1} \rangle \langle x_{n-1}t_{n-1} \mid x''t'' \rangle$$

Postulat II :

La contribution de chacun des chemins définis plus haut est (à un facteur de normalisation près, N, qui est le même pour tous les chemins) égale à $\exp \frac{i}{\hbar} S$, S étant l'action classique calculée le long du chemin.

Remarquons tout d'abord que $\hbar$ a les dimensions d'une action et que $\frac{S}{\hbar}$ est bien, de ce fait, sans dimensions.

D'autre part, d'après la définition du chemin que nous avons donnée dans le postulat I

$$S = \sum_{i=0}^{n-1} S\,(x_i, x_{i+1}) \qquad \text{(en posant } x_o = x'\text{)}$$

$S\,(x_i, x_{i+1})$ représentant l'action prise le long du chemin suivi par une particule classique entre M_i et M_{i+1}, c'est-à-dire encore

$$S\,(x_i, x_{i+1}) = \min \int_{t_i}^{t_{i+1}} \mathcal{L}\,[\,x(t), \dot{x}(t)\,]\,dt.$$

Nous pouvons alors écrire :

$$(2)\quad \langle x"t" \mid x't' \rangle = \lim_{\varepsilon \to 0} N \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_i \cdots dx_{n-1} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=0}^{n-1} S\,(x_i, x_{i+1})$$

C'est cette relation fondamentale qui nous servira par la suite.

Remarques :

a) Quelle est la dimension de N ?

$\langle x"t" \mid x't' \rangle$ a pour dimension L^{-1}. En effet, pour $t" = t'$, l'amplitude se réduit à $\langle x" \mid x' \rangle = \delta\,(x" - x')$. Or la fonction δ a pour dimension l'inverse d'une longueur (d'après la relation fondamentale $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\,dx = 1$). L'intégrale de l'expression de $\langle x"t" \mid x't' \rangle$ a pour dimension L^{n-1}. N a donc la dimension L^{-n} et nous écrivons

$$N = \frac{1}{A^n} \qquad \text{(A ayant les dimensions d'une longueur).}$$

b) Que se passe-t-il à la limite classique ($\hbar \to 0$) ?

Les seuls chemins dont les contributions ne se détruisent pas par interférence sont ceux qui correspondent à l'action stationnaire par par rapport à la variation des x_i, c'est-à-dire les chemins classiques du principe de Hamilton (cf Introduction).

Nous allons maintenant appliquer les postulats de Feynman au calcul du propagateur dans un cas simple : celui de la particule libre.

B. Calcul effectif de $< x"t" \mid x't' >$ pour la particule libre.

1°) Expression de $S(x_i, x_{i+1})$

Pour la particule libre, le chemin classique entre M_i et M_{i+1} est la ligne droite. La vitesse v est constante et égale à $(x_{i+1} - x_i)/\varepsilon$.

$$S(x_i, x_{i+1}) = \int_{t_i}^{t_{i+1}} \frac{1}{2} mv^2 dt = \frac{1}{2} mv^2 \varepsilon = \frac{m}{2\varepsilon} (x_{i+1} - x_i)^2$$

On a donc :

$$(3) \quad < x"t" \mid x't' > = \lim_{\varepsilon \to 0} (A)^{-n} \int \cdots \int \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[(x_1 - x')^2 + (x_2 - x_1)^2 + \cdots + (x" - x_{n-1})^2\right] dx_1 \cdots dx_{n-1}.$$

Il y a dans l'exposant de l'exponentielle autant de carrés que d'intervalles entre M' et M", c'est-à-dire n.

2°) Changement de variables

Effectuons le changement de variables

$$x_1 - x' = u_1$$
$$x_2 - x_1 = u_2$$
$$\vdots$$
$$x" - x_{n-1} = u_n$$

Les variables $u_1, u_2, \ldots u_{n-1}$ sont indépendantes. Mais les n variables $u_1, u_2, \ldots u_n$ sont liées par la relation $u_1 + u_2 + \ldots + u_n = x'' - x'$. Si l'on veut intégrer sur les n variables u_n, il faut tenir compte de cette relation en introduisant la fonction

$$\delta\,(x'' - x' - u_1 - u_2 \ldots - u_n).$$

On a alors

$$\underbrace{\int \ldots \int}_{n-1} dx_1 \ldots dx_{n-1} \to \underbrace{\int \ldots \int}_{n} du_1 \ldots du_n\ \delta\,(x''-x'-u_1-u_2 \ldots - u_n)$$

Prenons pour δ la représentation intégrale $\delta\,(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{kx/\hbar}\, dk$

et posons $x'' - x' = \xi$ $\qquad (\varepsilon = \theta/n)$

$t'' - t' = \theta$

Il vient alors

$$\langle x''t''|x't'\rangle = \frac{A^{-n}}{2\pi\hbar} \int\!\!\ldots\!\int du_1 \ldots du_n\ dk\ \exp \frac{i}{\hbar}\left[(u_1^2+u_2^2+\ldots+u_n^2)\ \frac{m}{2\varepsilon} + k(\xi-u_1-u_2\ldots-u_n)\right]$$

Nous allons réaliser l'intégration par étapes :

3°) Intégration sur $u_1, u_2 \ldots u_n$

Nous pouvons écrire

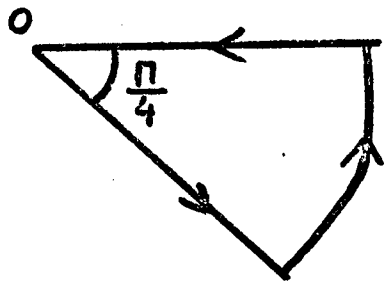
$$\exp \frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2\varepsilon}\, u_1^2 - k u_1\right] = \exp \frac{im}{2\varepsilon\hbar}\left[u_1 - \frac{\varepsilon k}{m}\right]^2 \exp \frac{-i\varepsilon k^2}{2m\hbar}$$

D'où

$$\langle x''t''|x't'\rangle = \frac{A^{-n}}{2\pi\hbar}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{im}{2\varepsilon\hbar}\,(u - \frac{\varepsilon k}{m})^2\ du\right]^n \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{i}{\hbar}\left[k\xi - \frac{k^2\theta}{2m}\right]$$

(nous avons remplacé $n\varepsilon$ par θ)

Or l'intégrale en u se déduit par changement de variable de l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iu^2}\,du = \sqrt{i\pi}$ qui se calcule grâce à une intégration de la fonction de variable complexe e^{-z^2} sur le contour du plan complexe indiqué ci-dessous (méthode des résidus).



On trouve alors

$$(4)\quad \langle x''t''|x't'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\left[\frac{1}{A}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\epsilon i}{m}}\right]^n \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\frac{i}{\hbar}\left[k\xi - \frac{k^2}{2m}\theta\right] dk$$

4°) Intégration sur k

Faisons à nouveau apparaître un carré parfait :

$$\exp\frac{i}{\hbar}\left[k\xi - \frac{k^2}{2m}\theta\right] dk = \exp -\frac{i}{\hbar}\left[k\sqrt{\frac{\theta}{2m}} - \frac{\xi}{2}\sqrt{\frac{2m}{\theta}}\right]^2 \exp i\,\frac{m}{2\hbar}\,\frac{\xi^2}{\theta}$$

L'intégration sur k est analogue à l'intégration sur u du 3°) et on trouve enfin :

$$(5)\quad \langle x''t''|x't'\rangle = \left(\frac{1}{A}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\epsilon i}{m}}\right)^n e^{-i\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\theta}}\ \exp\frac{im\xi^2}{2\hbar\theta}$$

Détermination de A : Pour que le résultat à la limite où $\epsilon \to 0$ (ou $n \to \infty$) soit indépendant de ϵ (ou de n), il faut prendre

$$(6)\qquad A = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\epsilon i}{m}}$$

Nous constatons que A a bien les dimensions d'une longueur.

Remarque :

a) Si dans la formule (4), on fait brutalement $t'' - t' = \theta = 0$, on doit retrouver $< x''t'' \mid x' t' > = \delta (x'' - x')$, ce qui est bien le cas si A est donné par (6) (on trouve alors la forme intégrale de la relation δ). C'est une autre façon de déterminer A.

b) Une fois A choisi, la formule (5) ne dépend pas de ε. On obtient ainsi, quel que soit ε, la vraie valeur de $< x''t'' \mid x't' >$. Ceci n'est vrai que dans le cas simple de la particule libre. Dans les autres cas, $< x''t'' \mid x't' >$ sera donné par une limite pour $\varepsilon \to 0$.

Donnons enfin l'expression définitive du propagateur :

$$(7) \quad < x''t''|x't' > = e^{-i\frac{\pi}{4}} \left[\frac{m}{2\pi\hbar(t''-t')}\right]^{1/2} \exp \frac{im}{2\hbar} \frac{(x''-x')^2}{t'' - t'}$$

5°) Calcul de $< x''t'' \mid x't' >$ dans la formulation habituelle

Nous avons $< x''t''|x't' > = < x''|U(t'',t')|x' > =$

$< x''|e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t''-t')}|x' >$ où $\mathcal{H}$ représente le hamiltonien de la particule libre $\mathcal{H} = P^2/2m$ (P opérateur impulsion d'états propres $\mid p >$)

$$< x''|e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t''-t')}|x' > = \iint < x''|p><p|e^{-i\frac{p^2}{2mh}(t''-t')}|p'><p'|x'>dp\,dp'$$

(en injectant deux fois la relation de fermeture $\int \mid p > < p \mid dp = 1$).

Or nous avons les relations classiques

$$< x'' \mid p > = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx''}{\hbar}}$$

$$< p \mid x' > = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx'}{\hbar}}$$

D'autre part $< p \mid e^{-i \frac{p^2}{2m\hbar} (t''-t')} \mid p' > = e^{- \frac{ip^2(t''-t')}{2m\hbar}} \delta (p-p')$

Finalement $< x''t'' | x't' > = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \frac{1}{\hbar} \left[p(x''-x') - \frac{p^2}{2m} (t''-t') \right] dp$

ce qui n'est autre que la formule (4) (avec le choix convenable de A).

Les deux méthodes conduisent donc bien au même résultat.

Remarque : Dans l'équation de Schrödinger de la particule libre :

$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0$, remplaçons formellement it par τ et $\frac{\hbar}{2m}$ par D.

On obtient l'équation de la diffusion $\frac{\partial \psi}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0$.

En effectuant le même changement dans l'expression (7) du propagateur, on obtient le propagateur bien connu de l'équation de la diffusion

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi D\theta}} e^{- \frac{\xi^2}{4D\theta}} .$$

C. La fonction d'onde.

Plaçons-nous dans le point de vue de Heisenberg et écrivons la fonction d'onde :

(8) $\psi(x'', t'') = < x''t'' \mid \psi > = \int < x''t'' | x't' > < x't' \mid \psi > dx'$

On a simplement introduit la relation de fermeture relative à l'opérateur X(t').

(8) peut encore s'écrire :

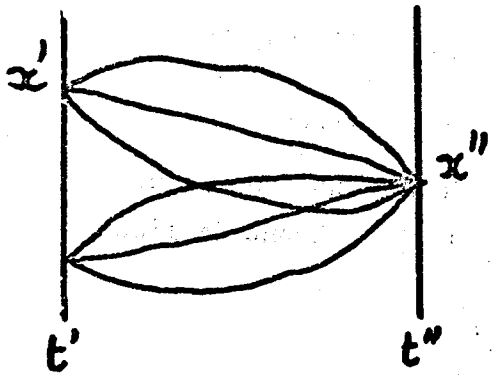
(9) $\psi(x'', t'') = \int \psi (x',t') < x''t'' \mid x't' > dx' .$

Cette équation intégrale permet, connaissant $\psi(x',t')$ d'en déduire $\psi(x'',t'')$ à tout instant $t'' > t'$. $< x''t'' \mid x't' >$ apparaît ainsi comme le noyau de l'équation intégrale (9).

Remarque : Il est clair d'après (9) que $< x"t" | x't' >$ a pour dimension L^{-1}. Si l'on remplace maintenant $< x"t" | x't' >$ par l'expression donnée par le postulat II, on obtient l'expression de la fonction d'onde dans le formalisme de Feynman de la mécanique quantique :

$$(10) \quad \psi(x",t") = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{A^n} \int .. \int dx' dx_1 .. dx_{n-1} \; \psi(x',t') \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=0}^{n-1} S(x_i, x_{i+1}).$$

La formule (10) est intéressante par son interprétation physique :



$\psi(x',t')$ est une onde définie sur la surface $t = t'$. Chaque point de cette surface se comporte comme une source d'amplitude $\psi(x',t')$ et rayonne vers le futur $t > t'$.

L'onde au point x" de la surface $t = t"$ s'obtient en sommant les contributions, $\exp \frac{iS}{\hbar}$, de tous les chemins possibles, issus de toutes les sources possibles $\psi(x', t')$.

Nous retrouvons ainsi l'analogie déjà signalée dans l'Introduction avec le principe d'Huyghens de l'optique.

Nous pouvons dire que la fonction d'onde $\psi(x", t")$ résume toutes les propriétés du système résultant de son histoire passée [état initial $\psi(x',t')$ et évolution sous l'effet des diverses interactions entre t' et t"] .

Pour montrer l'équivalence entre le formalisme de Feynman et le formalisme habituel, il nous reste à prouver que la fonction $\psi(x",t")$ ainsi définie satisfait bien à l'équation de Schrödinger.

D. Equation d'onde.

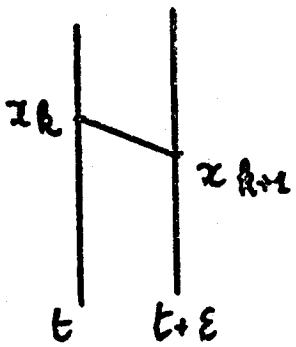
Pour établir l'équation d'évolution de $\psi(x,t)$, nous allons partir d'une forme un peu différente de l'équation (10) en ne considérant entre t' et t" qu'un seul intervalle infiniment petit ε : on a alors :

$$(11)\quad \psi\,(x_{k+1},\, t+\varepsilon) = \int \frac{dx_k}{A} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S\,(x_k,\, x_{k+1})\right] \psi\,(x_k,\, t)$$

L'expression (11) n'est vraie en toute rigueur qu'à la limite où ε tend vers zéro. Elle permet alors de déterminer de proche en proche la fonction d'onde $\psi(x,\, t+T)$. Il suffit d'appliquer (11) $n = \frac{T}{\varepsilon}$ fois consécutives. On retrouve alors l'expression (10).

Supposons que dans (11), l'expression de $S\,(x_k,\, x_{k+1})$ ne soit pas l'action pour la particule classique entre x_k et x_{k+1}, mais n'en diffère que par un terme d'ordre $\alpha > 1$, en ε^{α}. Au bout de $n = T/\varepsilon$ applications de la formule (11), nous aurons un terme qui diffère du terme exact prévu par le postulat de Feynman en $\varepsilon^{\alpha} \times \frac{T}{\varepsilon} = T\varepsilon^{\alpha-1}$ qui tend vers zéro avec ε. Il suffit donc, pour obtenir l'équation d'évolution exacte de la fonction d'onde, de prendre dans la relation (11) une expression approchée au premier ordre en ε de $S\,(x_k,\, x_{k+1})$, que nous allons maintenant calculer.

Expression approchée de $S\,(x_k,\, x_{k+1})$



L'équation (11) nous montre qu'en théorie, il faut pour obtenir $\psi(x_{k+1},\, t+\varepsilon)$ sommer sur toutes les contributions x_k à l'instant t. Nous allons voir qu'en fait seules celles qui correspondent à $x_{k+1} - x_k \lesssim \varepsilon^{1/2}$

sont non négligeables. Admettons pour l'instant ce résultat qui signifie que les variations de $\psi(x,t)$ ne sont déterminées que par la valeur de $\psi(x,t)$ au voisinage du point x et qui nous permettra de transformer l'équation intégrale (11) en équation différentielle. Les valeurs importantes de $S(x_k, x_{k+1})$ sont donc celles qui correspondent à un chemin classique infinitésimal entre t et $t+\varepsilon$ avec $x_{k+1} - x_k < \varepsilon^{1/2}$.

On montre alors qu'on obtient une expression approchant $S(x_k, x_{k+1})$ au premier ordre en ε en considérant le potentiel V(x) comme constant et égal à $V(x_{k+1})$ entre x_k et x_{k+1} et en prenant pour chemin classique d'espace-temps le segment de droite entre (x_k, t) et $(x_{k+1}, t+\varepsilon)$, c'est-à-dire encore le chemin d'une particule classique se déplaçant entre x_k et x_{k+1} à la vitesse uniforme $\bar{v} = \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon}$. On remplace alors $S(x_k, x_{k+1})$ par $\frac{m(x_{k+1} - x_k)^2}{2\varepsilon} - \varepsilon V(x_{k+1})$ (*)

---

*) L'expression rigoureuse de $S(x_k, x_{k+1})$ est $\int_t^{t+\varepsilon} \left[\frac{1}{2} mv^2 - V(x)\right] d\tau$, v et x étant les vitesses et positions à l'instant τ de la particule classique partie de x_k à l'instant t et arrivant en x_{k+1} à l'instant $t+\varepsilon$. Si $x_{k+1} - x_k$ est au maximum de l'ordre de $\varepsilon^{1/2}$, nous voyons en développant V(x) au voisinage de $V(x_{k+1})$, que V(x) est égal à $V(x_{k+1})$ à un infiniment petit en $\varepsilon^{1/2}$ près. La vitesse moyenne de la particule classique est $\bar{v} = \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon}$. Elle peut donc tendre vers l'infini en $\varepsilon^{-1/2}$ lorsque ε tend vers zéro. Cependant l'équation fondamentale de la dynamique qui s'écrit $m \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x}$ nous montre que l'écart à la vitesse moyenne, $\delta v = v - \bar{v}$, est toujours infiniment petit de l'ordre de ε. La variation de l'énergie cinétique, $mv\delta v$, est donc, comme la variation de l'énergie potentielle un infiniment petit en $\varepsilon^{1/2}$. Après intégration sur le temps, (c'est-à-dire multiplication par ε) on voit donc que $\varepsilon \left[\frac{m\bar{v}^2}{2} - V(x_{k+1})\right]$ ne diffère de $S(x_k, x_{k+1})$ que par un terme en $\varepsilon^{3/2}$ et constitue donc bien une approximation valable au premier ordre inclus en ε de $S(x_k, x_{k+1})$.

Etablissement de l'équation de Schrödinger

Posons maintenant $x_{k+1} = x$; $x_{k+1} - x_k = \zeta$.

L'équation (11), compte tenu des approximations précédentes, s'écrit

$$(12)\quad \psi(x,\ t+\varepsilon) = \int \exp \frac{im\zeta^2}{2\varepsilon\hbar} \exp - \frac{i\varepsilon V(x)}{\hbar} \psi(x-\zeta,\ t)\ \frac{d\zeta}{A}$$

Or $\exp \frac{im\zeta^2}{2\varepsilon\hbar}$ devient une fonction très rapidement oscillante dès que $\zeta > \left(\frac{\varepsilon\hbar}{m}\right)^{1/2}$ alors que $\psi(x-\zeta,\ t)$ varie très lentement. Donc les seules valeurs de ζ qui contribuent de façon importante à l'intégrale (12) sont comprises entre $\pm \left(\frac{\varepsilon\hbar}{m}\right)^{1/2}$, ce qui justifie a posteriori la remarque que nous avions faite pour établir une expression approchée de $S(x_k,\ x_{k+1})$ et nous permet de calculer (12) en développant $\psi(x-\zeta,\ t)$:

$$\psi(x-\zeta,\ t) = \psi(x,t) - \zeta \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} + \frac{\zeta^2}{2} \frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + ..$$

$$\psi(x,\ t+\varepsilon) = \psi(x,t) + \varepsilon \frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} + ...$$

Le développement de (12) fait alors intervenir trois intégrales dont le calcul ne présente aucune difficulté et dont nous donnons ici l'expression

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(im\zeta^2/2\hbar\varepsilon\right) d\zeta = (2\pi\hbar\varepsilon i/m)^{1/2} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(im\zeta^2/2\hbar\varepsilon\right) \zeta d\zeta = 0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(im\zeta^2/2\hbar\varepsilon\right) \zeta^2 d\zeta = (\hbar\varepsilon i/m)\ (2\pi\hbar\varepsilon i/m)^{1/2} \end{cases}$$

En développant au premier ordre $\exp - \frac{i\varepsilon V(x)}{\hbar} = 1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V(x)$, l'équation (12) devient :

$$\psi(x,t) + \frac{\varepsilon \partial\psi(x,t)}{\partial t} = \left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V(x)\right] \frac{(2\pi\hbar\varepsilon i/m)^{1/2}}{A} \left[\psi(x,t) + \frac{\hbar\varepsilon i}{2m} \frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + \ldots\right]$$

En identifiant les termes d'ordre 0 et 1 en ε (*) on obtient

Ordre 0

$$A = \left(\frac{2\pi\hbar\varepsilon i}{m}\right)^{1/2}$$

ce qui n'est autre que l'expression (6) que nous avons déjà obtenue par un autre moyen.

Ordre 1

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \psi + V(x)\,\psi \tag{13}$$

ce qui n'est autre que l'équation de Schrödinger d'une particule dans un potentiel $V(x)$.

La formulation de Feynman est donc bien équivalente aux autres formulations de la mécanique quantique.

(*) Nous voyons que pour obtenir une expression valable jusqu'au premier ordre en ε, il a fallu développer $\psi(x - \zeta, t)$ jusqu'au deuxième ordre en ζ.

III - LES OPERATEURS DANS LE FORMALISME DE FEYNMAN

L'idée centrale du formalisme de Feynman est d'associer une amplitude de probabilité à chaque chemin, ou histoire, du système entre un état initial et un état final donnés. La même idée permet de définir de façon très simple l'opérateur quantique G qui correspond à une grandeur classique g. (Nous réservons de façon systématique les minuscules aux grandeurs classiques et les majuscules aux grandeurs quantiques.).

Après avoir défini et étudié les opérateurs dans le formalisme de Feynman et établi le lien avec le formalisme habituel de la mécanique quantique pour des cas de plus en plus compliqués (§ A, B, C), nous appliquons les résultats de cette étude à un problème important, celui de la théorie des perturbations dépendant du temps (§ D).

A. Opérateurs relatifs à un instant donné t_k.

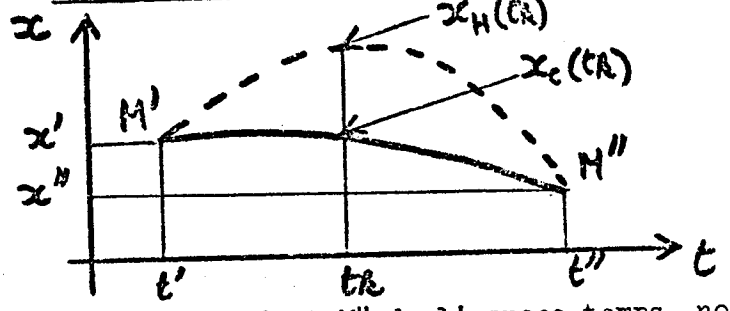
1°) Définition de Feynman

Nous allons tout d'abord adopter pour l'amplitude de probabilité $< x'' t'' \mid x' t' >$ la notation plus commode

$$< x''t'' \mid x't' > = \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_H = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} .. \frac{dx_{n-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=0}^{n-1} S(x_i, x_{i+1})$$

qui n'est autre qu'une forme condensée de la formule (2) du chapitre II, dans laquelle $\sum_H$ représente la sommation sur tous les chemins, ou histoires possibles, telle qu'elle a été définie dans les postulats, S_H l'action pour le chemin H.

a) Opérateur position à l'instant t_k, $X(t_k)$:



Entre deux points M' et M" de l'espace-temps, nous savons qu'une particule classique suit un chemin bien défini, celui de l'action stationnaire (en trait plein sur la figure). Sa position à l'instant t_k, $x_c(t_k)$, est donc elle aussi bien définie.

En mécanique quantique, au contraire, la situation est totalement différente. L'amplitude de probabilité $\langle x''t'' \mid x't' \rangle$ est la somme des amplitudes associées à tous les chemins ou histoires possibles reliant M' à M" et on peut donc dire que la particule est passée à l'instant t_k par toutes les positions $x_H(t_k)$, relatives à toutes les histoires H.

Il est alors naturel d'envisager la quantité $N \sum_H x_H(t_k) \exp \frac{i}{\hbar} S_H$ obtenue en pondérant la valeur $x_H(t_k)$ par l'amplitude de probabilité associée au chemin correspondant, $N \exp \frac{i}{\hbar} S_H$, et en sommant sur toutes les histoires possibles entre M' et M".

Par définition, Feynman appelle la quantité précédente l'élément de matrice entre les états $\langle x''t'' \mid$ et $\mid x't' \rangle$ de l'opérateur $X(t_k)$ associé à la grandeur physique, position à l'instant t_k, $x(t_k)$.

On adopte la notation :

$$(1)\quad \left(x''t'' \mid X(t_k) \mid x't'\right) = N \sum_H x_H(t_k) \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{A} \int \cdots \int \frac{dx_1}{A} \cdots \frac{dx_k}{A} \cdots \frac{dx_{n-1}}{A} x_k \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=0}^{n-1} S(x_i, x_{i+1})$$

Remarques

α) Pour marquer la différence entre les éléments de matrice au sens de Feynman et les éléments de matrice au sens habituel de la mécanique quantique, nous avons adopté la notation $(\ |\ |\ )$ différente de celle de Dirac $<\ |\ \ |\ >$. Nous constaterons que ces deux notations ne sont pas toujours équivalentes.

β) Quelle est la limite de la quantité $\dfrac{(x''t''\ |\ X\ (t_k)\ |\ x't')}{<x''t''\ |\ x't'>}$ lorsque $\hbar \to 0$ (limite classique) ?

Il est clair d'après la relation (1) que les seules contributions à $(x''t''\ |\ X\ (t_k)\ |\ x't')$ qui ne se détruisent pas par interférence sont celles qui correspondent au voisinage du chemin classique de l'action stationnaire et qu'alors la quantité $\dfrac{(x''t''\ |\ X\ (t_k)\ |\ x't')}{<x''t''\ |\ x't'>}$, qui est bien homogène à une longueur, tend vers $x_c\ (t_k)$.

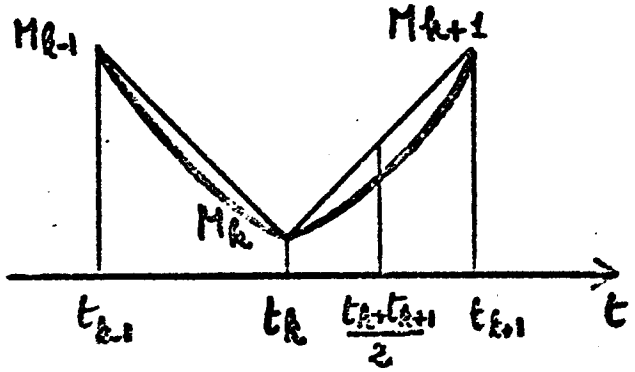
b) Autres opérateurs :

Les résultats précédents ont une généralisation immédiate : Soit $g\ (t)$ une grandeur physique que l'on peut définir à l'instant t_k pour toute histoire H de la particule. $g_c\ (t_k)$ représente la grandeur relative à la trajectoire classique et $g_H\ (t_k)$ la grandeur relative à l'histoire H.

Par définition, on appelle élément de matrice au sens de Feynman entre $<x''t''\ |$ et $|x't'>$ de l'opérateur $G\ (t_k)$, correspondant à la grandeur physique g, la quantité

$$(x''t''\ |\ G\ (t_k)\ |\ x't') = \sum_H N\ g_H\ (t_k)\ \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

Remarque : Comment peut-on définir la vitesse à l'instant t_k ?



Rappelons que les chemins H sont en fait définis par une suite de points M', ... M_{k-1}, M_k, M_{k+1}, ... M", reliés les uns aux autres par des chemins classiques infinitésimaux. Il résulte de cette définition que la grandeur classique "vitesse au point t_k" n'est pas définie, puisque la dérivée $\dot{x}(t)$ est discontinue en ce point. On convient alors de définir

$$v(t_k) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{x(t_{k+1}) - x(t_k)}{\varepsilon}$$

De même, pour la grandeur physique "produit de la position par la vitesse à l'instant t_k", on prend, au lieu de $x(t_k)\, v(t_k)$, qui n'est pas défini, la quantité $\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{x(t_k) + x(t_{k+1})}{2} \cdot \frac{x(t_{k+1}) - x(t_k)}{\varepsilon}$.

Ces définitions reviennent à envisager les grandeurs physiques correspondantes à un même instant, par exemple $\frac{t_k + t_{k+1}}{2}$, où elles sont définies et à prendre pour chemin classique entre M_k et M_{k+1} une droite d'espace-temps. Ces deux approximations sont justifiées par le fait qu'on prend les limites des expressions précédentes pour $\varepsilon \to 0$.(*)

2°) Lien avec le formalisme habituel de la mécanique quantique.

a) Point de vue de Heisenberg :

L'élément de matrice $\langle x"t" \mid X(t_k) \mid x't' \rangle$ peut s'écrire en divisant en trois parties l'intégration sur les chemins :

$$(2)\quad \langle x"t" \mid X(t_k) \mid x't' \rangle = \lim_{\varepsilon \to 0} \int x_k\, dx_k \left[\frac{1}{A} \int \cdots \int \frac{dx_1}{A} \cdots \frac{dx_{k-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=0}^{k-1} S(x_i, x_{i+1}) \right]$$

$$\times \left[\frac{1}{A} \int \cdots \int \frac{dx_{k+1}}{A} \cdots \frac{dx_{n-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=k}^{n-1} S(x_i, x_{i+1}) \right]$$

(*) Nous savons (cf ch. II, note p. 22) qu'on peut approcher le chemin classique $M_k M_{k+1}$ par une droite, ce qui justifie la définition ci-dessus de $x(t_k)\, v(t_k)$ qui correspond à la limite pour $\varepsilon \to 0$ de $x\left(\frac{t_k+t_{k+1}}{2}\right) v\left(\frac{t_k+t_{k+1}}{2}\right)$. On pourrait envisager d'adopter la définition plus simple $x(t_k)\, v(t_k) = \lim_{\varepsilon \to 0} x(t_k)\, \varepsilon^{-1} \left[x(t_{k+1}) - x(t_k) \right]$. On commet alors sur $x(t)$ une erreur qui peut être en $\varepsilon^{1/2}$ et, comme v peut croître en $\varepsilon^{-1/2}$ (cf note p. 22), une erreur sur $x(t_k)\, v(t_k)$ qui peut rester finie lorsque $\varepsilon \to 0$. Il est donc bien indispensable d'envisager les grandeurs physiques $x(t)$ et $v(t)$ à un même instant.

$$\text{Or } \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{A} \int .. \int \frac{dx_1}{A} ... \frac{dx_{k-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=0}^{k-1} S(x_i, x_{i+1}) = < x_k t_k \mid x't' >$$

(par définition : cf chapitre II, formule 2)

De même

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{A} \int .. \int \frac{dx_{k+1}}{A} ... \frac{dx_{n-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{i=k}^{n-1} S(x_i, x_{i+1}) = < x"t" \mid x_k t_k >$$

(2) devient alors

$$(x"t" \mid X(t_k) \mid x't') = \int dxk < x"t" \mid x_k t_k > x_k < x_k t_k \mid x't' >$$

Or on a $x_k \, \delta(x'_k - x_k) = < x_k t_k \mid X(t_k) \mid x'_k \, t_k >$

(les éléments de matrice sont ici pris au sens habituel de Heisenberg)

Finalement, on peut donc écrire

$$(3) \quad (x"t" \mid X(t_k) \mid x't') =$$

$$= \iint dx_k dx'_k < x"t" \mid x_k t_k > < x_k t_k \mid X(t_k) \mid x'_k t_k > < x'_k t_k \mid x't' >$$

$$= < x"t" \mid X(t_k) \mid x't' >$$

Il y a donc accord entre la définition de Feynman et la définition habituelle des éléments de matrice (dans le point de vue de Heisenberg).

b) Point de vue de Schrödinger :

Nous appellerons $\underline{X}$ l'opérateur $X(t)$ dans le point de vue de Schrödinger.

On calcule alors $(x"t" \mid X(t_k) \mid x't')$ à partir de la formule (3) ci-dessus en remarquant que

$$< x_k t_k \mid X(t_k) \mid x'_k t_k > = < x_k \mid \underline{X} \mid x'_k > = x_k \delta(x_k - x'_k)$$
$$< x"t" \mid x_k t_k > = < x" \mid U(t", t_k) \mid x_k >$$
$$< x'_k t_k \mid x't' > = < x'_k \mid U(t_k, t') \mid x' >$$

(cf chapitre II)

(3) s'écrit alors

$$(4)\quad \big(x''t'' \big| X(t_k) \big| x't' \big) = \iint dx_k\, dx'_k \, \langle x'' | U(t'', t_k) | x_k \rangle \langle x_k | \underline{X} | x'_k \rangle \langle x'_k | U(t_k, t') | x' \rangle$$

$$= \langle x'' | U(t'', t_k)\, \underline{X}\, U(t_k, t') | x' \rangle$$

Remarque :

Posons $\quad | \chi \rangle = U^{\dagger}(t'', t_k) \, | x'' \rangle$

$$| \psi \rangle = U(t_k, t') \, | x' \rangle$$

$| \psi \rangle$ représente l'état à l'instant t_k de la particule qui a été localisée en x' à l'instant $t' < t_k$.

$| \chi \rangle$ représente l'état à l'instant t_k de la particule qui sera localisée en x'' à l'instant $t'' > t_k$.

On a alors d'après la relation (4) :

$$\big(x''t'' \,|\, X(t_k) \,|\, x't' \big) = \langle \chi \,|\, \underline{X} \,|\, \psi \rangle$$

On voit ainsi que l'élément de matrice au sens de Feynman n'est autre que l'élément de matrice ordinaire à l'instant t_k de l'opérateur position $\underline{X}$, entre l'état physique qui a évolué à partir de la particule localisée en x' à l'instant $t' < t_k$ et l'état qui évoluera à l'instant $t'' > t_k$ vers la particule localisée au point x''. L'élément de matrice au sens de Feynman ne peut donc en aucun cas être considéré comme une valeur moyenne, résultat d'une mesure de la grandeur $x(t_k)$, puisqu'il correspond à un élément de matrice puis entre deux états différents $\langle \chi |$ et $| \psi \rangle$.

B. Produits de deux opérateurs relatifs à des instants différents t_k, t_ℓ.

1°) Définition de Feynman

De même que nous avons, au paragraphe A, défini des opérateurs relatifs à un instant donné t_k, nous allons étendre cette définition à deux instants différents t_ℓ et t_k en posant par exemple $t_\ell > t_k$.

Prenons d'abord pour exemple la grandeur physique $x(t_k)\, x(t_\ell)$ produit de la position de la particule à deux instants différents.

Pour une particule classique décrivant M' M", nous savons que cette grandeur prend la valeur bien définie $x_c(t_k)\, x_c(t_\ell)$.

A chaque histoire H contribuant à l'amplitude de probabilité quantique $\langle x"t" \mid x't' \rangle$ on associe le nombre $x_H(t_k)\, x_H(t_\ell)$.

On définit alors l'élément de matrice au sens de Feynman entre les états $\langle x"t" \mid$ et $\mid x't' \rangle$ du produit d'opérateurs $X(t_k)\, X(t_\ell)$ aux deux instants t_k et t_ℓ par la relation

$$(5)\quad \left(x"t" \mid X(t_k)\, X(t_\ell) \mid x't' \right) = \sum_H N\, x_H(t_k)\, x_H(t_\ell) \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

Remarque :

A la limite classique où $\hbar \to 0$, on montre, comme au paragraphe A :

$$\lim_{\hbar \to 0} \frac{\left(x"t" \mid X(t_k)\, X(t_\ell) \mid x't' \right)}{\langle x"t" \mid x't' \rangle} = x_c(t_k)\, x_c(t_\ell)$$

Les définitions précédentes se généralisent immédiatement :

Soient $f(t_k)$ et $g(t_\ell)$ deux grandeurs physiques aux instants t_k et t_ℓ, $f_H(t_k)$ et $g_H(t_\ell)$ les valeurs de ces grandeurs pour une histoire H; alors la quantité :

$$(6)\quad \left(x"t" \mid F(t_k)\, G(t_\ell) \mid x't' \right) = \sum_H N\, f_H(t_k)\, g_H(t_\ell) \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

représente l'élément de matrice au sens de Feynman entre les états $\langle x't' \mid$ et $\mid x"t" \rangle$ du produit des opérateurs $F(t_k)\, G(t_\ell)$ aux deux instants t_k et t_ℓ.

Remarque importante :

D'après les formules (5) et (6), il résulte de la commutation des nombres $x_H(t_k)$ et $x_H(t_\ell)$, que les opérateurs au sens de Feynman à deux instants différents commutent :

$$\left(x"t" \mid X(t_k)\, X(t_\ell) \mid x't' \right) = \left(x"t" \mid X(t_\ell)\, X(t_k) \mid x't' \right)$$
$$\left(x"t" \mid F(t_k)\, G(t_\ell) \mid x't' \right) = \left(x"t" \mid G(t_\ell)\, F(t_k) \mid x't' \right)$$

L'ordre dans lequel sont rangés les instants t_k et t_ℓ n'importe pas.

2°) Lien avec le formalisme habituel

a) Point de vue de Heisenberg :

La formule (5) s'écrit :

$$(7)\quad \langle x''t''|X(t_k)X(t_\ell)|x't'\rangle = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{A}\int..\int \frac{dx_1}{A}..\frac{dx_k}{A}..\frac{dx_{n-1}}{A}\, x_k x_\ell \exp \frac{i}{\hbar}\sum_{i=0}^{n-1} S(x_i, x_{i+1})$$

Par un raisonnement analogue à celui déjà fait au § A, (7) devient

$$\langle x''t'' \mid X(t_k)\, X(t_\ell) \mid x't' \rangle$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \iint x_k x_\ell dx_k dx_\ell \left[\frac{1}{A}\int..\int \frac{dx_1}{A}..\frac{dx_{k-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar}\sum_{i=0}^{k-1} S(x_i, x_{i+1})\right.$$

$$\times \frac{1}{A}\int..\int \frac{dx_{k+1}}{A}..\frac{dx_{\ell-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar}\sum_{i=k}^{\ell-1} S(x_i, x_{i+1})$$

$$\left.\times \frac{1}{A}\int..\int \frac{dx_{\ell+1}}{A}..\frac{dx_{n-1}}{A} \exp \frac{i}{\hbar}\sum_{i=\ell}^{n-1} S(x_i, x_{i+1})\right]$$

$$= \iint dx_k dx_\ell \langle x''t''|x_\ell t_\ell\rangle x_\ell \langle x_\ell t_\ell|x_k t_k\rangle x_k \langle x_k t_k|x't'\rangle$$

$$= \iiiint dx_k dx'_k dx_\ell dx'_\ell \langle x''t''|x_\ell t_\ell\rangle\langle x_\ell t_\ell|X(t_\ell)|x'_\ell t_\ell\rangle\langle x'_\ell t_\ell|x_k t_k\rangle$$
$$\langle x_k t_k|X(t_k)|x'_k t_k\rangle\langle x'_k t_k|x't'\rangle$$

$$= \langle x''t''|X(t_\ell)\, X(t_k)|x't'\rangle$$

On a donc finalement

$\langle x''t''|X(t_k)X(t_\ell)|x't'\rangle = \langle x''t''|X(t_\ell)X(t_k)|x't'\rangle$ avec $t_k < t_\ell$

Remarque très importante :

Il résulte de la démonstration que nous venons de faire que dans l'élément de matrice du point de vue de Heisenberg, les temps sont rangés dans l'ordre croissant de la droite vers la gauche :

$$t' < t_k < t_\ell < t''.$$

Les opérateurs $X(t_\ell)$ et $X(t_k)$ relatifs à deux instants t_k et t_ℓ différents ne commutent pas (par exemple, $X(t)$ ne peut commuter avec $X(t+\varepsilon)$, car on ne peut mesurer simultanément position et vitesse d'une particule) :

$$X(t_\ell)\, X(t_k) \neq X(t_k)\, X(t_\ell)$$

Introduisons l'opérateur d'ordre P qui, au produit $X(t_\ell)\, X(t_k)$, associe $X(t_\ell)\, X(t_k)$ si $t_k < t_\ell$ et $X(t_k)\, X(t_\ell)$ si $t_k > t_\ell$:

$$P\left[X(t_\ell)\, X(t_k)\right] = \begin{cases} X(t_\ell)\, X(t_k) & \text{si } t_k < t_\ell \\ X(t_k)\, X(t_\ell) & \text{si } t_k > t_\ell \end{cases}$$

Alors on a la relation <u>fondamentale</u> :

$$(8)\quad \langle x''t''|X(t_k)\, X(t_\ell)|x't'\rangle = \langle x''t''|X(t_\ell)\, X(t_k)|x't'\rangle$$
$$= \langle x''t''|P\left[X(t_\ell)\, X(t_k)\right]|x't'\rangle$$

<u>En résumé</u> : alors que les opérateurs associés à des temps différents commutent au sens de Feynman, il n'en est pas de même au point de vue de Heisenberg. L'ordre qu'il faut alors adopter est celui des temps croissants de la droite vers la gauche.

b) <u>Point de vue de Schrödinger</u> :

On déduit immédiatement du point de vue de Heisenberg :

$$(9)\quad \langle x''t''|X(t_k)X(t_\ell)|x't'\rangle = \langle x''t''|U(t'',t_\ell)\underline{X}\, U(t_\ell,t_k)\, \underline{X}\, U(t_k,t')|x't'\rangle$$

De façon plus générale, si nous avons affaire à des grandeurs physiques relatives à des instants t_k, t_ℓ, ... t_p différents, nous introduisons l'opérateur d'ordre P qui range les temps dans l'ordre croissant de la droite vers la gauche et nous avons

$$(10)\quad \langle x''t''|X(t_k)X(t_\ell) \ldots X(t_p)|x't'\rangle$$
$$= \langle x''t''|P\left[X(t_k)\, X(t_\ell) \ldots X(t_p)\right]|x't'\rangle$$
$$= \langle x''t''|U(t'',t_p)\, \underline{X}\, U(t_p,t_{p-1})\, \underline{X} \ldots \underline{X}U(t_\ell,t_k)\, \underline{X}\, U(t_k,t')|x'\rangle$$

avec $t'' > t_p > t_{p-1} > \ldots > t_\ell > t_k > t'$

Remarques :

α) Nous comprenons maintenant la raison pour laquelle nous avons adopté, pour désigner les éléments de matrice au sens de Feynman, une notation différente de celle de Heisenberg. La relation (10) nous montre en effet que les deux notions ne sont pas identiques et qu'il faut, pour passer de l'une à l'autre, ranger de façon convenable les opérateurs.

β) Que devient maintenant, dans le formalisme de Heisenberg, l'opérateur associé à la grandeur physique $x(t_k)\ v(t_k)$?

Nous avons vu au paragraphe A qu'il faut, pour que cette quantité soit définie, la remplacer par

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{x(t_k) + x(t_{k+1})}{2} \quad \frac{x(t_{k+1}) - x(t_k)}{\varepsilon}$$

Il lui correspond, dans le formalisme de Heisenberg, l'opérateur

$$\lim_{\varepsilon \to 0} P\left[\frac{X(t_k) + X(t_{k+1})}{2} \cdot \frac{X(t_{k+1}) - X(t_k)}{\varepsilon}\right]$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \left\{\frac{1}{2} X(t_{k+1}) \frac{X(t_{k+1}) - X(t_k)}{\varepsilon} + \frac{1}{2} \frac{X(t_{k+1}) - X(t_k)}{\varepsilon} X(t_k)\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\left[X(t_k)\ V(t_k) + V(t_k)\ X(t_k)\right]$$

Si l'on adopte donc la définition de Feynman pour les opérateurs associés à une grandeur physique, on obtient très naturellement la règle de symétrisation : l'opérateur quantique correspondant à un produit de grandeurs physiques et le produit symétrisé. Ce produit symétrisé est différent du produit ordinaire si les opérateurs ne commutent pas.

C. Cas général .

Nous avons défini jusqu'à présent des opérateurs correspondant à un ou plusieurs instants en nombre fini. Nous avons pu le faire, à la condition de pouvoir associer à chaque histoire H de la particule définie par la

suite $(M', M_1 M_2, \ldots M_i, \ldots M_{n-1}, M'')$ une grandeur classique f_H.

Considérons maintenant que f_H ne dépend plus seulement d'une suite finie de positions $x_H(t_k)$ mais, globalement, de tout le chemin $x_H(t)$. Nous définissons ainsi comme grandeur physique une fonctionnelle du chemin $f_H = f\left[x_H(t)\right]$ qui dépend de <u>toute</u> l'histoire H.

Dans les paragraphes A et B, nous avons envisagé des fonctionnelles particulièrement simples. Par exemple :

$$f\left[x_H(t)\right] = x_H(t_k) \qquad (\S\ A)$$

$$f\left[x_H(t)\right] = x_H(t_k)\, x_H(t_\ell) \qquad (\S\ B)$$

Nous pouvons maintenant envisager des fonctionnelles beaucoup plus générales. Par exemple :

$$f\left[x_H(t)\right] = \int_{t'}^{t''} x_H(t)\, dt$$

$$(11)\quad f\left[x_H(t)\right] = \int_{t'}^{t''} \left\{ \frac{1}{2} m \left[\dot{x}_H(t)\right]^2 - V\left[x_H(t)\right] \right\} dt = S_H$$

Cette dernière fonctionnelle représente simplement l'action pour l'histoire H. Comme nous l'avons déjà fait en A et B, nous définissons l'élément de matrice au sens de Feynman entre les états $\langle x''t'' \mid$ et $\mid x't' \rangle$ de l'opérateur fonctionnel $F\left\{X(t)\right\}$ correspondant à la grandeur classique $f\left[x_H(t)\right]$ par la relation

$$(12)\quad \left(x''t'' \mid F\left\{X(t)\right\} \mid x't'\right) = \sum_H N\, f\left\{x_H(t)\right\} \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

par exemple on définit l'élément de matrice de l'opérateur action quantique

$$\mathcal{S} = \int \left[\frac{1}{2} m \left\{ \frac{dX(t)}{dt} \right\}^2 - V\left[X(t), t\right] \right] dt$$

$$(13)\quad \text{par } \left(x''t'' \mid \mathcal{S} \mid x't'\right) = \sum_H N\, S_H \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

En résumé : le formalisme de Feynman nous a permis de définir les opérateurs quantiques, non plus par leur action sur un vecteur d'état $| \phi >$ du système envisagé à un instant donné t, mais plutôt par leurs éléments de matrice entre deux états à des instants différents, ce qui les associe étroitement à l'évolution du système entre t' et t".

Ceci nous a permis de retrouver tout d'abord les opérateurs de la mécanique quantique habituelle, en précisant de façon plus naturelle la correspondance entre mécanique classique et quantique et en justifiant la règle de symétrisation. Enfin, nous pouvons définir (formule 12) une classe d'opérateurs beaucoup plus vaste, agissant sur tout un intervalle d'espace-temps, celle des opérateurs fonctionnels.

Remarque importante :

Tant que la grandeur classique $f\left[x_H(t)\right]$ ne dépendait que d'une suite finie d'instants t_k (§ A, B), il a été possible de trouver l'équivalent de l'élément de matrice de Feynman dans le point de vue de Heisenberg (formule 10). Dans le cas où $f\left[x_H(t)\right]$ est la fonctionnelle la plus générale du chemin H, la formule (10) peut se généraliser formellement :

$$(14) \quad \left(x"t" \mid F\left\{X(t)\right\} \mid x't' \right) = < x"t" \mid P\left[F\left\{X(t)\right\}\right] \mid x't' >$$

La formule (14) signifie que s'il est possible, d'une façon ou d'une autre, de développer la fonctionnelle F en une série de produits dépendant d'une suite d'instants t_1, t_2 ..., alors il faudra, pour passer au point de vue de Heisenberg, ranger dans chacun des termes de la série les temps croissants de la droite vers la gauche. Nous préciserons cette notion de façon naturelle au paragraphe D.

D. Application : Théorie des perturbations dépendant du temps.

Le formalisme de Feynman est particulièrement bien adapté à l'étude des variations apportées à l'amplitude de probabilité $< x"t" \mid x't' >$ par une perturbation du hamiltonien ou du lagrangien du système. Nous allons voir que l'on peut ainsi retrouver de façon très simple les résultats de la théorie des perturbations dépendant du temps.

1°) Position du problème

Considérons une particule dans un potentiel $v_o(x, t)$. Son lagrangien L_o s'écrit

$$L_o = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - v_o(x, t)$$

et l'action S_{OH} associée à une histoire H :

$$S_{OH} = \int_{t'}^{t''} \left[\frac{1}{2} m \left(\dot{x}_H(t)\right)^2 - v_o\left(x_H(t)\right) \right] dt$$

L'amplitude de probabilité relative au lagrangien L_o que nous écrirons $< x"t" \mid x't' >_{S_o}$ est alors

$$< x"t" \mid x't' >_{S_o} = \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_{OH} \tag{15}$$

ce qui s'écrit dans le point de vue de Schrödinger

$$< x"t" \mid x't' >_{S_o} = < x" \mid U_o(t", t') \mid x' >$$

$U_o(t", t')$ étant l'opérateur d'évolution de la particule dans le potentiel v_o.

On change maintenant le potentiel qui devient $v_o(x,t) + w(x,t)$. Le lagrangien L s'écrit alors :

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - v_o(x,t) - w(x,t) = L_o - w(x,t)$$

l'action associée à une histoire H devient

$$S_H = S_{OH} + \delta S_H \tag{16}$$

avec

$$\delta S_H = - \int_{t'}^{t''} w\left[x_H(t), t\right] dt \tag{17}$$

Enfin l'amplitude de probabilité relative au système perturbé, $< x"t" \mid x't' >_S$ s'écrit

$$< x"t" \mid x't' >_S = < x" \mid U(t",t') \mid x' > = \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_H \tag{18}$$

($U(t",t')$ étant l'opérateur d'évolution du système perturbé).

Le problème que l'on se pose est, connaissant l'amplitude de $< x"t" \mid x't' >_{S_o}$ et la perturbation $w(x,t)$, de déterminer $< x"t" \mid x't' >_S$, ou ce qui revient au même, dans un point de vue plus familier, connaissant U_o et $w(x,t)$, déterminer U.

Pour l'instant, nous ne faisons aucune hypothèse sur la grandeur de la perturbation w(x,t).

Un cas particulier important est celui où $V_o(x,t) = 0$. Le système non perturbé est alors celui d'une particule libre dont on sait déterminer exactement le propagateur $< x"t" \mid x't' >_{S_0}$ (cf chapitre II). Le problème revient alors à déterminer, à partir de l'opérateur d'évolution de la particule libre, celui de la particule se déplaçant dans un potentiel quelconque dépendant du temps w (x,t).

2°) Expression de $< x"t" \mid x't' >_S$

De (16), (17), (18) on déduit immédiatement

$$(19) \quad < x"t" | x't' >_S = \sum_H N \exp - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t"} w\left[x_H(t),t\right] dt \exp \frac{i}{\hbar} S_{OH}$$

ce qui n'est autre que l'élément de matrice au sens de Feynman

$$\left(x"t" \mid \exp - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t"} W\left[X(t),t\right] \; dt \mid x't' \right)_{S_0}$$

$W\left[X(t),t\right]$ étant l'opérateur quantique associé à w et l'indice S_0 étant là pour rappeler que l'élément de matrice est relatif au système non perturbé.

Nous pouvons donner de l'expression précédente une interprétation physique imagée très simple :
La perturbation w multiplie la contribution de chaque chemin H à l'amplitude de probabilité par un facteur de déphasage $\exp - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t"} w\left[x_H(t),t\right] dt$. La modification globale de l'amplitude de probabilité s'obtient en sommant tous ces déphasages sur les chemins. On peut dire, par analogie avec l'optique, que la perturbation modifie "l'indice de réfraction" dans l'espace-temps et que le calcul de perturbation se ramène à un calcul de variation d'indice.

Afin d'alléger les notations, posons :

$$w\left[x_H(t),\ t\right] = w_H(t)$$
$$W\left[X(t),\ t\right] = W(t)$$

$W(t)$ dépend du temps explicitement et implicitement [par l'intermédiaire de $X(t)$]. L'opérateur correspondant dans le point de vue de Schrödinger n'a plus qu'une dépendance explicite dans le temps. Nous l'écrirons $\underline{W}(t)$. Avec nos nouvelles notations, (19) s'écrit :

$$(20)\quad \langle x''t''|x't'\rangle_S = \left(x''t''\left|\exp -\frac{i}{h}\int_{t'}^{t''} W(t)\,dt\right|x't'\right)_{S_0}$$

$$(21)\quad = \langle x''t''\ |P\left[\exp -\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''} W(t)\,dt\right]|\ x't'\rangle_0$$

L'opérateur d'ordre P a été défini dans le paragraphe C. Nous ne pourrons lui donner une signification précise qu'en développant l'exponentielle en série. L'indice 0 de la formule (21) rappelle que les états $|\ x't'\rangle$ et $|\ x''t''\rangle$ sont les états propres des opérateurs de Heisenberg $X(t')$ et $X(t'')$ de la particule non perturbée.

3°) Développement en série de la perturbation

Développons en série :

$$(22)\quad \exp -\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''} W(t)\,dt = 1 + \frac{1}{i\hbar}\,\frac{1}{1!}\int_{t'}^{t''} d\tau_1\, W(\tau_1) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\frac{1}{2!}\int_{t'}^{t''}\int_{t'}^{t''} d\tau_1\, d\tau_2\, W(\tau_1)\, W(\tau_2) + \ldots$$

Reportons ce développement dans la formule (20) : on obtient

$$(23)\quad \langle x''t''|x't'\rangle_S = \left(x''t''|1|x't'\right)_{S_0} + \frac{1}{i\hbar}\,\frac{1}{1!}\left(x''t''\ \middle|\ \int_{t'}^{t''} W(\tau_1)\,d\tau_1\ \middle|\ x't'\right)_{S_0} + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2\frac{1}{2!}\left(x''t''\middle|\int_{t'}^{t''}\int_{t'}^{t''} d\tau_1 d\tau_2\, W(\tau_1)\, W(\tau_1)\middle|x't'\right)_{S_0} + \ldots$$

Pour passer au point de vue de Heisenberg, nous devons faire agir sur chaque terme de la série (22) l'opérateur d'ordre P.

(23) conduit alors à :

$$(24)\quad \langle x''t''|x't'\rangle_S = \langle x''t''|x't'\rangle_{S_0} + \frac{1}{i\hbar}\langle x''t''|\int_{t'}^{t''} d\tau_1\, W(\tau_1)|x't'\rangle_0$$
$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!}\langle x''t''|P\left[\int_{t'}^{t''}\int_{t'}^{t''} d\tau_1\, d\tau_2\, W(\tau_1)\, W(\tau_2)\right]|x't'\rangle_0$$
$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \frac{1}{3!}\langle x''t''|P\left[\int_{t'}^{t''}\int_{t'}^{t''}\int_{t'}^{t''} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3\, W(\tau_1)\, W(\tau_2)\, W(\tau_3)\right]|x't'\rangle_0 + \ldots$$

L'opérateur P va ranger, dans chaque intégrale les opérateurs W qui ne commutent pas dans le point de vue de Heisenberg par odre de temps croissants de la droite vers la gauche.

On montre la relation générale : (*)

$$(25)\quad P\left[\int_{t'}^{t''}\int_{t'}^{t''}\cdots\int_{t'}^{t''} d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_n\, W(\tau_1)\, W(\tau_2)\ldots W(\tau_n)\right]$$
$$= n!\int_{t''>\tau_n>\tau_{n-1}>\ldots>\tau_1>t'}\cdots\int W(\tau_n)\, W(\tau_{n-1})\ldots W(\tau_2)\, W(\tau_1)\, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n$$

(*) Il existe n! façons de ranger les n variables $\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_n$ dans un ordre donné. La région d'intégration de l'espace R^n : $t'' > \tau_1 > t'$; $t'' > \tau_2 > t'$;... $t'' > \tau_n > t'$... est constituée par la réunion des n! régions correspondant à chacun de ces arrangements. L'intégrale $I = \int_{t'}^{t''}\ldots\int_{t'}^{t''} d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_n\, W(\tau_1)\ldots W(\tau_n)$ est la somme de n! intégrales prises sur chacune de ces régions. A chacune de ces intégrales, l'opérateur d'ordre P, qui range les opérateurs par ordre de temps croissants de la droite vers la gauche, fait correspondre par définition la même intégrale $J = \int_{\tau_n>\ldots>\tau_1}\cdots\int d\tau_1 \ldots d\tau_n\, W(\tau_n)\ldots W(\tau_1)$.

On a donc $P[I] = n!\, J$, ce qui n'est autre que la relation (25)

(24) devient alors

$$(26)\quad \langle x''t''|x't'\rangle_S = \langle x''t''|x't'\rangle_{S_0}$$
$$+ \frac{1}{i\hbar}\langle x''t''|\int_{t'}^{t''} d\tau_1\, W(\tau_1)|x't'\rangle_0$$
$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \langle x''t''|\int\int_{\tau_2>\tau_1} W(\tau_2)\, W(\tau_1)\, d\tau_1\, d\tau_2|x't'\rangle_0$$
$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \langle x''t''|\int\int\int_{\tau_3>\tau_2>\tau_1} W(\tau_3)\, W(\tau_2)\, W(\tau_1)\, d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3|x't'\rangle_0$$
$$+ \ldots.$$

Les factorielles de la relation (24) ont disparu.

Passons maintenant au point de vue de Schrödinger :

(26) devient

$$(27)\quad \langle x''|U(t'', t')|x'\rangle = \langle x''|U_o(t'', t')|x'\rangle$$
$$+ \frac{1}{i\hbar}\langle x''|\int_{t'}^{t''} U_o(t'',\tau_1)\, \underline{W}(\tau_1)\, U_o(\tau_1,t')\, d\tau_1|x'\rangle$$
$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \langle x''|\int\int_{\tau_2>\tau_1} U_o(t'',\tau_2)\, \underline{W}(\tau_2)\, U_o(\tau_2,\tau_1)\, \underline{W}(\tau_1)\, U_o(\tau_1,t')\, d\tau_1\, d\tau_2$$
$$+ \ldots$$

ce qui nous donne le développement de U en puissance de la perturbation :

$$U(t'',t') = U_o(t'',t') + U_{(1)}(t'',t') + \ldots + U_n(t'',t') + \ldots$$

avec

$$28)\quad \begin{cases} U_{(1)}(t'',t') = \dfrac{1}{i\hbar}\displaystyle\int_{t'}^{t''} U_o(t'',\tau_1)\,\underline{W}(\tau_1)\,U_o(\tau_1,t')\,d\tau_1 \\ \vdots \\ U_{(n)}(t'',t') = \left(\dfrac{1}{i\hbar}\right)^n \displaystyle\int\!\cdots\!\int_{t''>\tau_n>\tau_{n-1}>\cdots>\tau_1>t'} U_o(t'',\tau_n)\,\underline{W}(\tau_n)\,U_o(\tau_n,\tau_{n-1})\cdots\underline{W}(\tau_1)\,U_o(\tau_1,t')\,d\tau_n\cdots d\tau_1 \end{cases}$$

Nous retrouvons ainsi le développement classique à tous les ordres de la théorie des perturbations dépendant du temps (cf Messiah, tome II, p. 620).

Remarque :

Le formalisme de Feynman nous a permis d'obtenir, sans aucun calcul, une forme symbolique et intégrée de ce développement à tous les ordres (formule 21) grâce à l'introduction de l'opérateur d'ordre P.

En mécanique quantique habituelle, on procède de façon inverse. On établit d'abord le développement (28) dans lequel les temps τ_1, τ_2 ... τ_n sont ordonnés. On s'affranchit ensuite de cet ordre en faisant apparaître artificiellement les factorielles qui conduisent à la relation (24) et à la forme symbolique (21).

Les calculs sont ainsi plus longs et plus compliqués que dans le formalisme de Feynman dans lequel les opérateurs correspondant à des temps différents commutent. Ce formalisme présente en outre le grand avantage de donner une signification physique simple (en terme de modification de l'indice de réfraction dans l'espace-temps) à la théorie des perturbations dépendant du temps.

IV - PRINCIPE D'ACTION DE SCHWINGER

A. Introduction.

Dans les chapitres précédents, nous avons donné un énoncé des postulats de Feynman de la mécanique quantique et montré comment les notions de fonction d'onde, d'équation d'onde et d'opérateurs s'en déduisaient simplement. Rappelons seulement que nous avons défini l'amplitude de probabilité $< x''t'' \mid x't' >$ par la relation

$$(1) \qquad < x''t'' \mid x't' > = \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

et l'élément de matrice d'un opérateur G associé à la grandeur classique g par

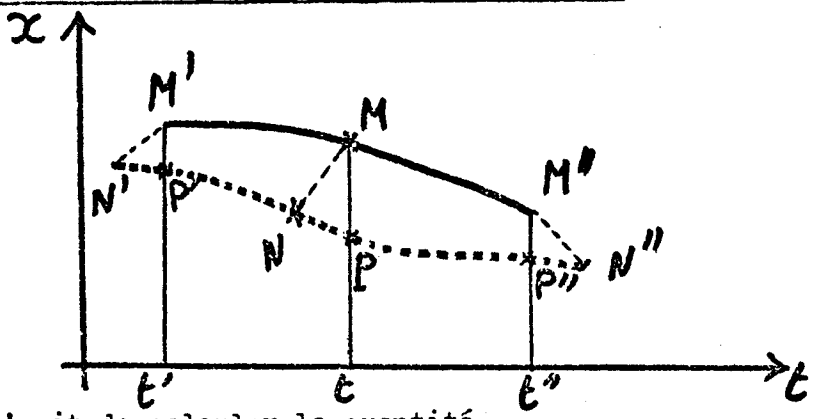
$$(2) \qquad (x''t'' \mid G \mid x't') = \sum_H N \, g_H \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

Une telle formulation correspond à une interprétation physique très claire, en termes d'expériences d'interférence et de diffraction dans l'espace-temps, mais conduit en général à des calculs très compliqués.

Nous abordons ici le problème sous un angle nouveau en calculant la variation $\delta < x''t'' \mid x't' >$ de l'amplitude de probabilité $< x''t'' \mid x't' >$ pour des variations infinitésimales de x', t' et x", t". Nous donnons tout d'abord le principe du calcul (§ B), ce qui nous permet de le rattacher au problème de la variation de l'action classique que nous traitons ensuite (§ C). Nous trouvons alors une expression de $\delta < x''t'' \mid x't' >$ qui nous permet d'établir des équations de Lagrange entre opérateurs (§ D), de définir l'opérateur d'impulsion P (§ E) et l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}$ (§ F).

Si le calcul de $< x''t'' \mid x't' >$ est assez compliqué, nous allons voir que celui de $\delta < x''t'' \mid x't' >$ est beaucoup plus simple et conduit à une introduction élégante et naturelle des relations de commutations, de l'équation de Schrödinger, etc.

B. Principe du calcul de $\delta < x''t'' \mid x't' >$.



Il s'agit de calculer la quantité

$$\delta < x''t'' | x't' > = < x''+\delta x'', t''+\delta t'' | x'+\delta x', t'+\delta t' > - < x''t'' | x't' >$$

$\delta x''$, $\delta t''$ et $\delta x'\delta t'$ représentant la variation infinitésimale la plus générale des points d'espace-temps M' et M" qui se trouvent déplacés en N' et N".

Le principe du calcul est d'associer à chaque chemin H joignant M' à M" (en trait plein sur la figure) un chemin $\underline{H}$ joignant N' à N" (en trait pointillé). Pour cela on se donne deux fonctions continues infinitésimales du temps δx (t) et δt (t), assujetties aux conditions aux limites.

(3)
$$\begin{cases} \delta x\,(t') = \delta x' \\ \delta t\,(t') = \delta t' \end{cases} \qquad \begin{cases} \delta x\,(t'') = \delta x'' \\ \delta t\,(t'') = \delta t'' \end{cases}$$

A chaque point M (x, t) d'un chemin M'M", on associe ainsi un point $N\left[x + \delta x\,(t),\ t + \delta t\,(t)\right]$. A M' correspond N' et à M", N". Ainsi à tout chemin reliant M' à M" correspond un chemin reliant N' à N" et réciproquement. Insistons sur le fait que les fonctions δx (t) et δt (t) sont des fonctions de t ne dépendant pas de l'histoire H.

Appelons maintenant S_H l'action pour l'histoire H, $S_{\underline{H}} = S_H + \delta S_H$ l'action pour l'histoire $\underline{H}$.

Nous avons, d'après la relation (1) :

$$< x''t'' \mid x't' > = \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

$$< x''+\delta x'', t''+\delta t'' | x'+\delta x', t'+\delta t' > = \sum_{\underline{H}} N \exp \frac{i}{\hbar} S_{\underline{H}} = \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_H \exp \frac{i}{\hbar} \delta S_H$$

Nous pouvons développer au premier ordre $\exp \frac{i}{\hbar} \delta S_H = 1 + \frac{i}{\hbar} \delta S_H$.

Il vient alors, par simple soustraction

$$(4) \quad \delta < x''t'' \mid x't' > = \frac{i}{\hbar} \sum_H N \, \delta S_H \exp \frac{i}{\hbar} S_H$$

Si $\mathcal{S}$ est l'opérateur correspondant à l'action classique (formule (13) du chapitre III), la relation (4) s'écrit

$$(5) \quad \delta < x''t'' \mid x't' > = \frac{i}{\hbar} (x''t'' \mid \delta \mathcal{S} \mid x't')$$

Sous la forme différentielle (5), la formulation de Feynman constitue le Principe d'Action de Schwinger. Pour expliciter cette formule (5), nous sommes amenés à calculer la variation δS_H de l'action classique le long de l'histoire H, pour des variations infinitésimales du chemin et des extrémités .

C. Variation de l'action classique : Calcul de δS_H et Principe d'Action de Schwinger.

Soit P le point du chemin H correspondant au même temps que M. Les coordonnées de M sont x, t, celles de N sont $x + \delta x(t)$ et $t + \delta t(t)$, celles de P sont $x + \Delta x_H(t)$ et t.

Il est évident que $\Delta x_H(t)$ est différent de $\delta x(t)$ et qu'au premier ordre, on a :

(6) $$\Delta x_H(t) = \delta x(t) - \dot{x}_H(t)\,\delta t(t) \qquad (*)$$

Soient de même P' et P" les points du chemin $\underline{H}$ aux instants t' et t". $S_{\underline{H}}$ s'écrit alors sous forme d'intégrale curviligne :

(7) $$S_{\underline{H}} = \oint_{N'}^{N''} L_{\underline{H}}(t)\,dt = \oint_{N'}^{P'} L_{\underline{H}}\,dt + \oint_{P'}^{P''} L_{\underline{H}}\,dt + \oint_{P''}^{N''} L_{\underline{H}}\,dt$$

$L_{\underline{H}}(t)$ étant le lagrangien classique à l'instant t pour l'histoire $\underline{H}$.
Nous allons évaluer successivement les différents termes de la formule (7) :

(8) $$\oint_{N'}^{P'} L_{\underline{H}}\,dt \simeq -\delta t(t')\,L_{\underline{H}}(P') = -\delta t'\,L_{\underline{H}}(P') \simeq -\delta t'\,L_H(M') = -\delta t'\,L_H(t')$$

De même

(9) $$\int_{P''}^{N''} L_{\underline{H}}\,dt \simeq \delta t''\,L_H(t'')$$

Les approximations que nous avons faites, qui reviennent à remplacer $L_{\underline{H}}(t)$ par la constante $L_H(t')$, lagrangien relatif au chemin H à l'instant t', sont justifiées car nous cherchons une expression au premier ordre.

(*) On voit immédiatement sur la relation (6) qu'alors que $\delta x(t)$ est indépendant de H, $\Delta x_H(t)$ en dépend [par l'intermédiaire de $\dot{x}_H(t)$]. C'est ce qui justifie l'indice H dans la notation $\Delta x_H(t)$.

On comprend d'autre part qu'il a été nécessaire d'introduire les deux variations indépendantes $\delta x(t)$ et $\delta t(t)$, au lieu d'une seule variation $\Delta x(t)$, de façon à pouvoir varier dans le temps les extrémités du chemin H.

Enfin

$$(10) \qquad \oint_{P'}^{P''} \underline{L_H}\, dt = \int_{t'}^{t''} L\left[x_H(t) + \Delta x_H(t),\ \dot{x}_H(t) + \Delta\dot{x}_H(t),\ t\right]\ dt$$

Notons que $\dot{x}_H(t) + \Delta\dot{x}_H(t)$ représente la vitesse au point P, égale à $\frac{d}{dt}\left[x_H(t) + \Delta x_H(t)\right]$ et qu'il en résulte la relation évidente $\Delta\dot{x}_H(t) = \frac{d}{dt}\ \Delta x_H(t)$.

En regroupant les relations (8), (9) et (10) et en soustrayant

$$S_H = \int_{t'}^{t''} L\ \left[x_H(t),\ \dot{x}_H(t),\ t\right]\ dt,$$

il vient

$$(11) \qquad \delta S_H = -\delta t'\ L_H(t') + \delta t''\ L_H(t'') + \int_{t'}^{t''} L\left[x_H + \Delta x_H,\ \dot{x}_H + \Delta\dot{x}_H,\ t\right] dt - \int_{t'}^{t''} L\left[x_H,\ \dot{x}_H,\ t\right] dt$$

En développant les deux derniers termes jusqu'au premier ordre en Δx_H et $\Delta\dot{x}_H$, il vient

$$\int_{t'}^{t''} L\left[x_H + \Delta x_H,\ \dot{x}_H + \Delta\dot{x}_H,\ t\right] dt - \int_{t'}^{t''} L\left[x_H,\ \dot{x}_H,\ t\right] dt =$$

$$= \int_{t'}^{t''} \left(\Delta x_H \frac{\partial L}{\partial x_H} + \Delta\dot{x}_H \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right) dt$$

$$= \int_{t'}^{t''} \left[\Delta x_H \frac{\partial L}{\partial x_H} + \left(\frac{d}{dt}\ \Delta x_H\right) \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right] dt$$

et après une intégration par parties élémentaires :

$$(12)\quad \int_{t'}^{t''} L\left[x_H + \Delta x_H,\ \dot{x}_H + \Delta\dot{x}_H,\ t\right] dt - \int_{t'}^{t''} L\left[x_H,\ \dot{x}_H,\ t\right] dt$$

$$= \Delta x_H(t'')\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}(t'') - \Delta x_H(t')\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}(t') + \int_{t'}^{t''} \Delta x_H \left[\frac{\partial L}{\partial x_H} - \frac{d}{dt}\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right] dt$$

$$= p_H(t'')\ \Delta x_H(t'') - p_H(t')\ \Delta x_H(t') + \int_{t'}^{t''} \Delta x_H \left[\frac{\partial L}{\partial x_H} - \frac{d}{dt}\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right] dt$$

$p_H(t) = \dfrac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}(t)$ est le moment conjugué de x.

Finalement, compte tenu de (12), (11) devient

$$(13)\quad \delta S_H = \int_{t'}^{t''} \Delta x_H \left(\frac{\partial L}{\partial x_H} - \frac{d}{dt}\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right) dt + L_H(t'')\ \delta t'' + p_H(t'')\ \Delta x_H(t'')$$

$$- L_H(t')\ \delta t' - p_H(t')\ \Delta x_H(t')$$

On peut maintenant éliminer Δx_H en utilisant la relation (6).
On introduit alors la fonction hamiltonienne $H_H(t) = p_H(t)\ \dot{x}_H(t) - L_H(t)$
et (13) devient

$$(14)\quad \delta S_H = \int_{t'}^{t''} \Big(\delta x(t) - \dot{x}_H(t)\ \delta t(t)\Big) \left(\frac{\partial L}{\partial x_H} - \frac{d}{dt}\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right) dt$$

$$- H_H(t'')\ \delta t'' + p_H(t'')\ \delta x'' + H_H(t')\ \delta t' - p_H(t')\ \delta x'$$

Remarques :

- Le calcul précédent est un calcul de base de mécanique analytique classique. Il montre notamment comment s'introduisent de façon naturelle les notions de moment conjugué et de hamiltonien.
- Si on pose $\delta x' = \delta x'' = \delta t' = \delta t'' = 0$, la variation de l'action δS_H se réduit à $\displaystyle\int_{t'}^{t''} \Delta x_H \left[\frac{\partial L}{\partial x_H} - \frac{d}{dt}\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H}\right] dt$. Si on postule que le chemin classique

entre M' et M" est le chemin d'action stationnaire, la trajectoire classique $x_C(t)$ doit être telle que δS_H est nul $\forall \Delta x\ (t)$, et on retrouve alors les équations de Lagrange classiques $\frac{\partial L}{\partial x_C} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_C} = 0$.

Cependant, pour une histoire H quelconque, l'intégrale $\int_{t'}^{t''} \left[\frac{\partial L}{\partial x_H} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_H} \right] \Delta x_H \, dt$ n'est pas nulle et doit, en conséquence, figurer dans l'expression (14).

La relation (14) est une relation de la mécanique classique, entre grandeurs classiques.

Cependant, nous avons vu (chapitre III) que le formalisme de Feynman permet d'associer à toute grandeur classique g_H un opérateur quantique G par la relation (2). Ainsi, à $x_H(t)$ on associe l'opérateur X (t), à $\dot{x}_H(t)$ l'opérateur $\dot{X}$ (t), à L $(x_H, \dot{x}_H)$ l'opérateur $\mathcal{L}(X, \dot{X})$, à $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$ l'opérateur $P = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{X}}$ et enfin au hamiltonien $H = p_H \dot{x}_H - L_H$, l'opérateur $\mathcal{H} = P\dot{X} - \mathcal{L}(X, \dot{X})$.

La relation (14) se transcrit immédiatement aux opérateurs en raison de la linéarité de la relation (2) et compte tenu de (5), il vient

$$(15)\quad \delta < x"t" | x't' > = < x"+\delta x", t"+\delta t" | x'+\delta x', t'+\delta t' > - < x"t" | x't' > =$$

$$= \frac{i}{\hbar} (x"t" \mid \delta \mathcal{S} \mid x't')$$

$$= \frac{i}{\hbar} (x"t" | P(t")\, \delta x" - P(t')\, \delta x' - \mathcal{H}(t")\, \delta t" + \mathcal{H}(t')\, \delta t' | x't')$$

$$+ \frac{i}{\hbar} (x"t" \int_{t'}^{t"} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial X} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{X}} \right) \left[\delta x(t)\, I - \delta t(t)\, \dot{X}(t) \right] dt | x't')$$

La formule (15) qui traduit le Principe d'Action de Schwinger va constituer le point de départ de notre étude. Elle appelle quelques remarques :

α) $\delta x(t)$ ne dépendant pas de H, l'élément de matrice $\sum_H (\exp \frac{i}{\hbar} S_H)$. $\delta x(t)$ se factorise et s'écrit $\delta x(t) \left(x"t"|I|x't'\right)$, I étant l'opérateur identité. $\delta x(t)$ doit donc être considéré comme un nombre, ou ce qui revient au même, comme un multiple de la matrice unité. C'est ce qui explique l'introduction de la matrice unité I dans le deuxième terme de la relation (15).

β) La notion d'intégrale d'opérateur introduite dans le deuxième terme de (15) peut se comprendre comme une intégrale au sens de Riemann, limite d'une somme d'opérateurs pris à des instants infiniment voisins entre t' et t".

D. Equations de Lagrange en mécanique quantique.

Faisons tout d'abord l'hypothèse que la variation aux bornes est nulle : $\delta x' = \delta x" = \delta t' = \delta t" = 0$. N' est confondu avec M', N" avec M". H et $\underline{H}$ représentent alors deux chemins infiniment voisins passant tous deux par les points M' et M". Pour passer de l'un à l'autre, on se donne les deux fonctions infinitésimales $\delta x(t)$ et $\delta t(t)$. Mais, dans ce cas particulier, il est inutile d'introduire deux variations indépendantes et on peut poser $\delta t(t) \equiv 0$. La correspondance est donc assurée à l'aide de la fonction infinitésimale $\delta x(t)$, identique pour tous les chemins H, obéissant aux relations $\delta x(t') = \delta x(t") = 0$ et à part cela arbitraire.

Comme à tout chemin H correspond un chemin $\underline{H}$ et réciproquement et que les points de départ et d'arrivée sont les mêmes, on a évidemment

$$(16) \qquad \sum_H N \exp \frac{i}{\hbar} S_H = \sum_{\underline{H}} N \exp \frac{i}{\hbar} S_{\underline{H}}$$

le passage de l'un à l'autre de ces expressions revenant à effectuer un changement d'indice "muet" H.

On déduit de (16) que $\delta \langle x"t"|x't' \rangle = 0$, ce qui, compte tenu de (15), conduit à

$$(17) \qquad \left(x"t" \mid \int_{t'}^{t"} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial X} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{X}}\right] \delta x(t)\, dt \mid x't'\right) = 0$$

La relation (17) est vraie quelle que soit la fonction infinitésimale $\delta x(t)$ satisfaisant aux conditions $\delta x(t') = \delta x(t'') = 0$. Choisissons pour $\delta x(t)$ une fonction nulle partout, sauf dans un intervalle très petit autour de t. Pour que (17) soit satisfaite, il faut que l'on ait :

$$\left(x''t'' \left| \left[\frac{\partial \mathcal{L}\left[X(t), \dot{X}(t), t\right]}{\partial [X(t)]} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}\left[X(t), \dot{X}(t), t\right]}{\partial \dot{X}(t)} \right] \right| x't' \right) = 0$$

ce qui nous conduit à la relation entre opérateurs :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial X}(t) - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{X}}(t) = 0 \qquad (\forall t) \tag{18}$$

La relation (18) est la généralisation aux opérateurs quantiques des équations de Lagrange classiques. Elle a été déduite directement des postulats de Feynman, ou ce qui revient au même, du Principe d'Action de Schwinger. Elle est valable quel que soit $\hbar$ et non pas seulement à la limite classique.

Les opérateurs qui interviennent dans cette équation de Lagrange étant des opérateurs à un seul instant t, nous savons (cf chapitre III) qu'il y a équivalence entre les définitions de Feynman et de Heisenberg des opérateurs (à condition d'appliquer la règle de symétrisation).

On retrouve ainsi le fait que dans la représentation de Heisenberg, les opérateurs satisfont aux équations de la mécanique classique. Prenons en effet pour exemple le cas d'une particule dans un potentiel V(x). Le lagrangien quantique s'écrit $\frac{1}{2} m \dot{X}^2 - V(X)$ et l'équation (18) conduit à la relation entre opérateurs, au sens de Feynman et de Heisenberg :

$$m \frac{d\dot{X}}{dt} = - \frac{\partial V}{\partial X} \tag{19}$$

qui n'est autre que l'équation fondamentale de la dynamique newtonienne. Dans le formalisme habituel de Heisenberg, (19) s'établit à partir de l'équation d'évolution de l'opérateur P :

(20) $$i\hbar \frac{dP}{dt} = \left[P, \mathcal{H}\right]$$

Or

(21) $$\left[P, \mathcal{H}\right] = - i\hbar \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial X} = - i\hbar \frac{\partial V}{\partial X}$$

(20) et (21) redonnent (19).

Si on prend la moyenne des deux membres de (19) dans un état $| \psi >$ quelconque, on retrouve le fait que les moyennes quantiques obéissent aux lois d'évolution des grandeurs classiques correspondantes : c'est le théorème d'Ehrenfest.

Reprenons maintenant la relation fondamentale (15), en tenant compte du fait que $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial X} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{X}}$ est identiquement nul. Il vient :

(22) $$\delta < x"t"|x't' > = \frac{i}{\hbar} (x"t"|\delta S|x't')$$

$$= \frac{i}{\hbar} (x"t"|P(t")\delta x" - P(t')\delta x' - \mathcal{H}(t")\delta t" + \mathcal{H}(t')\delta t'|x't')$$

Chacun des opérateurs de la relation (22) est maintenant un opérateur à un seul temps et on peut écrire dans le point de vue de Heisenberg :

(23) $$< x" + \delta x", t" + \delta t"|x' + \delta x', t' + \delta t' > - < x"t"|x't' >$$

$$= \frac{i}{\hbar} < x"t"|P(t")\delta x" - P(t')\delta x' - H(t")\delta t" + H(t')\delta t'|x't' >$$

E. Opérateur impulsion : P(t).

Faisons dans la relation (23) $\delta x" = \delta t' = \delta t" = 0$; $\delta x' \neq 0$. On obtient la relation :

(24) $$< x",t"|x'+\delta x',t' > - < x"t"|x't' > = - \frac{i}{\hbar} \delta x' < x"t"|P(t')|x't' >$$

La relation (24), étant vraie quel que soit $< x"t" |$, entraîne

$$| x' + \delta x', t' > = | x't' > - \frac{i\delta x'}{\hbar} P(t') | x't' >$$

Soit

$$(25) \quad | x' + \delta x', t' > = \left[1 - \frac{i\delta x'}{\hbar} P(t')\right] | x't' >$$

L'opérateur $P(t')$ étant hermitique, $1 - \frac{i\delta x'}{\hbar} P(t')$ est un opérateur unitaire infinitésimal qui translate $| x't' >$ en $| x' + \delta x', t' >$. $P(t)$, opérateur impulsion, est donc le "générateur" du groupe des translations dans l'espace des états de la mécanique quantique. C'est la propriété fondamentale de P. A partir de (25), nous pouvons retrouver les différentes propriétés de l'opérateur P :

α) Commutateur $[X(t'), P(t')]$:

D'après (25) :

$$P(t')|x't' > = \frac{i\hbar}{\delta x'} \left[|x' + \delta x', t' > - | x't' >\right]$$

et $$X(t')\,P(t')|x't' > = \frac{i\hbar}{\delta x'} \left[(x' + \delta x') \mid x' + \delta x', t' > - x' \,|x't' >\right]$$

D'autre part

$$X(t') \mid x't' > = x' \mid x't' >$$

et $$P(t')\,X(t') \mid x't' > = \frac{i\hbar}{\delta x'} \left[x'|x' + \delta x', t' > - x' \mid x't' >\right]$$

Finalement

$$\left[X(t')\,P(t') - P(t')\,X(t')\right] |x't' > = \left[X(t')\,P(t')\right] |x't' > = i\hbar |x' + \delta x', t' >$$

Cette relation est vérifiée à la limite où $\delta x'$ tend vers zéro.

On a donc $\left[X(t'), P(t')\right] \mid x't' > = i\hbar \mid x't' >$.

Les vecteurs $| x't' >$ à t' fixé constituent un ensemble complet.

On en déduit donc :

$$(26) \qquad \left[X(t\ ), P(t)\right] = i\hbar \qquad (\forall t)$$

et dans le formalisme de Schrödinger :

$$(27) \qquad \left[\underline{X}, \underline{P}\right] = i\hbar$$

ce qui constitue la relation de commutation fondamentale des opérateurs position et impulsion .

β) Opérateur P dans la représentation x :

La relation conjuguée de (25) s'écrit :

$$(28) \quad \langle x + \delta x, t \mid = \langle x, t \mid + \frac{i\delta x}{\hbar} \langle x, t \mid P(t)$$

Nous cherchons à déterminer l'action de P(t) sur un état $\mid \psi \rangle$ défini par sa fonction d'onde $\langle x, t \mid \psi \rangle = \psi(x, t)$, c'est-à-dire qu'à partir de $\psi(x, t)$ nous cherchons la fonction d'onde $\Phi(x, t) = \langle x, t \mid P(t) \mid \psi \rangle$.
Multiplions (28) membre à membre par $\mid \psi \rangle$.
Il vient $\psi(x + \delta x, t) = \psi(x, t) + \frac{i\delta x}{\hbar} \Phi(x, t)$

Soit $\Phi(x, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\psi(x + \delta x, t) - \psi(x, t)}{\delta x}$

Cette relation n'est vérifiée qu'à la limite où $\delta x \to 0$. On a donc en fait :

$$(29) \quad \Phi(x, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t)$$

et en représentation x, l'opérateur P est donc $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$.

Le formalisme de Feynman permet ainsi de retrouver de façon simple les propriétés fondamentales de l'opérateur impulsion P en le rattachant au groupe des opérateurs de translation dans l'espace des états.

F. Opérateur hamiltonien H (t).

Reprenons maintenant la relation (23) en y faisant
$\delta x'' = \delta x' = \delta t'' = 0$; $\delta t' \neq 0$.

On obtient la relation

$$(30) \quad \langle x''t'' | x', t' + \delta t' \rangle - \langle x''t'' | x't' \rangle = \frac{i\delta t'}{\hbar} \langle x''t'' | \mathcal{H}(t') | x't' \rangle$$

La relation (30) étant vraie, quel que soit $\langle x''t'' \mid$, entraîne

$$\mid x', t' + \delta t' \rangle = \mid x't' \rangle + \frac{i\delta t'}{\hbar} \mathcal{H}(t') \mid x't' \rangle$$

Soit

(31) $$| x', t' + \delta t' > = \left[1 + \frac{i\delta t'}{\hbar} \mathcal{H}(t')\right] | x't' >$$

L'opérateur $\mathcal{H}(t')$ étant hermitique, $1 + \frac{i\delta x'}{\hbar} \mathcal{H}(t')$ est l'opérateur infinitésimal unitaire qui translate $| x' t' >$ dans le temps en $| x', t' + \delta t' >$.

Le hamiltonien $\mathcal{H}(t)$ est le générateur du groupe des translations dans le temps.

A partir de l'équation (31), nous pouvons retrouver l'équation de Schrödinger.

La relation conjuguée de (31) s'écrit :

$$< x, t + \delta t | = < x, t | - \frac{i\delta t}{\hbar} < x, t | \mathcal{H}(t).$$

En multipliant membre à membre par un état $| \psi >$, on obtient

$$\psi (x, t + \delta t) - \psi (x, t) = - \frac{i\delta t}{\hbar} < x, t | \mathcal{H}(t) | \psi >$$

où, à la limite où $\delta t \to 0$:

(32) $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi (x, t) = < x, t | \mathcal{H}(t) | \psi >$$

(32) n'est rien d'autre que l'équation de Schrödinger en représentation x.

En effet

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + V (X) = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V (x)$$

et (32) s'écrit :

(33) $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi (x, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi (x)}{\partial x^2} + V (x) \psi (x)$$

Nous retrouvons ainsi, de façon beaucoup plus élégante, l'équation de Schrödinger que nous avons déjà déduite directement des postulats de Feynman au chapitre II.

V - FONCTION DE GREEN. PROPAGATEURS

A. Introduction.

- Pour décrire l'évolution d'un système quantique au cours du temps, on peut adopter deux points de vue : celui de l'équation de Schrödinger :

$$(1) \qquad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi > = \mathcal{H} | \psi >$$

ou celui de l'équation intégrale

$$(2) \qquad \begin{cases} \psi (x_2, t_2) = \int dx_1 < x_2 \, t_2 \mid x_1 \, t_1 > \psi (x_1, t_1) \\ t_2 \geqslant t_1 \end{cases}$$

Toute la première partie de cette étude nous a montré l'équivalence entre ces deux points de vue.

- Rappelons que le second point de vue est beaucoup plus physique et qu'il traduit en quelque sorte un principe d'Huygens dans l'espace-temps. Il montre bien l'analogie existant entre les mécaniques classique et quantique . Enfin il est particulièrement bien adapté au cas des champs relativistes et au problème des perturbations.

- Mathématiquement, cependant, le calcul direct de $< x_2 t_2 | x_1 t_1 >$ à partir du postulat de Feynman est assez compliqué. Sur l'exemple de la particule libre, nous avons constaté que le calcul de cette amplitude de probabilité est plus simple à partir de l'équation de Schrödinger (1).

Nous sommes donc amenés à adopter le compromis suivant :

a) Nous décrirons l'évolution du système dans le temps par l'équation intégrale (2).

b) Nous calculerons $< x_2 t_2 | x_1 t_1 >$ à partir de l'équation aux dérivées partielles (1).

- Le problème b) n'est autre que celui du calcul des fonctions de Green de l'équation de Schrödinger. Ce problème est extrêmement général en physique et on le retrouve dès qu'on traite une équation aux dérivées partielles avec des conditions aux limites : c'est le cas de l'équation de Poisson, des équations de Maxwell, de l'équation de la diffusion, des équations de Schrödinger, Klein-Gordon et Dirac, etc.

Etant donnée son importance, il est intéressant d'étudier ce problème de façon systématique et de dégager ainsi les diverses méthodes possibles de calcul de l'amplitude de probabilité $< x_2 t_2 | x_1 t_1 >$.

B. Définition des fonctions de Green.

Nous allons nous placer dans un espace-temps à quatre dimensions et adopter la notation $< \vec{r}_2 t_2 | \vec{r}_1 t_1 >$ au lieu de $< x_2 t_2 | x_1 t_1 >$.
D'autre part, on posera souvent

$$< \vec{r}_2 t_2 | \vec{r}_1 t_1 > = K (\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1) = K (2, 1)$$

1°) Calcul de K (2, 1) à partir des états propres de $\mathcal{H}$ (supposé indépendant du temps) :

Soit $\mathcal{H}$ le hamiltonien indépendant du temps, de valeurs propres E_n et de vecteurs propres $| u_n >$: on a les relations

$$\mathcal{H} | u_n > = E_n | u_n >$$

$$< u_n | u_{n'} > = \delta nn'$$

$$\sum_n | u_n > < u_n | = 1$$

Plaçons-nous dans la représentation $\vec{r}$ et posons $< \vec{r} | u_n > = u_n (\vec{r})$.
La relation de fermeture conduit à :

$$\sum_n < \vec{r} | u_n > < u_n | \vec{r}' > = \sum_n u_n (\vec{r}) \, u_n^* (\vec{r}') = \delta (\vec{r} - \vec{r}')$$

Décomposons la fonction d'onde $| \psi (t) >$ sur les états $| u_n >$:

(3) $$| \psi (t) > = \sum_n | u_n > < u_n | \psi (t) >$$
$$= \sum_n | u_n > c_n (t)$$

(4) avec $c_n (t) = < u_n | \psi (t) >$

$c_n (t)$ vérifie l'équation

$$i\hbar \dot{c}_n = E_n c_n$$

soit

(5) $$c_n (t) = c_n e^{- i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

On déduit de (3) et de (5) :

$$\psi (\vec{r}_1,t_1) = < \vec{r}_1 | \psi (t_1) > = \sum_n u_n (\vec{r}_1) c_n e^{- i \frac{E_n t_1}{\hbar}}$$

et de (4) et (5) :

(6) $$c_n = \int u_n^* (\vec{r}_1) e^{i \frac{E_n t_1}{\hbar}} \psi (\vec{r}_1,t_1) d^3 \vec{r}_1$$

D'autre part

$$\psi (\vec{r}_2,t_2) = \sum_n c_n u_n (\vec{r}_2) e^{-i \frac{E_n t_2}{\hbar}}$$

et compte tenu de (6) :

$$\psi (\vec{r}_2,t_2) = \int \sum_n u_n(\vec{r}_2) u_n^*(\vec{r}_1) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} (t_2-t_1)} \psi (\vec{r}_1,t_1) d^3 \vec{r}_1$$

On a donc

(7) $$K (2, 1) = \sum_n u_n(\vec{r}_2) u_n^*(\vec{r}_1) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} (t_2-t_1)}$$

Nous avons ainsi défini K (2, 1) en fonction des vecteurs propres et des valeurs propres du hamiltonien $\mathcal{H}$. K (2, 1) est donc une quantité extrêmement riche en information, puisque sa connaissance exige la diagonalisation complète du hamiltonien $\mathcal{H}$.

Si on fait dans (7) $t_2 = t_1 = t$, on trouve

$$K(\vec{r}_2,t;\vec{r}_1,t) = \sum_n u_n(\vec{r}_2)\, u_n^*(\vec{r}_1) = \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$$

Nous avons déjà établi ce résultat au chapitre II sur la quantité $\langle x_2\ t_2 | x_1\ t_1 \rangle$. On voit ainsi que K (2, 1) est une <u>distribution</u> et non une fonction.

Notons que l'expression (7) de K (2, 1) ne fait pas d'hypothèse sur l'ordre des temps t_1 et t_2. Cependant, comme l'état du système à l'instant t_2 ne peut dépendre que de son état à des instants antérieurs, on complètera la définition de K (2, 1) par la condition K (2, 1) = 0 si $t_2 < t_1$. Finalement

$$(8)\quad K(\vec{r}_2\ t_2,\ \vec{r}_1\ t_1) = \sum_n u_n(\vec{r}_2)\, u_n^*(\vec{r}_1)\, e^{-iE_n \frac{(t_2-t_1)}{\hbar}}\ \theta(t_2 - t_1)$$

$\theta(t_2 - t_1)$ étant la fonction échelon unité définie par

$$\begin{cases} \theta(t_2 - t_1) = 1 \text{ si } t_2 \geq t_1 \\ \theta(t_2 - t_1) = 0 \text{ si } t_2 < t_1 \end{cases}$$

2°) <u>Equation satisfaite par K (2, 1)</u> :

Par définition, nous avons

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\vec{r}_2) \right] u_n(\vec{r}_2)\, e^{-i \frac{E_n t_2}{\hbar}} = 0$$

D'autre part

$$\frac{d}{dt_2}\ \theta(t_2 - t_1) = \delta(t_2 - t_1)$$

Il en résulte

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\vec{r}_2)\right] K(\vec{r}_2\, t_2, \vec{r}_1\, t_1)$$

$$= i\hbar \sum_n u_n(\vec{r}_2)\, u_n^*(\vec{r}_1)\, e^{-iE_n\left(\frac{t_2-t_1}{\hbar}\right)}\, \delta(t_2-t_1)$$

$$= i\hbar \sum_n u_n(\vec{r}_2)\, u_n^*(\vec{r}_1)\, \delta(t_2-t_1)$$

$$= i\hbar\, \delta(\vec{r}_2-\vec{r}_1)\, \delta(t_2-t_1) = i\hbar\, \delta(2,1)$$

En conclusion, K (2, 1) est définie par les relations :

$$\text{(9-a)} \quad \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\vec{r}_2)\right] K(2,1) = i\hbar\, \delta(2,1)$$

$$\text{(9-b)} \quad K = 0 \quad \text{si } t_2 < t_1$$

Les équations (9-a) et (9-b) définissent la fonction de Green retardée K (2, 1) de l'équation de Schrödinger (avec un hamiltonien indépendant du temps).

Remarques :

- L'équation (9-b) est indispensable à la définition complète de K. En effet (9-a) définit K à l'addition près de n'importe quelle solution de l'équation homogène $\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\vec{r}_2)\right] K(2,1) = 0$.

(9-b) constitue une condition aux limites qui achève de définir K.

- Il résulte clairement des équations (9) que K (2, 1) est une distribution.

3°) Cas général (où $\mathcal{H}$ dépend du temps) :

Définition : On appelle fonction de Green retardée de l'équation de Schrödinger $\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(r, t)\right] \psi = 0$, la distribution K (2, 1) définie par les conditions :

$$\text{(10-a)} \quad \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(\vec{r}_2, t_2)\right] K(2,1) = i\hbar\, \delta(2,1)$$

$$\text{(10-b)} \quad K = 0 \quad \text{si } t_2 < t_1$$

Les équations (10-a) et (10-b) sont une simple généralisation au cas d'un hamiltonien dépendant du temps des équations (9-a) et (9-b).

Montrons que la solution K (2, 1) de ce système satisfait à la propriété fondamentale (2) :

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}_2, t_2) = \int d^3\vec{r}_1\, K(2,1)\, \psi(\vec{r}_1, t_1) \\ (t_2 \geq t_1) \end{cases}$$

Multiplions pour cela membre à membre (10-a) par $\psi(\vec{r}_1, t_1)$ et intégrons sur $\vec{r}_1$.

Il vient :

$$(11)\quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} \int K(2,1)\, \psi(\vec{r}_1, t_1)\, d^3\vec{r}_1 - H(\vec{r}_2, t_2) \int K(2,1)\, \psi(\vec{r}_1, t_1)\, d^3\vec{r}_1 = i\hbar\, \delta(t_2 - t_1)\, \psi(\vec{r}_2, t_1)$$

Si $t_2 > t_1$, $i\hbar\, \delta(t_2 - t_1)\, \psi(\vec{r}_2, t_1) = 0$ et

$\int K(2,1)\, \psi(\vec{r}_1 t_1)\, d^3\vec{r}_1$ satisfait bien à l'équation de Schrödinger.

Intégrons maintenant (11) sur la variable t_2 entre $t_1 - \varepsilon$ et $t_1 + \varepsilon$:

On a

$$(12)\quad i\hbar \int_{t_1-\varepsilon}^{t_1+\varepsilon} dt_2 \frac{\partial}{\partial t_2} \int K(\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1)\psi(\vec{r}_1 t_1)\, d^3\vec{r}_1 - \int_{t_1-\varepsilon}^{t_1+\varepsilon} dt_2 \mathcal{H}(\vec{r}_2, t_2) \int K(\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1)\, \psi(\vec{r}_1 t_1)\, d^3\vec{r}_1 = i\hbar \int_{t_1-\varepsilon}^{t_1+\varepsilon} dt_2\, \delta(t_2 - t_1)\, \psi(\vec{r}_2, t_1)$$

Lorsque $\varepsilon \to 0$, la deuxième intégrale du premier membre, qui est l'intégrale d'une quantité bornée, tend vers zéro.

La première intégrale est égale à

$$i\hbar \left[\int K(\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1)\, \psi(\vec{r}_1 t_1)\, d^3\vec{r}_1 \right]_{t_1-\varepsilon}^{t_1+\varepsilon}$$

D'après (10-b) K est nul pour $t_1 - \varepsilon$.

Finalement la première intégrale se réduit à

$$i\hbar \lim_{\varepsilon \to 0} \int K(\vec{r}_2\, t_1+\varepsilon\, ,\, \vec{r}_1\, t_1)\, \psi(\vec{r}_1\, t_1)\, d^3\vec{r}_1$$

Quant au second membre, il est égal à $i\hbar\, \psi(\vec{r}_2, t_1)$.

Lorsque $t_2 \to t_1$, on a donc

$$\int K(\vec{r}_2\, t_2, \vec{r}_1\, t_1)\, \psi(\vec{r}_1\, t_1)\, d^3\vec{r}_1 \to \psi(\vec{r}_2, t_1)$$

En conclusion : La fonction de Green retardée $K(2, 1)$ est telle que $\int K(2, 1)\, \psi(\vec{r}_1, t_1)\, d^3\vec{r}_1$ représente la solution de l'équation de Schrödinger égale à $\psi(\vec{r}_2, t_1)$ à l'instant t_1.

Nous avons ainsi rattaché de façon rigoureuse le problème de l'évolution du système aux instants $t_2 \geqslant t_1$ à la recherche de la fonction de Green retardée de l'équation de Schrödinger.

Nous allons voir que la fonction de Green est également très utile pour la résolution d'un grand nombre de problèmes en physique.

C. Utilité des Fonctions de Green.

Les fonctions de Green interviennent essentiellement dans la recherche des solutions d'une équation aux dérivées partielles satisfaisant à certaines conditions aux limites. Nous pouvons envisager plusieurs types de problèmes :

1°) Soit $D(x_1, x_2, \ldots x_n)$ un opérateur différentiel linéaire (que nous noterons symboliquement $D_{\vec{x}}$).

Soit à chercher les solutions $\phi(\vec{x}) = \phi(x_1, x_2, \ldots x_n)$ de l'équation $D_{\vec{x}}\, \phi(\vec{x}) = \rho(\vec{x})$, satisfaisant à des conditions aux limites linéaires (ex. : annulation de ϕ sur certaines surfaces).
$\rho(\vec{x})$ est une fonction donnée, appelée fonction source.

De telles équations sont extrêmement fréquentes :

Exemples : Equation de Poisson $\Delta V = - \frac{\rho}{\varepsilon_o}$

Propagation du potentiel vecteur

$$(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}) \vec{A} = - \mu_o \vec{j}$$

On appelle alors fonction de Green du problème la distribution $K (x_1 , y_1, x_2 , y_2, \ldots x_n , y_n)$ qui vérifie

a) l'équation

$$D_{\vec{x}} K (\vec{x} , \vec{y}) = \delta (\vec{x} - \vec{y})$$

b) les conditions aux limites imposées.

Ecrivons alors $\rho (\vec{x}) = \int \rho (\vec{y}) \delta (\vec{x} - \vec{y}) d\vec{y}$.

D'après la linéarité de l'équation et des conditions aux limites, la solution $\phi (\vec{x})$ cherchée est alors

$$\phi (\vec{x}) = \int \rho (\vec{y}) K (\vec{x} , \vec{y}) d\vec{y}$$

Exemple : Equation de Poisson $\Delta V = - \frac{1}{\varepsilon_o} \rho (x, y, z)$

avec la condition $V = 0$ à l'infini

On sait que la solution de $\Delta K = \delta (r - r')$ est $K = - \frac{1}{4\pi \mid \vec{r} - \vec{r}' \mid}$

On a donc le résultat classique :

$$V (\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \int \frac{\rho (\vec{r}')}{\mid \vec{r} - \vec{r}' \mid} d^3\vec{r}'$$

2°) Autres types de problèmes :

- Problème des fonctions propres et valeurs propres d'une équation aux dérivées partielles satisfaisant à des conditions aux limites données :

Exemple :-Problème de la diffusion : recherche des états stationnaires de collision de l'équation de Schrödinger ayant un certain comportement asymptotique. La méthode des fonctions de Green conduit alors à l'équation intégrale de la diffusion, ou équation de Lippmann-Schwinger.

- Problème de deux équations aux dérivées partielles voisines : On montre alors que les fonctions de Green des deux équations sont reliées par une équation intégrale. La résolution de cette équation par itération et la représentation diagrammatique de la solution sont très commodes (problèmes de perturbation, de collision, etc...).

Nous étudierons ces différents problèmes par la suite.

D. Calcul pratique des fonctions de Green.

Lorsque l'équation aux dérivées partielles est une équation à coefficients constants, la méthode de choix consiste à passer par la transformée de Fourier.

Nous allons l'illustrer sur deux exemples :

1°) Equation de Schrödinger d'une particule libre :

Nous avons déjà obtenu la quantité $< x_2 t_2 | x_1 t_1 > = K(2, 1)$ dans le cas d'une particule libre de deux façons différentes : directement à partir du postulat de Feynman d'une part, à partir de l'opérateur d'évolution $U(t, t_o)$ de l'équation de Schrödinger d'autre part (cf chapitre II, § B, page 15-19). Nous allons déterminer ici $K(2, 1)$ en tant que fonction de Green de la particule libre, ce qui nous donnera un troisième procédé de calcul.

$K(2, 1)$ satisfait aux équations (10-a) et (10-b) qui, transcrites au hamiltonien de la particule libre, s'écrivent :

$$\text{(13-a)} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} K(\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 K(\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1) = i\hbar \, \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \, \delta(t_2 - t_1)$$

$$\text{(13-b)} \quad K(\vec{r}_2 t_2, \vec{r}_1 t_1) = 0 \qquad \text{si } t_2 < t_1$$

Il est évident, en raison de l'invariance du problème par translation, que K n'est une fonction que de $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ et $t_2 - t_1$ que nous notons $K(\vec{r}_2 - \vec{r}_1, t_2 - t_1)$. Faisons l'hypothèse que $K(\vec{r}_2-\vec{r}_1, t_2-t_1)$ a une transformée de Fourier $G(\vec{k}, \omega)$ définie par :

$$(14) \qquad K(\vec{r}_2-\vec{r}_1, t_2-t_1) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^4 \int \cdots \int G(\vec{k}, \omega)\, e^{i\left[\vec{k}(\vec{r}_2-\vec{r}_1) - \omega(t_2-t_1)\right]} d^3k d\omega$$

La transformée de Fourier de (13-a) nous conduit à :

$$(15) \qquad \left[\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right] G(\vec{k}, \omega) = i\hbar$$

On peut affirmer que si K (2, 1) a une transformée de Fourier, cette transformée de Fourier $G(\vec{k}, \omega)$ satisfait à l'équation (15).

On a ainsi remplacé l'équation aux dérivées partielles (13-a) par une équation algébrique pour laquelle l'inconnue est la distribution $G(\vec{k}, \omega)$.

Une solution particulière de l'équation (15) est

$$(16) \qquad G(\vec{k}, \omega) = i\hbar\, \mathcal{P}\left[\frac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}}\right]$$

Rappelons que $\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right)$ est la distribution définie par la relation :

$$\left\langle \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right), \phi(x) \right\rangle = \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\int_{-\infty}^{-\varepsilon} \frac{\phi(x)}{x}\, dx + \int_{+\varepsilon}^{+\infty} \frac{\phi(x)}{x}\, dx\right]$$

$\mathcal{P}$ s'appelle aussi "partie principale au sens de Cauchy".
Il est alors très facile de vérifier que (16) est bien une solution de l'équation (15). A cette solution particulière, il faut ajouter la solution générale de l'équation homogène $\left[\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right] G(\vec{k}, \omega) = 0$
qui est $i\hbar C\, \delta\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)$ où C est une constante arbitraire.

Finalement la solution générale de (15) est :

$$(17)\qquad G(\vec{k},\omega) = i\hbar\left[\mathcal{P}\,\frac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}} + C\,\delta\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)\right]$$

Il est facile de vérifier que cette distribution $G(\vec{k},\omega)$ admet une transformée de Fourier (c'est en effet une distribution "tempérée"). Cette transformée de Fourier, $K(\vec{r}_2-\vec{r}_1, t_2-t_1)$, vérifie alors l'équation (13-a) et admet elle-même une transformée de Fourier (qui est évidemment $G(\vec{k},\omega)$). Nous justifions donc ainsi a posteriori l'hypothèse de départ qui était l'existence d'une transformée de Fourier pour une solution de l'équation (13-a).

Mais n'oublions pas que cette solution ne sera la fonction de Green cherchée que si elle vérifie <u>également</u> la condition aux limites supplémentaire (13-b) que nous n'avons pas encore satisfaite.

Montrons que cette condition aux limites sur K se traduit par un choix particulier de la constante C qui intervient dans $G(\vec{k},\omega)$ (formule 17).

Envisageons a priori les deux valeurs de C, $C = \pm i\pi$.

Nous définissons alors, à partir de (17), deux distributions que nous notons

$$(18)\qquad G_{\pm}(\vec{k},\omega) = i\hbar\left[\mathcal{P}\,\frac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}} \mp i\pi\,\delta\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)\right]$$

ce qui nous conduit à envisager les deux distributions de x

$$\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\,\delta(x)$$

Or nous avons l'égalité

$$(19)\qquad \lim_{\varepsilon\to 0_+}\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon\to 0}\left[\frac{x \mp i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}\right] = \lim_{\varepsilon\to 0}\left[\frac{x}{x^2+\varepsilon^2} \mp i\pi\,\frac{1}{\pi}\,\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}\right]$$
$$= \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\,\delta(x)$$

(l'égalité (19) se démontre aisément en faisant agir les distributions des deux membres sur une même fonction $\phi(x)$).

(19) nous permet donc d'écrire (18) sous la forme

$$(20)\qquad G_{\pm}(\vec{k},\omega) = i\hbar \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm i\varepsilon}$$

Les deux distributions $G_{\pm}$ sont deux solutions particulières de l'équation (17). Nous allons voir que leurs transformées de Fourier $K_{(\pm)}(\vec{r}_2-\vec{r}_1,\ t_2-t_1)$, qui vérifient (13-a) satisfont respectivement aux conditions

$$(21\text{-a})\quad K_{(+)} = 0 \qquad \text{si } t_2 < t_1 \qquad \text{et}$$

$$(21\text{-b})\quad K_{(-)} = 0 \qquad \text{si } t_2 > t_1$$

$K_{(+)}$ constituera ainsi la <u>fonction de Green retardée</u> de la particule libre, ce qui résout le problème que nous nous étions posé. Quant à $K_{(-)}$, nous l'appellerons la <u>fonction de Green avancée</u> de la particule libre.

Pour démontrer les relations (21-a) et (21-b), il suffit d'exprimer $K_{(\pm)}$ à partir de (14)

$$(22)\qquad K_{(\pm)}(\vec{r}_2-\vec{r}_1,t_2-t_1) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^4 \lim_{\varepsilon \to 0_+} \iiint \overrightarrow{d^3k}\, e^{i\vec{k}(\vec{r}_2-\vec{r}_1)} \int d\omega \, \frac{i\hbar\, e^{-i\omega(t_2-t_1)}}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm i\varepsilon}$$

L'introduction de $\pm i\varepsilon$ dans le dénominateur de l'expression (20) de $G_{\pm}$ revient à déplacer les pôles de $\dfrac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$ dans le plan complexe hors de l'axe réel de façon à donner un sens à l'intégration sur ω dans le deuxième membre de (22).

<u>Par exemple pour G_+</u>, le pôle est repoussé dans le demi-plan inférieur (fig. a) et l'intégration sur l'axe réel devient possible.

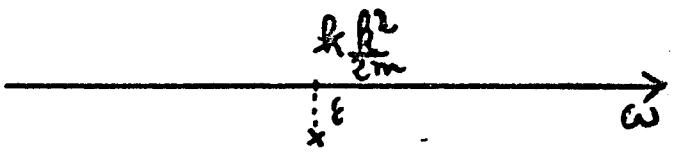


Fig a

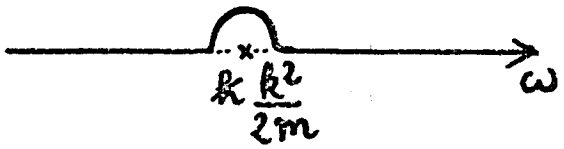


Fig b

On peut encore dire que sans déplacer le pôle, on l'a contourné par un demi-cercle de rayon infiniment petit ε dans le demi-plan supérieur (fig. b) (c'est en effet ainsi que l'on interprète l'intégration si on remplace dans (14) non pas la forme (20) mais la forme (18) de $G_{(+)}$).

De même pour G_-, on a les deux intégrations équivalentes schématisées par les fig. a' et b' :

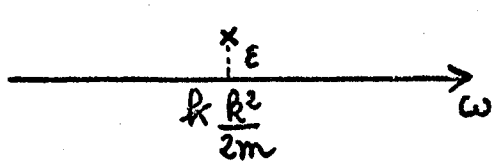


fig a'

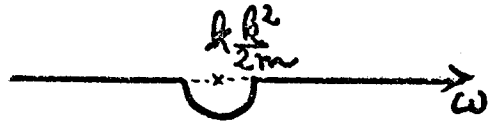


fig b'

Pour calculer l'intégrale en ω de (22), nous allons utiliser la méthode des résidus qui consiste à fermer le contour d'intégration de l'axe réel par un demi-cercle de rayon tendant vers l'infini et sur lequel l'intégrale à calculer tend vers zéro. Deux cas se présentent alors :

α) $t_2 - t_1 < 0$: Pour que $| e^{-i\omega (t_2-t_1)} |$ tende vers zéro, sur le grand cercle, la partie imaginaire de ω doit être positive et le demi-grand cercle doit se trouver dans le demi-plan supérieur. Alors G_+ n'a pas de pôles à l'intérieur du contour d'intégration et la méthode des résidus nous donne $K_{(+)} = 0$.

β) $t_2 - t_1 > 0$: il faut au contraire fermer le contour par un demi-cercle dans le demi-plan inférieur et on a alors $K_{(-)} = 0$.

Nous avons ainsi établi les relations annoncées (21-a) et (21-b) et K_+ est bien la fonction de Green retardée de la particule libre. Nous allons maintenant achever de la calculer.

Calcul de $K_{(+)}(2, 1)$:

Pour $t_2 > t_1$, nous avons vu qu'il faut fermer le contour d'intégration par un demi-grand cercle dans le demi-plan inférieur. Il est facile de s'assurer que l'intégrale sur ce demi-grand cercle tend vers zéro et on a :

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega\, e^{-i\omega(t_2-t_1)}}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + i\varepsilon} = -2i\pi \lim_{\varepsilon \to 0_+} \text{Résidu} \left[\frac{e^{-i\omega\,(t_2-t_1)}}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + i\varepsilon} \right]$$

$$= -\frac{2i\pi}{\hbar}\, e^{-i\,\frac{\hbar k^2}{2m}\,(t_2-t_1)}$$

La relation (22) devient alors :

$$(23) \qquad K_{(+)}(2,1) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint d^3k\, e^{i\vec{k}\,(\vec{r}_2-\vec{r}_1)}\, e^{-i\,\frac{\hbar k^2}{2m}\,(t_2-t_1)}$$

$$= \left[\frac{1}{2\pi} \int dk_x\, e^{ik_x(x_2-x_1)}\, e^{-i\,\frac{\hbar k_x^2}{2m}\,(t_2-t_1)} \right] \times \left(\begin{array}{c} \text{intégrales analogues} \\ \text{en y et z} \end{array} \right)$$

Faisons le changement de variable $p = \hbar k_x$. L'intégration sur k_x devient

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp\, e^{\frac{i}{\hbar}\left[p(x_2-x_1) - \frac{p^2}{2m}\,(t_2-t_1)\right]}$$

intégrale que nous avons déjà calculée au chapitre II, § B (p. 17) et qui représente précisément le propagateur $< x_2 t_2 | x_1 t_1 >$ à une dimension (formule (7) du chapitre II).

On trouve finalement, en tenant compte de la condition

$$K_{(+)} = 0 \text{ si } t_2 < t_1$$

$$K_{(+)}(\vec{r}_2-\vec{r}_1, t_2-t_1) = \theta\,(t_2-t_1)\, e^{-\frac{3i\pi}{4}} \left[\frac{m}{2\pi\hbar(t_2-t_1)}\right]^{3/2} \exp \frac{im}{2\hbar} \frac{(\vec{r}_2-\vec{r}_1)}{t_2-t_1} \tag{24}$$

La formule (24) n'est autre que l'extension au problème à trois dimensions de la formule (7) du chapitre II.

2°) Equation des potentiels

L'équation satisfaite en électromagnétisme par le potentiel scalaire V est

$$(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2})\, V = - \frac{\rho}{\varepsilon_o}$$

Cherchons la fonction de Green retardée de cette équation, c'est-à-dire la distribution $K_+ (2, 1)$ vérifiant les relations :

$$\left[\Delta_2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t_2^2}\right] K_+ (2, 1) = \delta (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)\, \delta (t_2 - t_1) \tag{25-a}$$

$$K_+ (2, 1) = 0 \quad \text{si} \quad t_2 < t_1 \tag{25-b}$$

Il est évident, en raison de l'invariance du problème par translation, que $K_+ (2, 1)$ n'est une fonction que de $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ et $t_2 - t_1$. Faisons, comme pour la fonction de Green de la particule libre, l'hypothèse que $K_+ (2, 1)$ a une transformée de Fourier $G_+ (\vec{k}, \omega)$ définie par la relation

$$K_+(2,1) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int\!\!\cdots\!\int G_+(\vec{k},\omega)\, e^{i\left[\vec{k}(\vec{r}_2-\vec{r}_1) - \omega(t_2-t_1)\right]}\, d^3\vec{k}\, d\omega \tag{26}$$

La transformée de Fourier de (25-a) nous conduit à :

$$\left[-k^2 + \frac{1}{c^2}\, \omega^2\right] G_+ (\vec{k}, \omega) = 1 \tag{27}$$

Nous avons ainsi, comme pour la particule libre, remplacé l'équation aux dérivées partielles (25-a) par une équation algébrique dont l'inconnue est la distribution $G_+(\vec{k}, \omega)$. Le problème est cependant plus compliqué, car la quantité $\frac{\omega^2}{c^2} - k^2$ possède deux zéros $\omega = \pm ck$.

Il est très facile de vérifier qu'une solution particulière de (27-a) est

$$G_+(\vec{k}, \omega) = \frac{c}{2k}\left\{\mathcal{P}\left[\frac{1}{\omega - ck}\right] - \mathcal{P}\left[\frac{1}{\omega + ck}\right]\right\}$$

A cette solution particulière, il faut ajouter la solution générale de l'équation homogène $\left[\frac{\omega^2}{c^2} - k^2\right] G(\vec{k}, \omega) = 0$, qui est

$$-\frac{c}{2k}\left[\lambda\,\delta(\omega - ck) - \lambda'\,\delta(\omega + ck)\right] \qquad (\lambda \text{ et } \lambda' \text{ nombres complexes quelconques})$$

Finalement, la solution générale de (27) est

$$G(\vec{k}, \omega) = \frac{c}{2k}\left\{\mathcal{P}\left[\frac{1}{\omega - ck}\right] - \lambda\,\delta(\omega - ck) - \mathcal{P}\left[\frac{1}{\omega + ck}\right] + \lambda'\,\delta(\omega + ck)\right\}$$

Elle dépend des deux constantes complexes λ et λ'. Comme pour la particule libre, envisageons a priori les quatre solutions correspondant à

$$\lambda = \alpha i\pi \qquad (\text{avec } \alpha \text{ et } \alpha' = \pm 1)$$
$$\lambda' = \alpha' i\pi$$

Elles peuvent s'écrire

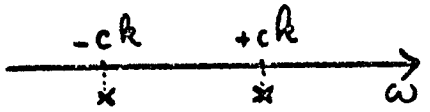
$$G(\vec{k}, \omega) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{c}{2k}\left[\frac{1}{\omega - ck + \alpha i\varepsilon} - \frac{1}{\omega + ck + \alpha' i\varepsilon}\right]$$

Nous avons ainsi obtenu quatre distributions $G(\vec{k}, \omega)$ pour lesquelles les pôles $\omega = \pm ck$ sont déplacés d'une quantité infiniment petite dans le plan complexe au-dessus ou au-dessous de l'axe réel. On peut encore dire que dans les intégrations où intervient $G(\vec{k}, \omega)$, il existe quatre façons de contourner par un demi-cercle de rayon infiniment petit ε les pôles $\omega = \pm ck$.

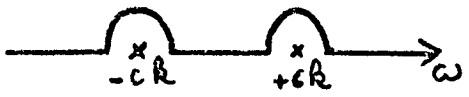
De façon précise,

à $\alpha = \alpha' = +1$, il correspond

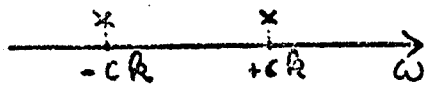
la configuration



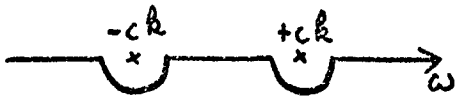
ou le contour d'intégration



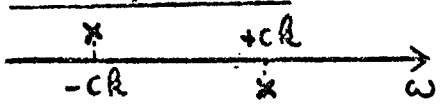
à $\alpha = \alpha' = -1$



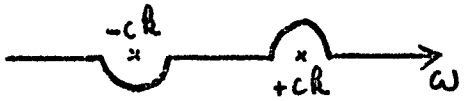
ou



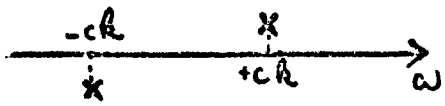
à $\alpha = 1$; $\alpha' = -1$



ou



à $\alpha = -1$; $\alpha = +1$



ou

Chacune de ces quatre distributions $G(\vec{k}, \omega)$ correspond à une fonction $K(2, 1)$ vérifiant des conditions aux limites particulières.

Pour calculer l'intégrale en ω de (26) par la méthode des résidus, dans le cas où $t_2 - t_1 < 0$, il faut fermer le contour d'intégration par un demi-cercle dans le demi-plan supérieur et c'est donc la première configuration $\alpha = \alpha' = 1$ qui convient pour donner un résultat nul.

La transformée de la fonction de Green cherchée est donc

$$G_+(\vec{k}, \omega) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \left\{ \frac{c}{2k} \left[\frac{1}{\omega + i\varepsilon - ck} - \frac{1}{\omega + i\varepsilon + ck} \right] \right\}$$

$$G_+(\vec{k}, \omega) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{\frac{(\omega + i\varepsilon)^2}{c^2} - k^2} \tag{28}$$

L'intégration (26) nous conduit alors à la fonction de Green retardée $K_+(2,1)$. On intègre sur ω par la méthode des résidus :

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega(t_2-t_1)}}{\frac{(\omega+i\varepsilon)^2}{c^2} - k^2} d\omega = -2i\pi\, \theta(t_2-t_1) \lim_{\varepsilon \to 0_+} \sum \text{Résidu} \left[\frac{e^{-i\omega(t_2-t_1)}}{\frac{(\omega+i\varepsilon)^2}{c^2} - k^2} \right]$$

$$= 2i\pi\, c\, \theta(t_2-t_1) \left[\frac{e^{ikc\,(t_2-t_1)} - e^{-ikc\,(t_2-t_1)}}{2k} \right]$$

(26) donne alors :

$$K_+(2,1) = \frac{ic}{(2\pi)^3} \iiint e^{i\vec{k}(\vec{r}_2-\vec{r}_1)} \frac{e^{ikc\,(t_2-t_1)} - e^{-ikc\,(t_2-t_1)}}{2k} \theta\,(t_2-t_1)\, \overrightarrow{d^3k}$$

En passant en coordonnées sphériques, l'axe Oz étant dirigé suivant $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$, $\int \overrightarrow{d^3k}$ devient $\int 2\pi k^2\, dk \sin\psi\, d\psi$

et $K_+(2,1) = \frac{ic\theta(t_2-t_1)}{(2\pi)^2} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{ik|\vec{r}_2-\vec{r}_1|\cos\psi} \left(\frac{e^{ikc(t_2-t_1)} - e^{-ikc(t_2-t_1)}}{2} \right) k\sin\psi \; dk\, d\psi$

Posons $t_2 - t_1 = \tau$, $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = r$ et effectuons l'intégration sur ψ : il vient :

$$K_+(2,1) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{c}{2r} \theta\,(\tau) \int_0^{\infty} (e^{ikr} - e^{-ikr})\,(e^{ikc\tau} - e^{-ikc\tau})\, dk$$

Soit

$$K_+(2,1) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{c}{2r} \theta(\tau) \int_0^{\infty} \left[e^{ik(r+c\tau)} + e^{-ik(r+c\tau)} - e^{ik(r-c\tau)} - e^{-ik(r-c\tau)} \right] dk$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{c}{2r} \theta(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{ik(r+c\tau)} - e^{ik(r-c\tau)} \right] dk$$

$$= \frac{c}{4\pi r} \theta\,(\tau) \left[\delta\,(r + c\tau) - \delta\,(r - c\tau) \right]$$

$r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ est positif. Le terme $\theta(\tau)$ permet donc de supprimer la distribution $\delta(r + c\tau)$ et finalement :

$$(29) \quad K_+(2,1) = -\frac{c}{4\pi r}\,\delta\left[r - c\tau\right]\,\theta(\tau) = -\frac{1}{4\pi r}\,\delta\left(\tau - \frac{r}{c}\right)\theta(\tau)$$

$$= -\frac{1}{4\pi\,|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}\,\delta\left[t_2-t_1 - \frac{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}{c}\right]\,\theta(t_2-t_1)$$

On en déduit immédiatement le potentiel au point $\vec{r}_2$, t_2 en présence d'une distribution de charges $\rho(\vec{r}_1, t_1)$:

$$(30) \quad V(\vec{r}_2,t_2) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\int \rho(\vec{r}_1,t_1)\,\frac{1}{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}\,\delta\left[t_2-t_1 - \frac{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}{c}\right]\,d^3\vec{r}_1\,dt_1$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\int \frac{\rho\left(\vec{r}_1,\, t_2 - \frac{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}{c}\right)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}\,d^3\vec{r}_1$$

(30)n'est autre que l'équation bien connue des "potentiels retardés" que l'on retrouve ainsi à partir de la fonction de Green du d'Alembertien.

Remarque :

La condition aux limites imposée à la fonction de Green $K_+(2, 1)$ fait jouer au temps un rôle privilégié. Dans la transformée de Fourier $G_+(\vec{k}, \omega)$, c'est ω qui est particularisé (cf relation (28)). On voit ainsi que cette condition ne satisfait pas à l'invariance relativiste. Nous verrons qu'en relativité, il faut imposer à la fonction de Green d'autres conditions, satisfaisant à l'invariance relativiste et qui correspondent à des contours d'intégration pour lesquels les pôles $\pm$ ck sont repoussés de part et d'autre de l'axe réel.

En conclusion : Nous avons montré que la technique de la transformation de Fourier nous permet de calculer les fonctions de Green des équations aux dérivées partielles à coefficients constants. Les conditions aux limites se traduisent simplement par un déplacement dans le plan complexe, dans un sens bien déterminé, des pôles de cette transformée de Fourier. Cette propriété nous permet de tenir compte de façon analytiquement simple du principe physique de causalité ($K = 0$ si $t_2 < t_1$).

Nous allons maintenant appliquer les techniques des fonctions de Green à la théorie des perturbations :

E. Développement en série de perturbations

Soit un système quantique dont l'évolution est décrite par un hamiltonien H_o. Supposons connue sa fonction de Green retardée K_o (2, 1). Elle vérifie les relations :

$$\text{(31-a)} \qquad \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H_o(2) \right] K_{o+}(2,1) = i\hbar\, \delta_4(2,1)$$

$$\text{(31-b)} \qquad K_{o+}(2,1) = 0 \quad \text{si} \quad t_2 < t_1$$

Appliquons maintenant une perturbation V (dépendante ou indépendante du temps). Le hamiltonien devient $H = H_o + V$. Cherchons à déterminer, à partir de K_{o+} et de V, la fonction de Green retardée du hamiltonien H, c'est-à-dire la distribution $K_+(2,1)$ vérifiant :

$$\text{(32-a)} \qquad \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H(2) \right] K_+(2,1) = i\hbar\, \delta_4(2,1)$$

$$\text{(32-b)} \qquad K_+(2,1) = 0 \quad \text{si} \quad t_2 < t_1$$

Pour cela, écrivons l'équation (32-a) sous la forme inhomogène :

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H_o(2) \right] K_+(2,1) = i\hbar\, \delta_4(2,1) + V(2)\, K(2,1)$$

et considérons formellement le second membre comme une source ρ (2).

Nous avons vu alors (§ C) que si $K'(2, 1)$ vérifie

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H_o(2)\right] K'(2, 1) = \delta_4(2, 1), \tag{33}$$

alors

$$K_+(2, 1) = \int \rho(3)\, K'(2, 3)\, d3 \tag{34}$$

Or, d'après (31-a), on voit que $K'(2, 1) = \dfrac{K_{o+}(2, 1)}{i\hbar}$.

(34) s'écrit alors

$$K_+(2,1) = \frac{1}{i\hbar} \int K_{o+}(2,3) \left[i\hbar\, \delta_4(3,1) + V(3)\, K_+(3,1)\right] d3$$

Soit :

$$K_+(2,1) = K_{o+}(2,1) + \frac{1}{i\hbar} \int K_{o+}(2,3)\, V(3)\, K_+(3,1)\, d3 \tag{35}$$

Il est facile de montrer que $K_+(2, 1)$, défini par l'équation (35), satisfait bien à l'équation (32-a). Nous montrons dans la suite qu'elle satisfait à la relation (32-b). Les deux fonctions de Green retardées du hamiltonien non perturbé et du hamiltonien perturbé sont donc reliées entre elles par l'équation intégrale (35).

Nous pouvons, dans le second membre de (35), remplacer $K_+(3, 1)$ par son expression intégrale et on obtient ainsi par itération le développement en série de Neumann-Liouville de la perturbation :

$$K_+(2, 1) = K_{o+}(2, 1) + \frac{1}{i\hbar} \int K_{o+}(2, 3)\, V(3)\, K_{o+}(3, 1)\, d3 + \left(\frac{i}{i\hbar}\right)^2 \int K_{o+}(2, 3)\, V(3)\, K_{o+}(3, 4)\, V(4)\, K_{o+}(4, 1)\, d3\, d4 + \ldots \tag{36}$$

Dans chaque terme de la série (36), la présence des fonctions de Green retardées K_{o+} fait que les temps sont automatiquement rangés par ordre croissant entre t_1 et t_2 : par exemple, le troisième terme est nul

à moins que l'on ait simultanément $t_2 \geq t_3$; $t_3 \geq t_4$; $t_4 \geq t_1$. Il est donc nul si $t_2 < t_1$. Il en est de même de tous les termes de ce développement. La solution de l'équation (35) est donc bien telle que $K_+ (2, 1) = 0$ si $t_2 < t_1$. C'est donc bien la fonction de Green retardée du système perturbé.

Remarques:

Dans le développement (36), les intégrations sur les variables 3, 4, etc. (c'est-à-dire sur $\vec{r}_3, t_3$; $\vec{r}_4, t_4$, etc.) sont libres et s'étendent à l'espace-temps tout entier. Les conditions aux limites sur les fonctions de Green sont implicitement contenues dans les intégrales et annulent toutes les contributions autres que $t_2 \geq \ldots \geq t_3 \geq t_1$. Le développement (36) correspond à une simplification notable de l'écriture par rapport au développement classique de la page 41 (formule (27)). Cette simplification est effective car nous avons vu qu'on peut tenir compte des conditions aux limites de façon mathématiquement simple.

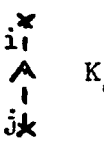
F. Représentation diagrammatique du développement de Neumann-Liouville

Nous allons définir une convention qui va nous permettre d'associer un diagramme à chaque terme du développement (36).

Conventions :

a) Les temps sont représentés en ordonnée, croissant de bas en haut, et en abscisse, on portera une "variable d'espace".

b) A chaque terme $K_{o_+} (i, j)$ sera associée une ligne pointillée joignant i et j



$K_{o_+} (i,j)$

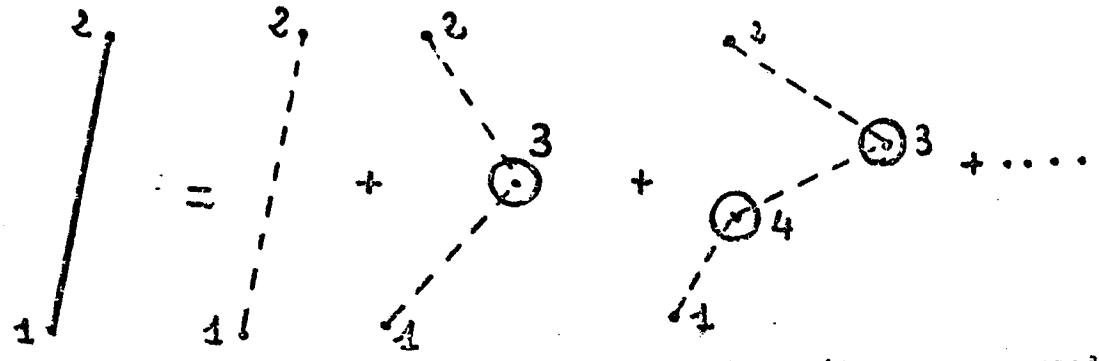
$K_+ (i,j)$

c) A chaque terme $K_+ (i, j)$ sera associée une ligne pleine joignant i et j.

d) A chaque terme V (i) un cercle autour du point i.

On associe ainsi à chaque intégrale du développement (36) un diagramme. Chaque diagramme est affecté d'un facteur de poids $(\frac{1}{i\hbar})^n$, où n représente le nombre de cercles du diagramme, et pour obtenir le terme du développement (36) associé, il faut intégrer librement sur les variables entourées d'un cercle. On obtient alors le développement diagrammatique :

(37)



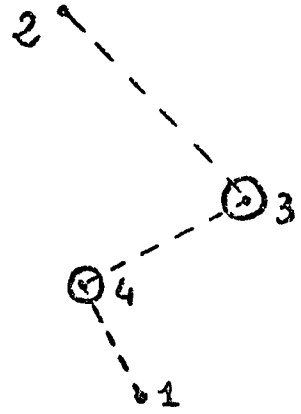
Il est évident qu'avec nos conventions, il y a correspondance biunivoque entre chaque terme du développement diagrammatique et chaque terme de la série (36).

Les diagrammes conduisent à une représentation physique simple de la perturbation : l'amplitude de probabilité pour que la particule en $\vec{r}_1$ à l'instant t_1 se trouve en $\vec{r}_2$ à l'instant t_2, en présence du potentiel perturbateur V, est la somme de plusieurs contributions :

- une correspondant aux chemins où elle ne subit aucune interaction avec V
- une correspondant aux chemins où elle subit une interaction avec V
- une correspondant aux chemins où elle subit deux interactions avec V

etc...

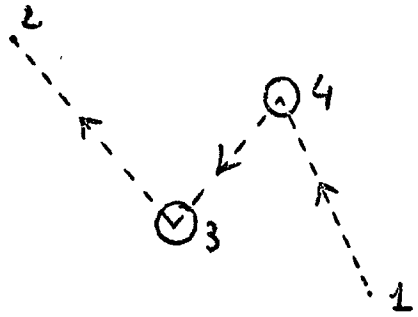
Prenons pour exemple le diagramme de diffusion double :



Ce diagramme représente une particule qui va librement (sous l'effet de H_o seul) de 1 à 4, qui est diffusée en 4 par V, qui va ensuite librement à 3 où elle est de nouveau diffusée par V pour aller ensuite librement jusqu'en 2. A ce chemin correspond une certaine amplitude de probabilité. Pour avoir la contribution des processus de diffusion double, il faut sommer sur toutes les positions des points intermédiaires 4 et 3. Pour avoir la contribution de tous les processus de diffusion, il faut ensuite sommer tous les diagrammes correspondant aux différents ordres de diffusion.
En résumé : Pour joindre 1 à 2, plusieurs chemins sont possibles. A chaque chemin est associée une amplitude de probabilité. Il faut sommer sur toutes ces amplitudes pour avoir l'amplitude de probabilité globale K (2, 1).
On retrouve ainsi l'idée de base de l'approche de Feynman de la mécanique quantique.

Remarques :

α) Les conditions aux limites sur K_{o_+} font que les diagrammes du type



que nous n'avons pas exclu a priori ont une contribution nulle.

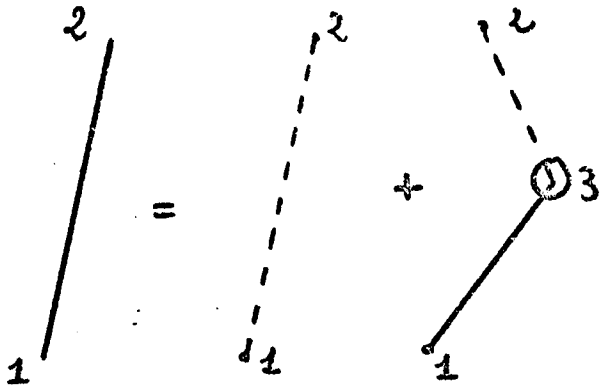
En mécanique quantique non relativiste, de tels diagrammes n'ont pas de signification physique. Ils correspondent en effet à un retour du chemin dans le passé ou encore à la présence de trois particules entre les instants t_3 et t_4.

En mécanique quantique relativiste, ils ont au contraire une signification, car il existe alors une possibilité de création et d'annihilation de particules (le nombre de particules n'est plus une constante du mouvement).

Par exemple, dans le cas où la particule est un électron, nous verrons que le diagramme représente un électron partant de 1 à l'instant t_1, voyant apparaître une paire électron-positron sous l'effet du potentiel V à l'instant t_3, annihilé par le positron de la paire à l'instant t_4 tandis que l'électron de la paire arrive en 2 à l'instant t_2. Le positron s'interprète alors naturellement comme un électron d'énergie négative se propageant dans le sens inverse du temps (théorie de Feynman du positron).

β) Avec les conventions adoptées, l'équation intégrale (35) peut se représenter par le diagramme :

(38)



Ce diagramme (38) peut s'interpréter aussi comme le résultat obtenu en sommant toutes les parties de diagramme comprises entre 1 et 3 dans le développement diagrammatique (37) (la particule va de 1 à 3 en régime "forcé" sous l'effet de $H_o + V$, puis librement (sous l'effet de H_o) de 3 en 2). Nous définissons ainsi sur les diagrammes une opération très importante, la ressommation.

G. Opérateur fonction de Green. Propagateur

1°) Cas général :

Nous nous sommes jusqu'à présent placés dans la représentation $\vec{r}$ dans laquelle la fonction de Green retardée s'écrit :

$$K_+(2, 1) = \theta\,(t_2-t_1) < \vec{r}_2\ t_2\ |\vec{r}_1\ t_1 > = \theta\,(t_2-t_1) < \vec{r}_2|U(t_2,t_1)|\vec{r}_1>$$

$K_+(2, 1)$ est donc un élément de matrice de l'opérateur $\theta\,(t_2-t_1)\ U\,(t_2,t_1)$.

Ceci nous conduit à nous affranchir de la représentation $\vec{r}$ en définissant l'opérateur fonction de Green retardé par la relation

(39) $$\boxed{\mathcal{K}_+ (t_2, t_1) = U (t_2, t_1)\ \theta (t_2 - t_1)}$$

L'opérateur d'évolution $U (t_2, t_1)$ satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt_2} U (t_2, t_1) - H (t_2)\ U (t_2, t_1) = 0$$

On en déduit aisément que l'opérateur $\mathcal{K}_+ (t_2, t_1)$ est <u>défini</u> par les <u>deux relations</u> :

(40-a) $$\left[i\hbar \frac{d}{dt_2} - H (t_2) \right] \mathcal{K}_+ (t_2, t_1) = i\hbar\, \delta (t_2 - t_1)$$

(40-b) $$\mathcal{K}_+ (t_2, t_1) = 0 \quad \text{si} \quad t_2 < t_1$$

Les relations (40-a) et (40-b) sont en effet équivalentes à (39). Elles sont l'équivalent pour les opérateurs fonction de Green des relations (10-a) et (10-b) de définition des fonctions de Green. De même que pour les fonctions de Green, la condition (40-b) est indispensable à la définition complète de $\mathcal{K}_+$. Notons cependant qu'à la différence de (10-a) et (10-b), la distribution δ de (40-a) est à une dimension : seul le temps reste une variable.

<u>Définition</u> : On appelle <u>propagateur</u> $\mathcal{G}_+ (\omega)$ l'opérateur transformée de Fourier de $\mathcal{K}_+$ par rapport à la variable t_2 : $\mathcal{G}_+ (\omega)$ est défini par la relation :

$$\mathcal{K}_+ (t_2, t_1) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t_2}\ \mathcal{G}_+ (\omega, t_1)\, d\omega$$

Il est facile de montrer que tous les résultats établis au § E sur le développement en série de perturbation s'adapte sans changement aux opérateurs fonction de Green. Notamment les équations (35) et (36) deviennent :

$$(42)\qquad \mathcal{K}_+(t_2,t_1) = \mathcal{K}_{o+}(t_2,t_1) + \frac{1}{i\hbar}\int \mathcal{K}_{o+}(t_2,t_3)\, V(t_3)\, \mathcal{K}_+(t_3,t_2)\, dt_3$$

$$(43)\qquad \mathcal{K}_+(t_2,t_1) = \mathcal{K}_{o+}(t_2,t_1) + \frac{1}{i\hbar}\int \mathcal{K}_{o+}(t_2,t_3)\, V(t_3)\, \mathcal{K}_{o+}(t_3,t_1)\, dt_3$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int \mathcal{K}_{o+}(t_2,t_3)\, V(t_3)\, \mathcal{K}_{o+}(t_3,t_4)\, V(t_4)\, \mathcal{K}_{o+}(t_4,t_1)\, dt_3\, dt_4$$

$$+ \ldots$$

Le développement (43), compte tenu de (39) redonne immédiatement la formule classique (27) de la page 41.

2°) Cas où le hamiltonien H ne dépend pas du temps :

Un cas particulier très important et très fréquent est celui où H est indépendant du temps.

On connaît alors $U(t_2, t_1)$:

$$U(t_2, t_1) = e^{-\frac{iH(t_2-t_1)}{\hbar}}$$

L'opérateur fonction de Green ne dépend plus alors que de la différence $t_2 - t_1$ (il y a invariance par translation dans le temps) et (39) devient :

$$(44)\qquad \mathcal{K}_+(t_2,t_1) = \mathcal{K}_+(t_2-t_1) = e^{-\frac{iH(t_2-t_1)}{\hbar}}\,\theta(t_2 - t_1)$$

$$= e^{-\frac{iH\tau}{\hbar}}\,\theta(\tau)$$

en posant $\tau = t_2 - t_1$.

Posons $\omega = E/\hbar$; le propagateur $\mathcal{G}_+(\omega)$ devient $\mathcal{G}_+(E)$ et il est défini par :

$$(45)\qquad \mathcal{K}_+(\tau) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iE\tau}{\hbar}}\, \mathcal{G}_+(E)\, dE$$

ou encore

$$\mathcal{G}_+(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{iE\tau}{\hbar}} \mathcal{K}_+(\tau)\, d\tau$$

soit :

$$\mathcal{G}_+(E) = \int_0^{+\infty} e^{\frac{i(E-H)\tau}{\hbar}}\, d\tau \qquad (46)$$

La relation (46) définit $\mathcal{G}_+(E)$ comme une intégrale d'opérateur. Dans une représentation déterminée $\mathcal{G}_+(E)$ définit une distribution (par exemple la fonction de Green en représentation $\vec{r}$) qui est du type

$$\int_0^{\infty} e^{ikx}\, dk$$

Une telle quantité n'a pas de sens en tant que <u>fonction</u>. En tant que distribution, on peut la considérer comme

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_0^{\infty} e^{ikx}\, e^{-\varepsilon k}\, dk = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_0^{\infty} e^{ik\,(x + i\varepsilon)}\, dk,$$

ce qui revient à introduire dans l'intégrale un facteur de convergence aussi faible qu'on veut, qui donne un sens à l'intégrale, mais qui ne modifie pas l'action de la distribution sur une fonction à support borné (ou suffisamment décroissante à l'infini).

Or $$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_0^{\infty} e^{ik\,(x + i\varepsilon)}\, dk = i \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{x + i\varepsilon}$$

L'équation (46) conduit donc à la relation

$$\mathcal{G}_+(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{i\hbar}{E - H + i\varepsilon} \qquad (47)$$

L'opérateur H ayant ses valeurs propres réelles, E - H n'a pas d'inverse lorsque E est égal à l'une de ces valeurs propres. La formule (47) nous montre donc que de façon analogue à la méthode employée plus haut, le

propagateur s'obtient en déplaçant d'une façon infiniment petite les valeurs propres du hamiltonien H dans le plan complexe. z étant la variable complexe, nous appelons résolvante l'opérateur

$$G(z) = \frac{1}{z - H}$$

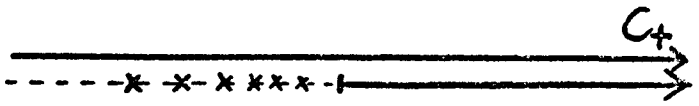
(47) s'écrit alors $\mathcal{G}_+(E) = i\hbar \lim_{\varepsilon \to 0_+} G(E + i\varepsilon)$

(45) devient :

$$(48) \qquad \mathcal{K}_+(\tau) = \frac{i}{2\pi} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int e^{-\frac{iE\tau}{\hbar}} G(E + i\varepsilon)\, dE$$

$$= \frac{i}{2\pi} \int_{C_+} e^{-\frac{iz\tau}{\hbar}} \frac{1}{z - H}\, dz$$

C_+ représentant la droite parallèle à l'axe réel déplacée d'une quantité infiniment petite dans le demi-plan supérieur :



On peut définir de même l'opérateur fonction de Green retardé $\mathcal{K}_-(\tau)$ par l'équation (40-a) et la relation :

$$\mathcal{K}_-(\tau) = 0 \quad \text{si} \quad \tau > 0$$

On montre alors aisément

$$(49) \qquad \mathcal{K}_-(\tau) = -U(\tau)\,\theta(-\tau)$$

Le propagateur retardé est alors

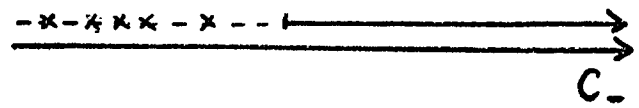
$$\mathcal{G}_- (E) = - \int_{-\infty}^{0} e^{\frac{i\,(E-H)\tau}{\hbar}}\, d\tau$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{i\hbar}{E - H - i\varepsilon}$$

et :

$$\mathcal{K}_- (\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{C_-} e^{-\frac{iz\tau}{\hbar}}\, \frac{1}{z - H}\, dz \tag{50}$$

C_- représentant la droite parallèle à l'axe réel déplacée d'une quantité infiniment petite dans le demi-plan inférieur :



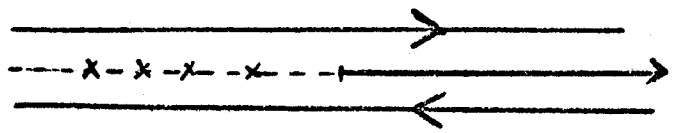
De (39) et (49) on déduit

$$U (\tau) = K_+ (\tau) - K_- (\tau)$$

et de (48) et (50) :

$$U (\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{C} e^{-\frac{iz\tau}{\hbar}}\, \frac{1}{z - H}\, dz \tag{51}$$

avec $C = C_+ - C_-$:



Reprenons enfin la formule (42) qui s'écrit, dans le cas d'un hamiltonien H_o et d'une perturbation V indépendants du temps :

$$(52) \qquad \mathcal{K}_+(t_2-t_1) = \mathcal{K}_{o+}(t_2-t_1) + \frac{1}{i\hbar} \int \mathcal{K}_{o+}(t_2-t_3)\, V\, \mathcal{K}_+(t_3-t_1)\, dt_3$$

L'intégrale de (52) est un produit de convolution qui devient un produit ordinaire par transformation de Fourier :

$$(53) \qquad \mathcal{G}_+(E) = \mathcal{G}_{o+}(E) + \mathcal{G}_{o+}(E)\, V\, \mathcal{G}_+(E)$$

(53), compte tenu de (47), s'écrit encore :

$$(54) \qquad \frac{1}{E - H + i\varepsilon} = \frac{1}{E - H_o + i\varepsilon} + \frac{1}{E - H_o + i\varepsilon}\, V\, \frac{1}{E - H + i\varepsilon}$$

La relation (54) apparaît ainsi comme une conséquence de (52). On peut également la démontrer beaucoup plus simplement à partir de la relation générale entre opérateurs :

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{B}(B - A)\frac{1}{A}$$

APPLICATION DES FONCTIONS DE GREEN A L'ETUDE DU SPECTRE DU HAMILTONIEN

Nous avons, dans les chapitre précédents, développé le formalisme de Feynman. Ceci nous a amené tout naturellement à l'étude de la fonction de Green de l'équation de Schrödinger et à celle de sa transformée de Fourier, le propagateur.

Nous avons ainsi fait connaissance avec certains objets mathématiques, d'une utilisation très courante en physique théorique moderne et qui se révèlent très importants pour l'étude d'un grand nombre de problèmes.

Nous allons, dans cette partie du cours, passer en revue un certain nombre de ces problèmes afin de nous familiariser un peu plus avec ces objets mathématiques; ces problèmes permettent par ailleurs d'introduire des notions très importantes qui nous serviront constamment par la suite.

Le thème général de notre étude sera la recherche des valeurs propres et des états propres d'un hamiltonien $\mathcal{H}$ constitué d'une partie $\mathcal{H}_0$, dont le spectre est supposé connu, et d'une perturbation V. Cela pourra être le cas d'un système libre placé dans un potentiel extérieur ou de deux systèmes couplés par une interaction. Nous nous attacherons, en outre, à donner une image physique des états propres de $\mathcal{H}$ en étudiant comment ils peuvent s'obtenir, dans une approche temporelle, à partir de ceux de $\mathcal{H}_0$.

Le spectre de $\mathcal{H}$ présentera en général deux parties : un spectre continu et un spectre discret. Cette division sera respectée dans le plan de cette étude qui sera le suivant :

.../...

1°) Etude des états stationnaires de collisions (états propres du spectre continu) :

Nous étudierons tout d'abord, de façon mathématique , les états propres du spectre continu (non normés) satisfaisant à certaines conditions aux limites. Ceci nous conduira à l'équation intégrale de la diffusion, ou équation de Lippmann-Schwinger.

Nous donnerons ensuite une image physique et temporelle de ces états, ce qui nous conduira à la matrice S et à la théorie des collisions. Nous terminerons par quelques méthodes d'approximation.

2°) Etude des états liés (états propres du spectre discret) :

Nous verrons l'utilité de la résolvante pour l'étude des états liés du hamiltonien $\mathcal{H}$, ce qui nous donnera une nouvelle théorie des perturbations stationnaires.

3°) Etude des états instables :

Nous aborderons enfin le problème des états instables qui, dans une certaine mesure, est intermédiaire entre celui des états liés et celui des états de collision. Nous donnerons, à partir de la résolvante une théorie de la durée de vie.

.../...

I - ETATS STATIONNAIRES DE COLLISION

A. Introduction.

1°) Description du système

- Le système que nous étudierons sera celui d'une particule dans un potentiel $V(\vec{r})$. Son hamiltonien s'écrira donc

$$H = T + V(\vec{r})$$

T représente le hamiltonien d'énergie cinétique égal à $P^2/2m$;
$V(\vec{r})$ un potentiel décroissant avec la distance plus vite que $\frac{1}{|\vec{r}|}$, non nécessairement central.

- Nous pouvons ramener au problème précédent, celui de deux particules A et B en interaction. Le hamiltonien s'écrit alors

$$H = \frac{P_A^2}{2m_A} + \frac{P_B^2}{2m_B} + V(A, B)$$

Le système présente l'invariance de translation et l'impulsion totale du mouvement est donc constante.

Nous pouvons séparer le mouvement du centre de masse, rectiligne et uniforme, du mouvement relatif dont le hamiltonien s'écrit

$$H = T + V$$

avec $T = \frac{P^2}{2m}$

en posant :

$$\begin{cases} m = \dfrac{m_A m_B}{m_A + m_B} & \text{(masse réduite)} \\ \vec{P} = \dfrac{m_B \vec{P}_A - m_A \vec{P}_B}{m_A + m_B} \\ \vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B \end{cases}$$

.../...

Les particules A et B peuvent de plus être douées de degrés de liberté interne (spin).

- On pourrait envisager le cas plus complexe où A et B sont eux-mêmes des états liés de plusieurs particules, par exemple des atomes. Le hamiltonien relatif s'écrirait alors

$$\mathcal{H} = T_{A,B} + h_A + h_B + V_{AB}$$

où T_{AB} représente l'énergie cinétique relative, h_A et h_B les énergies internes des atomes A et B, V_{AB} l'interaction.

Un tel cas pourrait conduire à des collisions inélastiques (où les atomes A et B voient leur énergie interne modifiée) ou à des collisions de réarrangement (où la composition de A et B peut être elle-même modifiée).

Nous n'étudierons pas ces cas plus complexes pour ne pas alourdir trop l'exposé. En fait, les méthodes que nous allons étudier s'appliquent parfaitement à ces problèmes.

Nous ne soulèverons pas non plus au début les difficultés liées à l'indiscernabilité des particules et nous considérerons les collisions entre deux particules différentes.

2°) Le spectre de T et de H

a) Spectre de T :

C'est un spectre continu de 0 à l'infini que l'on peut écrire $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$. A chaque valeur de E_i sont associés les états propres $| \Phi_{\vec{k}_i} >$ (avec $| \vec{k}_i | = k_i$) qui dans la représentation $\vec{r}$ s'écrivent

$$< \vec{r} \mid \Phi_{\vec{k}_i} > = (\frac{1}{2\pi})^{3/2} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (*)$$

.../...

(*) Nous omettrons parfois dans la suite le facteur de normalisation $(\frac{1}{2\pi})^{3/2}$.

Le système $| \Phi_{\vec{k}_i} >$, lorsqu'on a spécifié éventuellement les états de spin des deux particules μ_A et μ_B, constitue un système complet de fonctions propres. (De façon rigoureuse, il faudrait écrire $| \vec{k}_i, \mu_A, \mu_B >$. Pour simplifier, nous écrirons les états propres $| \Phi_{\vec{k}_i} >$ ou même $| \Phi_i >$, tant qu'il n'y aura pas d'ambiguité.).

Nous ne soulèverons pas ici les difficultés liées au spectre continu (les fonctions d'onde représentant $| \Phi_i >$ ne sont pas de carré sommable et seuls les paquets d'onde ont un sens physique).

b) Spectre de H :

Nous allons voir qu'à chaque état propre $| \Phi_i >$ de T, de valeur propre $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$, on peut associer au moins deux états propres $| \psi_i^{\pm} >$ du hamiltonien H, de même valeur propre E_i.

Le spectre de H comprend donc au moins une partie continue qui va de zéro à l'infini.

On sait d'autre part que si V est attractif, il y a en plus un spectre discret de valeurs négatives, les états correspondants étant les états liés : le spectre de H présente donc en général l'aspect suivant :

Notons que les $| \psi_i^{\pm} >$, qui constituent ce qu'on appellera les "états stationnaires de collision", ne forment donc certainement pas en général un système complet, car ils ne représentent pas la partie discrète du spectre.

.../...

3°) Plan suivi

- Nous allons tout d'abord, de façon purement mathématique, rechercher les états propres de H ayant un comportement asymptotique donné, que nous appellerons $| \psi_i^+ >$ et $| \psi_i^- >$ (états stationnaires de collision). Pour cela, nous utiliserons les fonctions de Green. Nous serons conduits à l'équation intégrale de la diffusion (§ B).

- Nous verrons ensuite à quoi correspondent physiquement les états mathématiques ainsi introduits. Nous verrons notamment que si on établit adiabatiquement la perturbation V et si on appelle U l'opérateur d'évolution correspondant à cet établissement adiabatique, alors

$$| \psi_i^+ > = \lim_{t_o \to -\infty} U(0, t_o) | \Phi_i >$$

$$| \psi_i^- > = \lim_{t_o \to +\infty} U(0, t_o) | \Phi_i >$$

ce qui justifiera les définitions d'onde entrante et d'onde sortante données à $| \psi_i^+ >$ et à $| \psi_i^- >$.

- Nous serons alors amenés à étudier la quantité $S = \lim_{\substack{t_2 \to -\infty \\ t_1 \to +\infty}} U(t_1, t_2)$ (matrice S).

- Nous verrons enfin l'utilité des états stationnaires de collision pour le calcul des sections efficaces de collision.

B. Approche mathématique.

1°) Problème mathématique

Les états propres du spectre continu de $\mathcal{H}$ sont donnés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

.../...

(1) $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r}) \qquad (E > 0)$

Posons $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} U(r)$$

(1) devient alors

(2) $\left| -\Delta + U(\vec{r}) \right| \psi(\vec{r}) = k^2 \psi(\vec{r})$

Nous cherchons les solutions de (2) $\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ qui lorsque $|\vec{r}|$ tend vers l'infini ont pour forme asymptotique

$$\Lambda_{\pm}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i\vec{r}} + f_{\pm}(\vec{k}_i, \theta, \phi)\,\frac{e^{\pm i k_i r}}{r}$$

(avec $k_i = |\vec{k}_i|$; $r = |\vec{r}|$).

ce qui signifie que l'on a, lorsque $|\vec{r}|$ tend vers l'infini :

(3) $\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}) - \Lambda_{\pm}(\vec{r}) = 0\left(\frac{1}{r}\right)$

Nous appellerons ces solutions ondes stationnaires de collisions entrantes et sortantes.

Le fait qu'il existe des solutions asymptotiques de cette forme pour un potentiel $U(\vec{r})$ quelconque n'est pas évident. Nous pouvons ici établir une condition nécessaire de son existence : il faut que $U(\vec{r})$ décroisse plus vite que $1/r$.

En effet, aussi bien $e^{i\vec{k}_i\vec{r}}$ que $\frac{e^{i k_i r}}{r}$ sont solutions de l'équation "non perturbée" $(\Delta + k_i^2)\, f = 0$.

.../...

Il en résulte que

$$\left[\Delta + k_i^2 - U(\vec{r})\right]\left[A_\pm(\vec{r}) - \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})\right] = \left[\Delta + k_i^2 - U(r)\right] A_\pm(\vec{r})$$

$$= -U(\vec{r})\, A_\pm(\vec{r}) + \frac{e^{\pm i k_i r}}{r}\, \Delta f_\pm(\vec{k}_i, \theta, \phi)$$

Or $\Delta f_\pm(\vec{k}_i, \theta, \phi)$ décroit en $1/r^2$ lorsque $r \to \infty$, quel que soit $f_\pm(\vec{k}_i, \theta, \phi)$ (d'après la forme du laplacien en coordonnées sphériques). On en déduit donc (à moins que $U(\vec{r})$ décroisse plus vite que $1/r^3$) que la partie principale de $\left[\Delta + k_i^2 - U(\vec{r})\right]\left[A_\pm(\vec{r}) - \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})\right]$ est $-U(\vec{r})\, e^{i \vec{k}_i \vec{r}}$.

Or, d'après la définition (3), la partie principale de $A(\vec{r}) - \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ est en $1/r^\alpha$ avec $\alpha > 1$. La partie principale de $\left[\Delta + k_i^2 - U(\vec{r})\right]\left[A_\pm(\vec{r}) - \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})\right]$ doit donc également être en $1/r^\alpha$ (à cause du terme en k_i^2, les termes en Δ et $U(\vec{r})$ conduisant à des ordres supérieurs).

Il est donc nécessaire que $U(\vec{r})$ décroisse en $1/r^\alpha$ avec $\alpha > 1$. Nous imposerons cette condition à $U(\vec{r})$ dans la suite de cette étude. (*)

Nous montrons par le même raisonnement que $\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})$, s'il existe, est solution de (2) avec $k = k_i$ et représente donc un état propre H d'énergie $(\hbar^2 k_i^2)/2m$.

2°) Fonction de Green de $\Delta + k_i^2$

Pour déterminer, si elles existent, les fonctions $\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})$, solutions de (2), admettant $A_\pm(\vec{r})$ pour forme asymptotique, la méthode de choix est celle des fonctions de Green.

.../...

(*) Nous excluons donc le cas du potentiel coulombien en $1/r$. On sait dans ce cas traiter le problème rigoureusement (cf. Messiah, "Mécanique Quantique, t. I, page 357).

Il suffit en effet d'écrire l'équation (2) formellement sous la forme inhomogène :

$$(\Delta + k_i^2)\ \psi\ (\vec{r}) = U\ (\vec{r})\ \psi\ (\vec{r}) \tag{4}$$

et de considérer $U\ (\vec{r})\ \psi\ (\vec{r})$ comme une "source".

Nous sommes donc amenés à chercher la fonction de Green $G_{\vec{k}_i}\ (\vec{r} - \vec{r}')$ de l'opérateur $\Delta + k_i^2$ vérifiant les "bonnes conditions" aux limites pour $r \to \infty$.

L'équation vérifiée par $G_{\vec{k}_i}\ (\vec{r} - \vec{r}')$ est

$$(\Delta + k_i^2)\ G_{\vec{k}_i}\ (\vec{r} - \vec{r}') = \delta\ (\vec{r} - \vec{r}') \tag{5}$$

Nous ne préciserons pas à ce niveau la forme des conditions aux limites sur G. Nous nous contenterons de choisir a priori parmi les solutions deux fonctions G_+ et G_- et nous vérifierons qu'elles conduisent bien, par résolution de (4), aux fonctions $\psi^{*}_{\vec{k}_i}\ (\vec{r})$.

Pour résoudre (5), nous allons, selon une méthode qui nous est maintenant habituelle, utiliser la transformée de Fourier :

Posons

$$G_{\vec{k}_i}\ (\vec{r} - \vec{r}') = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int G_{\vec{k}_i}\ (\vec{\chi})\ e^{i\vec{\chi}\ (\vec{r} - \vec{r}')}\ d^3\chi \tag{6}$$

La transformée de Fourier de (3) conduit à :

$$(-\chi^2 + k_i^2)\ G_{\vec{k}_i}\ (\vec{\chi}) = 1 \tag{7}$$

L'équation (7) est analogue à l'équation (27) de la page 70. Sa solution générale s'écrit (cf page 71) :

$$G_{\vec{k}_i}\ (\vec{\chi}) = -\frac{1}{2k_i}\left\{\mathcal{P}\left[\frac{1}{\chi - k_i}\right] - \lambda\delta(\chi - k_i) - \mathcal{P}\left[\frac{1}{\chi + k_i}\right] + \lambda'\delta\ (\chi + k_i)\right\}$$

Envisageons a priori les solutions

$$\begin{cases} \lambda = -i\pi \\ \lambda' = +i\pi \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \lambda = +i\pi \\ \lambda' = -i\pi \end{cases}$$

.../...

Elles donnent

$$G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{\chi}) = \lim_{\varepsilon' \to 0_+} -\frac{1}{2k_i}\left[\frac{1}{\chi - k_i \mp i\varepsilon'} - \frac{1}{\chi + k_i \pm i\varepsilon'}\right]$$

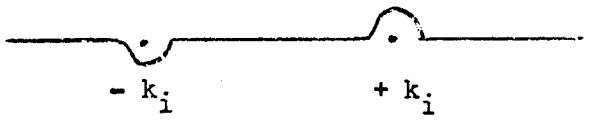
$$= \lim_{\varepsilon' \to 0_+} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm 2ik_i\varepsilon'}$$

Soit, en faisant le changement de variable $\varepsilon = 2k_i\varepsilon'$:

$$(8) \qquad G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{\chi}) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm i\varepsilon}$$

Ce sont les deux fonctions $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{\chi})$ que nous allons choisir a priori pour notre problème : elles correspondent aux contours d'intégration des figures a) et b).

(a) : $G^{+}_{\vec{k}_i}(\chi)$



(b) : $G^{-}_{\vec{k}_i}(\chi)$

Nous constatons que $G^{\pm}$ ne sont fonctions que de χ^2 et nous allons les écrire $G^{\pm}(\chi^2)$.

Pour obtenir $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$, il suffit d'utiliser la formule (6) : en passant en coordonnées cylindriques avec $\vec{r} - \vec{r}'$ pour axe polaire et en posant $|\vec{r} - \vec{r}'| = \rho$, (6) devient

.../...

$$G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{\infty} 2\pi\,\chi^2\,d\chi\,G^{\pm}(\chi^2)\int_0^{\pi} e^{i\chi\rho\cos\theta}\sin\theta\,d\theta$$

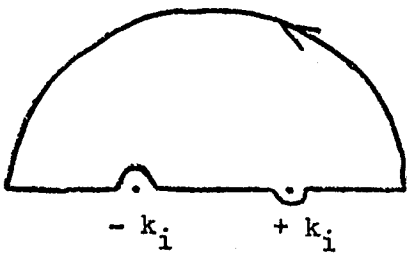
et après intégration sur θ :

$$G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{i\rho}\frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{\infty}\chi d\chi\,(e^{i\chi\rho}-e^{-i\chi\rho})\,G^{\pm}(\chi^2)$$

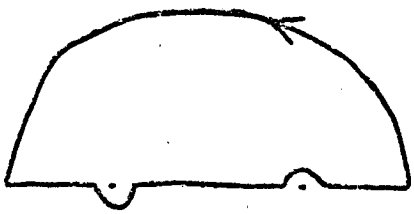
$$= \frac{1}{i\rho}\frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\chi d\chi\,e^{i\chi\rho}\,G^{\pm}(\chi^2)$$

$$= \frac{1}{i\rho}\,\frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\chi d\chi\,e^{i\chi\rho}\,\frac{1}{k_i^2-\chi^2\pm i\varepsilon}$$

Pour calculer cette intégrale par la méthode des résidus, il faut fermer le contour d'intégration par un demi-grand cercle dans le plan des χ tel que $|\,e^{i\chi\rho}\,| = e^{-\mathcal{I}m\,\chi\rho}$ tende vers zéro. Il faut donc fermer le contour dans le demi-plan supérieur



$G^{+}_{\vec{k}_i}$



$G^{-}_{\vec{k}_i}$

et on a

$$G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}') = 2i\pi\times\frac{1}{i\rho}\,\frac{1}{(2\pi)^2}\,\text{Résidu}\left[\frac{\chi\,e^{i\chi\rho}}{k_i^2-\chi^2\pm i\varepsilon}\right]$$

Soit finalement

$$(9)\quad G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}') = -\frac{1}{4\pi}\,\frac{e^{\pm i\,k_i\,|\,\vec{r}-\vec{r}'\,|}}{|\,\vec{r}-\vec{r}'\,|}$$

$G^{\pm}$ sont donc les solutions à onde sortante (ou entrante).

.../...

3°) Equation intégrale de la diffusion

Reprenons maintenant l'équation (4) et traitons le second membre $U(\vec{r})\,\psi(\vec{r})$ comme une source $\rho(\vec{r})$.

Nous savons que $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')$ permet de construire les solutions

$$(10)\qquad \psi(\vec{r}) = \int G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')\,\rho(\vec{r}')\,d^3\vec{r}' = \int G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')\,U(\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\,d^3\vec{r}'$$

L'équation (10) est une équation intégrale qui remplace l'équation (4) : $\psi(\vec{r})$ satisfaisant (10), satisfait nécessairement (4). Mais on peut ajouter à $\psi(\vec{r})$ une solution de l'équation "sans second membre" $(\Delta + k_i^2)\,\phi(\vec{r}) = 0$, par exemple $e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}$.

L'équation intégrale (10) devient alors

$$(11)\qquad \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} + \int G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')\,U(\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\,d^3\vec{r}'$$

Il est facile de s'assurer que toute solution de l'équation intégrale (11) satisfait également à l'équation (4).

Nous admettrons sans discussion que si le potentiel $U(\vec{r})$, qui décroît plus vite que $1/r$ est suffisamment régulier, l'équation intégrale (11) admet une solution pour $G^{+}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')$ et une solution pour $G^{-}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')$. Nous montrons par la suite que ces solutions admettent $A_f(\vec{r})$ pour forme asymptotique. Nous avons donc ramené le problème que nous nous étions posé à la solution de l'équation intégrale :

$$(12)\qquad \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} + \int G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}')\,U(\vec{r}')\,\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}')\,d^3\vec{r}'$$

qui porte le nom d'équation intégrale de la diffusion.

.../...

Montrons en effet que les solutions $\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ (dont nous admettons l'existence) ont le bon comportement asymptotique.

L'intégrale de (12) convergeant, il existe nécessairement une valeur de $|\vec{r}|$ telle que la contribution à l'intégrale des valeurs de $\vec{r}'$ telles que $|\vec{r}'| > |\vec{r}|$ soit négligeable : en d'autres termes, on peut toujours prendre $|\vec{r}|$ suffisamment grand pour que $|\vec{r}'|$ soit très petit devant $|\vec{r}|$.

On peut alors développer $|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}\vec{r}'$ ou encore, en appelant $\vec{n}$ le vecteur unitaire dans la direction θ, ϕ de $\vec{r}$:

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \vec{n}.\vec{r}'.$$

On développe alors :

$$G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}') \sim -\frac{1}{4\pi}\,\frac{e^{\pm i k_i r}}{r} \times e^{\mp i k_i \vec{n}.\vec{r}'}$$

et (12) conduit à :

$$(13)\quad \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \sim e^{i \vec{k}_i \vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\,\frac{e^{i k_i r}}{r}\int e^{\mp i k_i \vec{n}.\vec{r}'}\, U(\vec{r}')\, \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}')\, d^3\vec{r}'$$

L'intégrale au second membre n'est plus qu'une fonction de k_i et de $\vec{n}$, c'est-à-dire de θ et ϕ et on peut l'écrire :

$$(14)\quad f_{\pm}(\vec{k}_i, \theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi}\int e^{\mp i k_i \vec{n}.\vec{r}'}\, U(\vec{r}')\, \psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}')\, d^3\vec{r}'$$

et (13), compte tenu de (14), nous donne bien le comportement asymptotique cherché.

Les solutions de l'équation intégrale (12) sont donc bien les ondes stationnaires de diffusion cherchées et les fonctions de Green choisies a priori étaient bien celles qui correspondaient au problème étudié. De plus, la formule (14) nous donne le calcul explicite, connaissant

.../...

l'état stationnaire de collision, de la fonction f $(\vec{k}_i, \theta, \phi)$, qui comme nous le verrons joue un rôle essentiel dans le calcul des sections efficaces (*).

Il nous reste maintenant, comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents, à nous affranchir de la représentation r et à donner une forme intrinsèque à l'équation intégrale (12).

4°) Lien entre les fonctions de Green $G_\pm(\vec{r} - \vec{r}')$ et le propagateur de T

Rappelons que le propagateur avancé ou retardé de T s'écrit (**)

$$\mathcal{G}_\pm(E_i) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - T \pm i\varepsilon}$$

La relation (6) peut s'écrire

$$(15) \quad G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}') = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm i\varepsilon} e^{-i\vec{\chi}\vec{r}'} \, d^3\vec{\chi}$$

Appelons $|\vec{\chi}>$ les états propres de T de valeur propre $\frac{\hbar^2 \chi^2}{2m}$ représentant une onde plane de vecteur d'onde $\vec{\chi}$.

.../...

(*) Nous pouvons montrer que l'intégrale (14) est toujours convergente à l'infini si $U(\vec{r})$ décroît plus vite que $1/\vec{r}$. En effet nous pouvons majorer $\psi^{+}_{k_i}(\vec{r}')$ par un nombre M et $U(\vec{r}')$ par $1/r'^{\alpha}$ $(\alpha > 1)$.
En intégrant d'abord sur les angles polaires de $\vec{r}'$ par rapport à $\vec{n}$, il vient $|f| < \frac{M}{k_i} \int \frac{\sin k_i r'}{r'^{\alpha+1}} \, r'^2 \, dr'$ qui converge puisque $\alpha + 1 > 2$.

(**) La définition que nous donnons ici du propagateur diffère d'un terme en $i\hbar$ de celle du chapitre V de la première partie.

Nous avons les relations

$$\begin{cases} \langle \vec{r} \mid \vec{\chi} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}} \\ \langle \vec{\chi} \mid \vec{r}' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-i\vec{\chi}\,\vec{r}'} \end{cases}$$

Compte tenu de ces relations et du fait que l'ensemble des $\mid \vec{\chi} >$ est complet, (15) peut s'écrire :

$$G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int \langle \vec{r}|\vec{\chi}\rangle\langle\vec{\chi}| \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} |\vec{\chi}'\rangle\langle\vec{\chi}'|\vec{r}'\rangle \, d^3\vec{\chi} \, d^3\vec{\chi}'$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \langle r \mid \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} \mid \vec{r}' \rangle$$

Soit

$$(16) \quad G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} \mid \mathcal{G}_{\pm}(E_i) \mid \vec{r}' \rangle$$

Remarque :

Ce résultat peut être obtenu très simplement par ailleurs : l'équation (5) vérifiée par $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$ est la transformée de Fourier par rapport au temps de l'équation vérifiée par la fonction de Green de la particule libre (équ. 13-a, p. 64) (à un coefficient en $\hbar$ près). D'autre part les conditions aux limites adoptées sur les "transformées de Fourier totales" (par rapport au temps et à l'espace) sont les mêmes pour $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$ et pour les fonctions de Green retardées et avancées de la particule libre (comparer les formules (20) p. 67 et (8) de ce chapitre qui sont identiques à des changements de variable évidents près : la "variable d'énergie" $\hbar\omega$ est remplacée par k_i^2 et la "variable d'impulsion" k par χ). On en déduit que $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$ est la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction de Green retardée ou avancée de la particule libre (à un coefficient en $\hbar$ près). Or nous savons (cf page 81) que la fonction de

.../...

Green de la particule libre est l'élément de matrice entre $< \vec{r} \mid$ et $\mid \vec{r}' >$ de l'opérateur fonction de Green. $G^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$ est donc l'élément de matrice entre $< \vec{r} \mid$ et $\mid \vec{r}' >$ de la transformée de Fourier (par rapport au temps évidemment) de l'opérateur fonction de Green, c'est-à-dire du propagateur avancé ou retardé (au coefficient $\hbar^2/2m$ près). C'est ce qu'exprime la formule (16) ci-dessus.

5°) Equation de Lippmann-Schwinger

Compte tenu de (16), l'équation intégrale de la diffusion (12) peut s'écrire en considérant $\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ comme la fonction d'onde du vecteur $\mid \psi^{\pm}_{\vec{k}_i} >$ dans la représentation $\mid \vec{r} >$ et en notant que $< \vec{r}' \mid V \mid \vec{r}'' > = \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')\, V(\vec{r}')$:

$$<\vec{r}|\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}> = <\vec{r}|\Phi_{\vec{k}_i}> + \int <\vec{r}|\, \mathcal{G}_{\pm}(E_i)|r'><r'|V|r''><r''|\psi^{\pm}_{\vec{k}_i}>\, d^3\vec{r}'\, d^3\vec{r}''$$

ce qui représente la projection sur $\mid \vec{r} >$ de l'équation entre vecteurs d'états :

$$(17) \qquad \mid \psi_i^{\pm} > = \mid \Phi_i > + \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V \mid \psi_i^{\pm} >$$

(17) représente l'équation de Lippmann-Schwinger de la diffusion.
On peut lui associer l'équation conjuguée entre bras :

$$(18) \qquad < \psi_i^{\pm}| = < \Phi_i \mid + < \psi_i^{\pm}|\, V \frac{1}{E_i - T \mp i\varepsilon}$$

dans laquelle il faut remarquer le changement de signe devant $i\varepsilon$.

Nous pouvons donner à l'équation (17) une autre forme, non intégrale. Partons de la relation générale entre opérateurs :

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{B}(B - A)\frac{1}{A}$$

.../...

et posons $A = E_i - T \pm i\varepsilon$

$B = E_i - H \pm i\varepsilon$

Nous avons alors $B - A = -V$ et

$$\frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} - \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} = \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} (-V) \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon}$$

Soit

$$\frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} = \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} \left[1 - V \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} \right]$$

d'où

$$\frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V = \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} \left[V - V \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V \right]$$

$$= \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} V \left[1 - \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V \right]$$

d'où

$$\text{(19)} \quad \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V \mid \psi_i^{\pm} > = \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} V \left[\mid \psi_i^{\pm} > - \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V \mid \psi_i^{\pm} > \right]$$

Or le terme entre crochets dans le membre de droite n'est autre que $\mid \Phi_i >$ (d'après (17)).

(17) et (19) entraînent donc

$$\text{(20)} \quad \mid \psi_i^{\pm} > = \mid \Phi_i > + \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} V \mid \Phi_i >$$

Remarque :

Nous avons donc remplacé l'équation intégrale (17) par l'équation (20), qui n'est plus intégrale. Cependant la difficulté est reportée sur le calcul des éléments de matrice $< r \mid \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} \mid r' >$ du propagateur $\frac{1}{E - H \pm i\varepsilon}$ du Hamiltonien H.

.../...

Nous savons d'ailleurs (grâce à la remarque du 4°) qui se transpose sans difficulté) que cet élément de matrice représente une des fonctions de Green solution de l'équation :

$$\left[\Delta + k^2 - U(r)\right] G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Nous pouvons obtenir, à partir de l'équation (17), un développement en série de l'état stationnaire de collision :

$$(21) \quad | \psi_i^{\pm} > = \left[1 + \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V + \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V + \ldots\right] | \phi_i >$$

Ce développement constitue le <u>développement de Born</u> de l'état stationnaire de collision. Il nous permettra d'obtenir le développement à différents ordres de la section efficace différentielle de diffusion.

6°) <u>Propriétés mathématiques des états stationnaires de collision</u>

- Etats propres de H

Nous savons déjà que les états stationnaires de collision $| \psi_i^+ >$ et $| \psi_i^- >$ sont états propres de H avec la valeur propre $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$.

- Orthonormalisation

Calculons le produit scalaire $< \psi_j^+ | \psi_i^+ >$.

En prenant pour $< \psi_j^+ |$ la forme (20) et pour $| \psi_i^+ >$ la forme (17), il vient :

$$< \psi_j^+ | \psi_i^+ > = < \phi_j | \phi_i > + < \phi_j | \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V | \psi_i^+ >$$

$$+ < \phi_j | V \frac{1}{E_j - H - i\varepsilon} | \psi_i^+ >$$

$$= < \phi_j | \phi_i > + \frac{1}{E_i - E_j + i\varepsilon} < \phi_j | V | \psi_i^+ >$$

$$+ \frac{1}{E_j - E_i - i\varepsilon} < \phi_j | V | \psi_i^+ >$$

$$= < \phi_j | \phi_i > = \delta(\vec{k}_j - \vec{k}_i).$$

.../...

On montre une formule identique pour $\langle \psi_j^- \mid \psi_i^- \rangle$. On a donc :

$$\begin{cases} \langle \psi_j^+ \mid \psi_i^+ \rangle = \delta (\vec{k}_j - \vec{k}_i) & (22) \\ \langle \psi_j^- \mid \psi_i^- \rangle = \delta (\vec{k}_j - \vec{k}_i) & (23) \end{cases}$$

L'ensemble des $\mid \psi_i^+ \rangle$ et l'ensemble des $\mid \psi_i^- \rangle$, pris séparément forment donc <u>deux ensembles orthonormés</u>.

Nous admettrons que si on ajoute à chacun de ces ensembles les vecteurs propres $\mid \psi_\beta \rangle$ du spectre discret de H, on obtient un système orthonormé complet (il est évident que les $\mid \psi_\beta \rangle$ et les $\mid \psi_i^+ \rangle$, correspondant à des valeurs propres différentes de H sont orthogonaux).

On a donc les relations

$$\begin{cases} \int \mid \psi_i^+ \rangle \langle \psi_i^+ \mid di + \sum_\beta \mid \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta \mid = 1 & (24) \\ \int \mid \psi_i^- \rangle \langle \psi_i^- \mid di + \sum_\beta \mid \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta \mid = 1 & (25) \end{cases}$$

Calculons enfin le produit scalaire $\langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle$.

Nous avons :

$$\langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_j \mid \phi_i \rangle + \langle \phi_j \mid \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V \mid \psi_i^+ \rangle$$

$$+ \langle \phi_j \mid V \frac{1}{E_j - H + i\varepsilon} \mid \psi_i^+ \rangle$$

$$= \delta (\vec{k}_i - \vec{k}_j) + \langle \phi_j \mid V \mid \psi_i^+ \rangle \left\{ \frac{1}{E_i - E_j + i\varepsilon} + \frac{1}{E_j - E_i + i\varepsilon} \right\}$$

- Matrice R. Matrice S.

Posons $\langle \phi_j \mid V \mid \psi_i^+ \rangle = R_{ji}$ et considérons R_{ji} comme l'élément de matrice entre $\langle \phi_j \mid$ et $\mid \phi_i \rangle$ d'une matrice R, dite <u>matrice de réaction</u>

$$R_{ji} = \langle \phi_j \mid R \mid \phi_i \rangle = \langle \phi_j \mid V \mid \phi_i^+ \rangle \qquad (26)$$

.../...

On a donc :

$$\langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle = \delta (\vec{k}_i - \vec{k}_j) + R_{ji} \frac{-2i\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E_i - E_j)^2}$$

Or

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{2i\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E_i - E_j)^2} = 2i\pi \delta (E_i - E_j)$$

Finalement :

$$\langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle = \delta (\vec{k}_i - \vec{k}_j) - 2i\pi R_{ji} \delta (E_i - E_j) \quad (27)$$

Remarque :

Si $E_i \neq E_j$, $\mid \psi_j^- \rangle$ et $\mid \psi_i^+ \rangle$ sont vecteurs propres de H correspondant à des valeurs propres différentes. Il est donc normal que la relation (27 donne alors

$$\langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle = 0.$$

Par définition, nous appellerons élément de matrice entre $\langle \phi_j \mid$ et $\mid \phi_i \rangle$ de la matrice S de collision $\langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle$, et nous avons donc la relation :

$$S_{ji} = \delta (\vec{k}_i - \vec{k}_j) - 2i\pi R_{ji} \delta (E_i - E_j) \quad (28)$$

.../...

C - Approche physique

Nous avons, dans le § B, trouvé des états propres de H ayant à l'infini un comportement asymptotique en onde plane + onde sortante ou entrante. Nous avons obtenu pour ces états une équation intégrale et un développement en série ainsi que certaines propriétés d'orthogonalité et de fermeture. Il nous reste maintenant à dégager la signification physique des états $| \psi_i^+ >$ et $| \psi_i^- >$.

Nous allons montrer que $| \psi_j^+ >$ est l'état que l'on obtient à l'instant t = 0 en étant parti de l'état libre $| \phi_j >$ à l'instant $t = -\infty$: le couplage V transforme l'état libre initial $| \phi_j >$ en $| \psi_j^+ >$. De même nous allons montrer que $| \psi_j^- >$ est l'état à l'instant t = 0, qui sous l'effet de V deviendra l'état $| \phi_j >$ à l'instant $t = +\infty$ (d'ailleurs $| \psi_j^- >$ et $| \psi_j^+ >$ se déduisent l'un de l'autre par renversement du temps, si l'on fait abstraction des spins).

Ces propriétés justifieront le nom d'état stationnaire sortant ou entrant donné à $| \psi_j^+ >$ et à $| \psi_j^- >$.

Remarque importante :

$| \psi_j^\pm >$ sont des états propres du hamiltonien H. Ils sont donc stationnaires et n'évoluent pas au cours du temps. En toute rigueur, les propriétés que nous venons d'énoncer sur les liens entre $| \psi_j^\pm >$ et $| \phi_j >$ sont donc inexactes : l'état $| \phi_j >$ qui n'est pas un état propre de H ne pourra pas évoluer à l'instant t = 0 vers l'état $| \psi_j^+ >$ et de même l'état propre $| \psi_j^- >$ ne pourra pas évoluer à l'instant $t = +\infty$ vers l'état $| \phi_j >$. Cependant, nous allons voir que les propriétés que nous avons énoncées sont des propriétés limites, valables sous certaines conditions qu'il va falloir préciser. Nous allons en considérer trois :

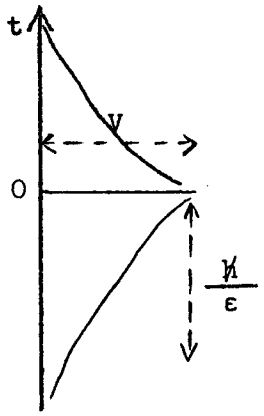
1°) Evolution du système sous l'effet d'un branchement, ou d'une coupure, adiabatique du couplage V.

2°) Evolution d'un état initial introduit progressivement.

.../...

3°) Evolution d'un paquet d'onde formé avec les états stationnaires de collision.

1°) Branchement (ou coupure) adiabatique de la perturbation



Supposons que la perturbation V stationnaire est remplacée par une perturbation dépendant du temps

$$V\, e^{-\frac{\varepsilon}{\hbar}|t|} \quad \text{(avec } \varepsilon \text{ très petit)}.$$

Cela revient à considérer que la perturbation V a été branchée sur un intervalle de temps de l'ordre de $\hbar/\varepsilon$ dans le passé et qu'elle est coupée dans le futur avec la même constante de temps (cf figure). Lorsque $\varepsilon \to 0$, le branchement ou la coupure deviennent de plus en plus longs et la perturbation est pratiquement égale à V sur un très grand intervalle de temps autour de t = 0 : nous avons un branchement (ou une coupure) adiabatique de la perturbation.

Envisageons maintenant un instant t très lointain dans le passé et antérieur à l'établissement de la perturbation (c'est-à-dire tel $|t| >> \frac{\hbar}{\varepsilon}$). Considérons qu'à cet instant, l'état initial est constitué par une onde libre de vecteur d'onde $\vec{k}_i$:

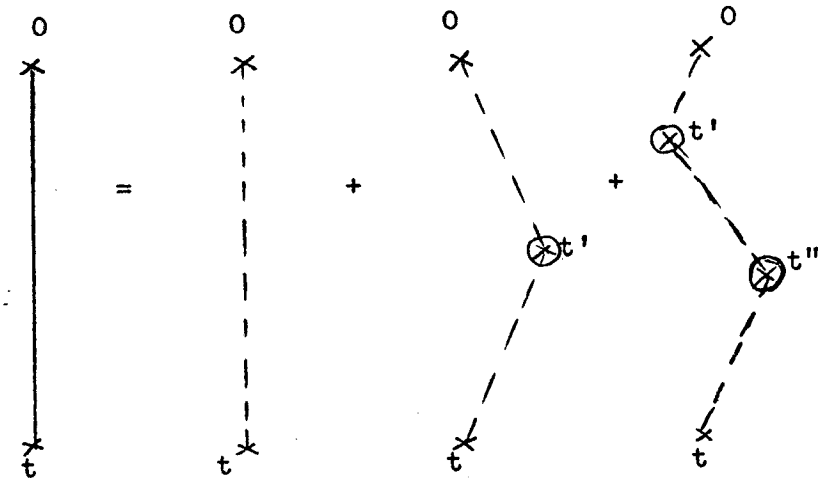
$$|\psi_i(t)\rangle = |\phi_i(t)\rangle = |\phi_i\rangle\, e^{-\frac{i E_i t}{\hbar}}$$

Cherchons à déterminer l'état du système $|\psi_i(0)\rangle$ à l'instant t = 0. Le hamiltonien total du système est $\mathcal{H}(t) = T + V(t) = T + V\, e^{-\frac{\varepsilon|t|}{\hbar}}$ et nous pouvons développer sa fonction de Green avancée, $\mathcal{K}_\varepsilon^+$ en fonction de

.../...

la fonction de Green avancée $\mathcal{K}_o^+$ de T.

On obtient alors le développement diagrammatique :



qui permet d'écrire :

$$(29)\quad |\,\psi_i(0)\,> = \mathcal{K}_\varepsilon^{+}(0,t)\,|\,\phi_i(t)\,> = \mathcal{K}_o^{+}(0,t)\,|\,\phi_i(t)\,> + \frac{1}{i\hbar}\int \mathcal{K}_o^{+}(0,t')\,V(t')\,\mathcal{K}_o^{+}(t',t)\,|\,\phi_i(t)\,>\,dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int \mathcal{K}_o^{+}(0,t')\,V(t')\,\mathcal{K}_o^{+}(t',t'')\,V(t'')\,\mathcal{K}_o^{+}(t'',t)\,|\,\phi_i(t)\,>\,dt'dt'' + \ldots\ldots$$

avec

$$(30)\quad \mathcal{K}_o^{+}(t',t'') = e^{-i\frac{T(t'-t'')}{\hbar}}\,\theta(t'-t'')$$

Evaluons les termes successifs du développement (29) :

<u>1er terme</u> : $|\,\phi_i\,>$ étant un état propre de T, on a évidemment

$$\mathcal{K}_o^{+}(0,t)\,|\,\phi_i(t)\,> = |\,\phi_i(0)\,> = |\,\phi_i\,>$$

(avec les conventions de phase choisies).

.../...

2e terme : Le 2e terme peut s'écrire en tenant compte de (30) et de la relation

$$| \phi_i(t') > = e^{-\frac{i E_i t'}{\hbar}} | \phi_i >$$

$$\frac{1}{i\hbar} \int_t^0 e^{\frac{iTt'}{\hbar}} e^{\frac{\varepsilon t'}{\hbar}} V | \phi_i (t') > dt'$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \int_t^0 e^{\frac{(E_i - T + i\varepsilon)}{i\hbar} t'} V | \phi_i > dt'$$

Comme $-t >> \frac{\hbar}{\varepsilon}$, nous pouvons remplacer la borne inférieure par $-\infty$

et nous obtenons $\frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V | \phi_i >$

3e terme : Il s'écrit

$$(\frac{1}{i\hbar})^2 \int_t^0 dt' \int_t^{t'} dt'' e^{\frac{iTt'}{\hbar}} e^{\frac{\varepsilon t'}{\hbar}} V e^{-\frac{iT(t' - t'')}{\hbar}} e^{\frac{\varepsilon t''}{\hbar}} V e^{-\frac{iE_i t''}{\hbar}} | \phi_i >$$

Soit, en faisant le changement de variable $\begin{cases} \tau' = t' - 0 \\ \tau'' = t'' - t' \end{cases}$

$$(\frac{1}{i\hbar})^2 \int_t^0 d\tau' \int_t^0 d\tau'' e^{\frac{E_i - T + 2i\varepsilon}{i\hbar} \tau'} V e^{\frac{E_i - T + i\varepsilon}{i\hbar} \tau''} V | \phi_i >$$

Comme $-t >> \frac{\hbar}{\varepsilon}$, nous pouvons encore remplacer la borne inférieure par $-\infty$, et nous obtenons

$$\frac{1}{E_i - T + 2i\varepsilon} V \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V | \phi_i >$$

etc...

La loi de formation des termes successifs devient évidente : avec les changements de variable $\begin{cases} \tau' = t' \\ \tau'' = t'' - t' \\ \tau''' = t''' - t'' \\ \text{etc..} \end{cases}$

.../...

On obtient les termes

$$\frac{1}{E_i - T + ni\varepsilon}\, V \cdots\cdots \frac{1}{E_i - T + 2i\varepsilon}\, V \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon}\, V \mid \phi_i >$$

Lorsque $\varepsilon \to 0_+$, chaque terme de la série ainsi obtenue tend vers le terme correspondant du développement de Born de $\mid \psi_i^+ >$.

$$\mid \psi_i^+ > = \mid \phi_i > + \mathcal{G}^+(E_i)\, V \mid \phi_i > + \mathcal{G}^+(E_i)\, V\, \mathcal{G}^+(E_i)\, V \mid \phi_i > + \cdots\cdots$$

Si l'on suppose que les deux développements sont uniformément convergents, on en déduit

(31) $$\lim_{\substack{\varepsilon \to 0_+ \\ t \to -\infty \\ |t| >> \hbar/\varepsilon}} \mathcal{K}_\varepsilon^+ (0, t) \mid \phi_i (t) > = \mid \psi_i^+ >$$

On montrerait de même que

(32) $$\lim_{\substack{\varepsilon \to 0_+ \\ t \to +\infty \\ t >> \hbar/\varepsilon}} \mathcal{K}_\varepsilon^- (0, t) \mid \phi_i(t) > = \mid \psi_i^- >$$

L'état $\mathcal{K}_\varepsilon^+ (0, t) \mid \phi_i(t) >$ est l'état à l'instant $t = 0$ qui a évolué à partir d'un état initial d'onde libre établi à un instant <u>antérieur</u> au branchement adiabatique de la perturbation.

. La relation (31) signifie donc qu'à la limite où le branchement devient de plus en plus lent ($\varepsilon \to 0$) et où l'instant initial, tout en étant antérieur à l'établissement de la perturbation, tend vers $-\infty$, l'onde libre évolue vers l'état stationnaire de collision d'onde sortante. De même la relation (32) signifie qu'à la limite où la coupure devient de plus en plus lente ($\varepsilon \to 0$) et où l'instant final, tout en étant postérieur à la disparition de la perturbation, tend vers $+\infty$, l'état stationnaire de collision d'onde entrante évolue vers l'onde libre. Nous avons ainsi donné une première interprétation physique des états $\mid \psi_i^\pm >$.

.../...

2°) Introduction progressive de l'état initial

Revenons au couplage stationnaire V.

Introduisons à un instant $t < 0$ un état d'onde libre $| \phi_i(t) >$. A l'instant $t = 0$, cet état est devenu

$$(33) \qquad | \psi_i(0) > = e^{+\frac{iHt}{\hbar}} | \phi_i(t) > = e^{\frac{i\,(H - E_i)}{\hbar}\,t} | \phi_i >$$

$| \phi_i (0) >$ ne s'exprime pas simplement car $| \phi_i >$ n'est pas un état propre de H et la relation (33), développée sur les $| \psi_i^{\pm} >$, fait intervenir un paquet complexe d'ondes de collision : on dit qu'on a un régime transitoire dû au fait que l'état introduit n'est pas un état propre du hamiltonien. Essayons d'échapper à cet inconvénient en envisageant un état introduit de façon progressive entre les instants $-\tau$ et 0 : de façon plus précise, supposons qu'à l'instant $t < 0$, on introduise un état $\phi_i (t)$, à l'instant $t + \varepsilon$ un état $\phi_i (t + \varepsilon)$, etc. et étudions ce que devient cette <u>superposition linéaire</u> d'états, sous l'effet du hamiltonien H à l'instant $t = 0$. Nous obtenons un état

$$(34) \qquad | \psi_i (0) > = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{0} e^{\frac{iHt}{\hbar}} | \phi_i (t) > dt$$

$$= \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{0} e^{i\,\frac{(H - E_i)}{\hbar}\,t} | \phi_i > dt$$

(le facteur $1/\tau$ est un facteur de normalisation. Supposons en effet qu'il n'y ait pas de couplage et que $H = T$. Alors

$$| \psi_i (0) > = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{0} e^{-i\,(E_i - E_i)\,t} | \phi_i > dt = | \phi_i >).$$

Envisageons maintenant que l'instant $\tau \to -\infty$ et introduisons alors un facteur de convergence $e^{\varepsilon t/\hbar}$ qui représente un effet d'amortissement des ondes introduites dans un passé lointain, on obtient un état

.../...

(35) $$| \psi_i^{(\varepsilon)}(0) > = \frac{\varepsilon}{\hbar} \int_{-\infty}^{0} e^{\frac{iHt}{\hbar}} e^{\frac{\varepsilon t}{\hbar}} | \phi_i(t) > dt$$

$$= \frac{\varepsilon}{\hbar} \int_{-\infty}^{0} e^{\frac{i}{\hbar}(H-E_i-i\varepsilon)t} | \phi_i > dt$$

(le facteur $\varepsilon/\hbar$ est encore introduit pour des raisons de normalisation : supposons en effet que H = T. Alors, on montre que $| \psi_i^{\varepsilon}(0) > = | \phi_i >$).

(35) s'intègre alors immédiatement

$$| \psi_i^{(\varepsilon)}(0) > = \frac{i\varepsilon}{(E_i - H + i\varepsilon)} | \phi_i >$$

$$= \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} \left[E_i - H + i\varepsilon - (E_i - H) \right] | \phi_i >$$

$$= | \phi_i > + \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} (H - E_i) | \phi_i >$$

et finalement, puisque $(H - E_i) | \phi_i > = V | \phi_i >$:

$$| \psi_i^{(\varepsilon)}(0) > = | \phi_i > + \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} V | \phi_i >$$

Ce qui n'est autre que la définition (20) de $| \psi_i^{+} >$. D'où :

(36) $$\lim_{\varepsilon \to 0} | \psi_i^{(\varepsilon)}(0) > = | \psi_i^{+} >$$

Nous avons ainsi fourni une deuxième image physique de $| \psi_i^{+} >$:
$| \psi_i^{+} >$ est l'état obtenu à l'instant t = 0 à la limite où l'on a introduit de façon progressive des états d'onde libre $| \phi_i >$ depuis l'instant $t = -\infty$ avec un amortissement tendant vers zéro.

.../...

3°) Evolution d'un paquet d'ondes

Lemme préliminaire.

Soit f(x) une fonction suffisamment régulière de x (continue, intégrale, différentiable) et soient $g_\pm(t)$ les deux fonctions de t définies par

$$(37) \qquad g_\pm(t) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \, \frac{e^{-ixt}}{x \pm i\varepsilon} \, dx$$

Cherchons la limite de $g_\pm(t)$ lorsque $t \to \pm \infty$.

Remarque :

Il est évident que de la façon dont nous avons posé le problème, la limite $\varepsilon \to 0_+$ doit être prise avant la limite $t \to \pm \infty$.

Posons $f(x) = f(0) + f(x) - f(0)$

Nous avons

$$(38) \qquad g_\pm(t) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) - f(0)}{x \pm i\varepsilon} \, e^{-ixt} \, dx + f(0) \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int \frac{e^{-ixt}}{x \pm i\varepsilon} \, dx$$

La première intégrale tend vers zéro lorsque $t \to \pm \infty$.

En effet $\frac{f(x) - f(0)}{x \pm i\varepsilon}$ n'a pas de singularité (pour x = 0, elle tend vers f'(x) lorsque $\varepsilon \to 0$). L'intégrale sur x du produit de cette fonction régulière par l'exponentielle oscillante e^{-ixt} dont la période en x, $\frac{1}{t}$, tend vers zéro lorsque $t \to \pm \infty$, tend elle-même vers zéro lorsque $t \to \pm \infty$. Si f(x) est une courbe en "cloche" de largeur Δx, la largeur de $\frac{f(x) - f(0)}{x \pm i\varepsilon}$ est du même ordre, et on peut dire de façon plus précise que la contribution de la première intégrale de (38) devient négligeable dès que la période $\frac{1}{|t|}$ devient petite devant Δx, c'est-à-dire dès que $|\, t \,| >> \frac{1}{\Delta x}$.

Quant à la seconde intégrale

$$f(0) \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ixt}}{x \pm i\varepsilon} \, dx$$

nous la calculons, selon une méthode habituelle, par les résidus en fermant le contour vers le bas si $t > 0$ et vers le haut si $t < 0$.

.../...

Finalement, on trouve

$$g_+(t) = -2i\pi f(0)\ \theta(t) \lim_{\varepsilon \to 0_+} e^{-\varepsilon t}$$
$$= -2i\pi f(0)\ \theta(t)$$
$$g_-(t) = 2i\pi f(0)\ \theta(-t) \lim_{\varepsilon \to 0_+} e^{\varepsilon t}$$
$$= 2i\pi f(0)\ \theta(-t)$$

Ces résultats sont indépendants de $|\ t\ |$ et on a donc :

(39-a) $\lim_{t \to -\infty} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\ \frac{e^{-ixt}}{x + i\varepsilon}\ dx = 0$

(39-b) $\lim_{t \to +\infty} \lim_{\varepsilon \to 0_+}$ " $= -2\pi i f(0)$

(39-c) $\lim_{t \to -\infty} \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\ \frac{e^{-ixt}}{x - i\varepsilon}\ dx = 2\pi i f(0)$

(39-d) $\lim_{t \to +\infty}$ " $= 0$

Rappelons que la limite $\varepsilon \to 0_+$ est prise <u>avant</u> la limite $|\ t| \to \infty$, cette dernière signifiant simplement que $|\ t\ | >> \frac{1}{\Delta x}$, Δx étant la <u>largeur</u> de $f(x)$.

a) <u>Définition et propriétés du paquet d'ondes libres</u> :

Considérons, dans une situation où V est nul, un paquet <u>d'ondes libres</u> $|\ \Phi(t)\ >$ formé par une superposition linéaire d'ondes planes $|\ \Phi_i\ >$ (qui seront ici normées à l'unité) :

(40) $$|\ \Phi(t)\ > = \int c_i\ e^{-i\ (E_i t)/\hbar}\ |\ \Phi_i\ >\ di$$

La sommation $\int c_i\ di$ résume une sommation sur le module k_i et sur la direction Ω_i du vecteur d'onde de $|\ \Phi_i\ >$:

$$\int c_i\ d_i = \int c\ (k_i, \Omega_i)\ k_i^2\ d\ k_i\ d\ \Omega_i$$

$C\ (k_i, \Omega_i)$ est une fonction régulière de k_i et de Ω_i que nous supposerons de plus très concentrée autour des valeurs moyennes <u>k_i</u> et <u>Ω_i</u>.

.../...

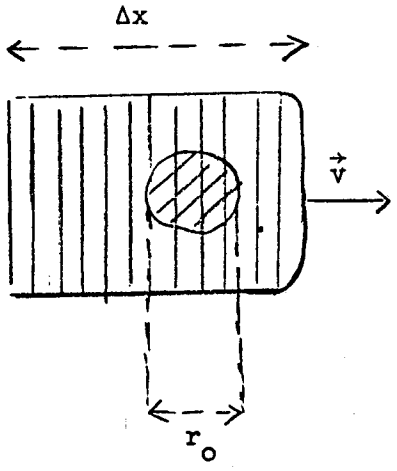
Nous avons ainsi défini un paquet d'ondes libres $| \Phi(t) >$, dont l'évolution au cours du temps, en l'absence de V, est parfaitement connue (équation 40).

Ce paquet d'onde possède une direction moyenne Ω_i, une vitesse moyenne $\frac{\hbar k_i}{m}$ et une énergie moyenne $\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$. Ces résultats sont classiques. Pour trouver la région de l'espace où se trouve concentré le paquet d'ondes à l'instant t, il faut passer en représentation $\vec{r}$ et appliquer la méthode de la phase stationnaire (cf Messiah, page 43).

Nous supposons que la phase de $C(k_i, \Omega_i)$ est telle qu'à l'instant $t = 0$, le paquet $| \Phi(t) >$ se trouve autour de $\vec{r} = 0$, dans la région où sera appliqué $V(\vec{r})$.

Nous allons rappeler quelques résultats classiques relatifs aux dimensions et à l'étalement de ce paquet d'ondes :

- <u>les dimensions longitudinales et transversales du paquet d'ondes</u> sont d'autant plus grandes que la largeur de la fonction $C(k_i, \Omega_i)$ autour de Ω_i et k_i est plus petite. Nous ferons l'hypothèse que les dispersions en direction et en énergie $\Delta\Omega$ et Δk seront suffisamment petites pour que les dimensions du paquet d'ondes soient très grandes devant la portée r_o du potentiel :



.../...

- Etalement du paquet d'ondes : la longueur du paquet d'ondes, Δx, est de l'ordre de $1/\Delta k$. Le temps de passage du paquet d'ondes en un point est $\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \frac{m}{\hbar k \Delta k} = \frac{\hbar}{\Delta E}$, ($\Delta E$ étant la dispersion en énergie $\frac{\hbar k \Delta k}{m}$) ce qui n'est autre que l'expression de la quatrième relation d'incertitude temps-énergie.

Pendant le temps τ, le paquet d'ondes subit un étalement (dû à la dispersion des vitesses $\Delta v = \frac{\hbar \Delta k}{m}$). Cet étalement est égal à $\tau \Delta v = \frac{\hbar \tau \Delta k}{m}$. Cet étalement peut être considéré comme négligeable tant qu'il est très petit devant la longueur Δx du paquet d'ondes, c'est-à-dire tant que

$$\frac{\hbar \tau (\Delta k)^2}{m} \ll 1.$$

Nous ferons l'hypothèse que pendant le temps mis par le paquet d'ondes pour passer en un point ($\Delta t = \frac{m}{\hbar k \Delta k}$), il subit un étalement négligeable, c'est-à-dire que l'on a :

$$\hbar \Delta t \frac{(\Delta k)^2}{m} \ll 1 \text{ soit } \frac{\Delta k}{k} \ll 1.$$

<u>En résumé</u>, nous envisageons donc un paquet d'ondes libres $| \Phi(t) >$, qui passe sur la région où règnera l'interaction, suffisamment bien défini en énergie et en direction pour que ses dimensions soient grandes devant la portée effective de l'interaction V et pour que son étalement soit négligeable durant son passage dans la région de cette portée effective.

b) <u>Paquet d'onde formé avec les</u> $| \psi_i^{\pm} >$

Considérons maintenant une situation où l'interaction $V(\vec{r})$ existe et envisageons le paquet d'ondes formé avec les états de collision $| \psi_i^{+} >$ (ou les états $| \psi_i^{-} >$), avec les <u>mêmes coefficients</u> $C(k_i, \Omega_i)$ que ceux que nous avons définis pour le paquet d'ondes libres. A <u>chaque</u> paquet d'ondes libres $| \Phi(t) >$ vérifiant les conditions du § a), nous associons ainsi deux "paquets de collision" $| \Psi^{\pm}(t) >$ définis par

.../...

$$(41) \qquad | \psi^{\pm}(t) > = \int C_i \, e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} \, | \psi_i^{\pm} > d_i$$

dont l'évolution au cours du temps est parfaitement connue (et donnée par (41)) puisque les $| \psi_i^{\pm} >$ sont des états propres du hamiltonien global $H = T + V$ avec la valeur propre E_i.

Nous avons ainsi créé deux paquets d'ondes $| \psi^{\pm}(t) >$ particulièrement bien adaptés au problème de la collision. Il nous reste à voir le lien qui existe entre ces paquets d'ondes et le paquet d'ondes libres $| \phi(t) >$ auquel ils correspondent. Raisonnons tout d'abord sur $| \psi^{+}(t) >$.

c) <u>Lien entre $| \psi^{+}(t) >$ et $| \phi(t) >$.</u>

Remplaçons dans (41) $| \psi_i^{+} >$ par l'expression (17) de l'équation de Lippmann-Schwinger. On obtient :

$$| \psi^{+}(t) > = | \phi(t) > + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int d_i \, C_i \, e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} \, \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} \, V \, | \psi_i^{+} >$$

Soit, en utilisant la relation de fermeture $\int d_j \, | \phi_j > < \phi_j | = 1$.

$$(42) \quad | \psi^{+}(t) > = | \phi(t) > + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \iint d_i d_j \, C_i \, \frac{e^{-i \frac{(E_i - E_j)\, t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\varepsilon} \, R_{ji} \, | \phi_j(t) >$$

en posant $\begin{cases} | \phi_j(t) > = e^{-i \frac{E_j t}{\hbar}} \, | \phi_j > \\ R_{ji} = < \phi_j \, | \, V \, | \, \psi_i^{+} > \end{cases}$ (selon la définition 26)

En détaillant les intégrations, (42) s'écrit :

$$(43) \quad | \psi^{+}(t) > - | \phi(t) > = \iint d\Omega_j \, dk_j \, k_j^2 \, | \phi_{\vec{k}_j}(t) >$$

$$\times \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int k_i^2 \, dk_i \, \frac{e^{-i \frac{(E_i - E_j)t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\varepsilon} \int d\Omega_i \, C(k_i, \Omega_i) \, R(k_j \, \Omega_j, k_i, \Omega_i)$$

Nous avons posé $R_{ji} = R\,(k_j \, \Omega_j ; k_i, \Omega_i)$.

.../...

Pour simplifier cette relation, nous devons faire appel aux hypothèses de a) et b) : le coefficient $C(k_i, \Omega_i)$ n'est important qu'au voisinage immédiat de Ω_i (sur une étendue $\Delta\Omega$). Or $R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \Omega_i)$ varie peu en Ω_i sur $\Delta\Omega$: à l'approximation de Born, $R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \Omega_i)$ est égal à $< \phi_j \mid V \mid \phi_i >$, transformée de Fourier du potentiel $V(\vec{r})$ à la valeur $\vec{k}_j - \vec{k}_i$. $\vec{k}_j$ étant fixé, $R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \Omega_i)$ varie donc notablement dans l'espace des $\vec{k}_i$ sur des intervalles de l'ordre de $1/r_o$, r_o étant la portée effective du potentiel $V(\vec{r})$. Or au § a), nous avons justement choisi $\Delta\Omega$ suffisamment petit pour que l'intervalle de variation correspondant pour $\vec{k}_i$ soit très petit devant $1/r_o$. Il en résulte donc que $R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \Omega_i)$ varie peu en Ω_i sur l'intervalle $\Delta\Omega$, largeur de la fonction $C(k_i, \Omega_i)$. On peut donc écrire la dernière intégration de (43) :

$$\int d\Omega_i\ C(k_i, \Omega_i)\ R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \Omega_i) \to R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \underline{\Omega_i}) \int d\Omega_i\ C(k_i, \Omega_i)$$

Posons alors

$$(44) \qquad k_i\ R(k_j\ \Omega_j ; k_i\ \underline{\Omega_i}) \int d\Omega_i\ C(k_i, \Omega_i) = F(k_i, k_j, \Omega_j).$$

La relation (43) nous conduit donc à calculer

$$B(t, k_j\ \Omega_j) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int k_i\, dk_i\ F(k_i, k_j, \Omega_j)\ \frac{e^{-i\frac{(E_i - E_j)\,t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\varepsilon}$$

c'est-à-dire, en effectuant le changement de variables $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$:

$$(45) \qquad B(t, k_j \Omega_j) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int \frac{m}{\hbar^2} F(E_i, k_j, \Omega_j)\ \frac{e^{-i\frac{(E_i - E_j)t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\varepsilon}\ d E_i$$

En supposant que $F(E_i, k_j\ \Omega_j)$ est une fonction suffisamment régulière de E_i, on peut calculer $B(t, k_j, \Omega_j)$ à l'aide du lemme résumé dans les relations (39-a) et (39-b) et on a donc :

.../...

$$\text{(46-a)} \quad \lim_{t \to -\infty} B(t, k_j, \Omega_j) = 0$$

$$\text{(46-b)} \quad \lim_{t \to +\infty} B(t, k_j, \Omega_j) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} F(E_j, k_j, \Omega_j) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} k_j R(k_j \Omega_j ; k_j \underline{\Omega_i}) \int d\Omega_i \, C(k_j, \Omega_i)$$

Remarquons également que la limite $|t| \to \infty$ signifie simplement que $\frac{|t|}{\hbar}$ est beaucoup plus grand que l'inverse de la largeur en E_i de $F(E_i, k_j, \Omega_j)$, qui d'après la relation de définition (44) n'est autre que la dispersion en énergie ΔE du coefficient $C(k_i, \Omega_i)$. On peut donc remplacer la limite $|t| \to \infty$ par la condition $|t| >> \frac{\hbar}{\Delta E}$, c'est-à-dire $|t|$ grand devant le temps de passage du paquet d'ondes libres correspondant en un point (ou ce qui revient au même dans la région de portée du potentiel).

<u>En résumé</u>, (43) compte tenu des relations (46) nous conduit aux relations

$$\text{(47-a)} \quad t \to -\infty \quad \left(t << -\frac{\hbar}{\Delta E}\right) \qquad |\psi^+(t)> \sim |\Phi(t)>$$

$$\text{(47-b)} \quad t \to +\infty \quad \left(t >> \frac{\hbar}{\Delta E}\right) \qquad |\psi^+(t)> \sim |\Phi(t)> + \int d_j \lambda_j |\phi_j> e^{-i\frac{E_j t}{\hbar}}$$

<u>avec les définitions</u> :

$$\text{(47-c)} \quad \int d_j = \iint dk_j \, k_j^2 \, d\Omega_j$$

$$\lambda_j = \lambda(k_j, \Omega_j) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} k_j R(k_j \Omega_j ; k_j \underline{\Omega_i}) \int d\Omega_i \, C(k_j, \Omega_i)$$

Pour le paquet d'ondes $|\psi^-(t)>$ une démonstration analogue peut être faite. Elle conduit notamment au résultat

$$\text{(48)} \quad \text{Si } t \to +\infty \quad (t >> \frac{\hbar}{\Delta E}) \qquad |\psi^-(t)> \sim |\Phi(t)>$$

.../...

d) Conclusion et interprétation physique.

Nous venons donc de montrer que le paquet d'ondes $|\Psi^+(t)>$, formé à l'aide des états stationnaires de collision, se trouve dans le passé lointain (en fait si $t << -\frac{\hbar}{\Delta E}$) pratiquement confondu avec le paquet d'ondes libres $|\Phi(t)>$ construit à l'aide des mêmes coefficients.

De même le paquet d'ondes $|\Psi^-(t)>$, dans le futur lointain (en fait si $t >> \frac{\hbar}{\Delta E}$) sera pratiquement confondu avec le paquet d'ondes libres $|\Phi(t)>$ correspondant.

De tels résultats sont extrêmement importants en ce qui concerne la théorie des collisions : dans une expérience de collision, on prépare en effet les particules incidentes, dans un passé lointain, loin de la cible, dans une région où le potentiel V n'existe pas.

L'état initial correspond donc à un paquet d'ondes libres $|\Phi(t)>$ constitué à l'aide des $|\phi_i>$. Mais les $|\phi_i>$ n'étant pas des états propres de H, l'évolution d'un tel paquet d'ondes pendant et après la collision n'est pas facile à calculer. L'intérêt des états stationnaires de collision apparaît ici : nous venons en effet de montrer que dans le passé lointain (c'est-à-dire longtemps avant la collision), il revient au même de développer le paquet d'ondes suivant les états libres $|\phi_i>$ ou les états stationnaires de collision $|\psi_i^+>$. On peut donc prendre pour état initial de la collision un état $|\Psi^+(t)>$, au lieu de $|\Phi(t)>$. Les $|\psi_i^+>$ étant, eux, des états propres de H, l'évolution de $|\Psi^+(t)>$ est connue et conduit pour le futur lointain (c'est-à-dire longtemps après la collision) à la formule (47-b). Cette formule, qui décrit donc l'état, après collision d'un paquet d'ondes libres incident, est très importante car c'est elle qui va nous permettre de calculer les sections efficaces de collision.

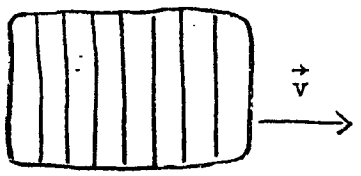
Nous pouvons déjà, à ce stade, remarquer qu'elle représente le paquet d'ondes libres incident auquel s'ajoute un paquet d'ondes libres, diffusé dans toutes les directions de l'espace, mais dont le module du vecteur d'onde est centré autour de la valeur k_i du paquet incident

.../...

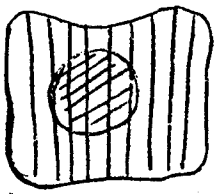
(en raison du terme C (k_j, Ω_i) de la relation (47-c) ce qui n'est autre que l'expression de la conservation de l'énergie au cours de la collision élastique.

Enfin, si on veut avoir une représentation spatio-temporelle de la collision, il faut passer en représentation r et appliquer la méthode de la phase stationnaire pour déterminer la répartition à chaque instant du paquet d'ondes. On obtient alors l'image représentée par les figures suivantes (cf Messiah, p. 316 et suivantes).

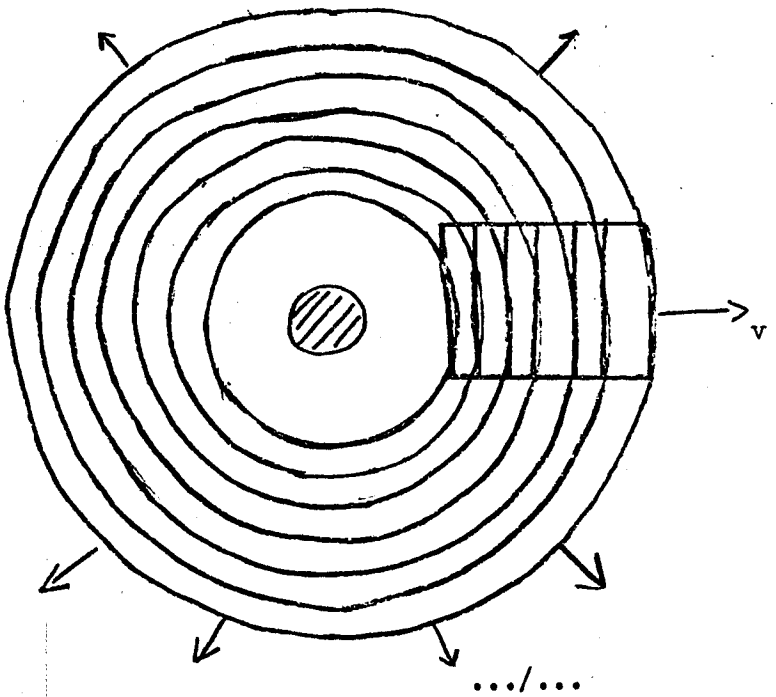
I



II



III



.../...

Nous avons ainsi établi un nouveau lien physique entre les états stationnaires de collision $| \psi_i^+ >$ et les états libres $| \Phi_i >$, par l'intermédiaire des paquets d'ondes. C'est cette dernière propriété des $| \psi_i^+ >$ qui a le plus de signification physique car nous venons de montrer qu'elle est liée de façon évidente à la description même de l'expérience physique. Elle va nous permettre également d'éclairer sous un jour nouveau "l'approche adiabatique" ou celle de l'introduction progressive de l'état "initial" faites aux § 1°) et 2°) :

e) Lien avec les 2 autres approches physiques (§ C-1 et C-2)

Plus la fonction de répartition $C(k_i, \Omega_i)$ est étroite autour des valeurs moyennes k_i et Ω_i, plus le paquet d'ondes $| \Phi(0) >$ est proche de l'état stationnaire $| \phi_i >$ et plus le paquet d'ondes $| \Psi^+(0) >$ est proche de l'état stationnaire de diffusion $| \psi_i^+ >$, $| \phi_i >$ et $| \psi_i^+ >$ sont les paquets d'ondes à l'instant $t = 0$ à la limite où on a remplacé $C(k_i, \Omega_i)$ par une fonction de Dirac au point k_i, Ω_i. Mais tant que $C(k_i, \Omega_i)$ possède une certaine dispersion ΔE en énergie, on a vu qu'il existe un temps $t << - \frac{\hbar}{\Delta E}$, tel que le "paquet de collision" qui est très proche de l'état stationnaire de collision à l'instant $t = 0$, se réduise à ce temps au "paquet libre", qui est lui très proche de l'état libre $| \phi_i >$.

Dans les deux autres approches physiques que nous avons données, le fait d'établir la perturbation sur un intervalle de temps $\hbar/\varepsilon$ ou d'introduire progressivement l'état initial sur un intervalle de temps $\hbar/\varepsilon$ fait que l'état obtenu à l'instant $t = 0$ n'est pas (pour $\varepsilon \neq 0$) un état propre de H. Il existe sur son énergie une incertitude, qui provient de sa préparation même de l'ordre de ε. On peut encore dire, qu'avant de faire tendre $\varepsilon \to 0$, l'état obtenu à l'instant $t = 0$, $| \psi_i^+ >_\varepsilon$ qui obéit à l'équation (cf page 114)

$$| \psi_i^+(0) >_\varepsilon = | \phi_i > + \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} V | \phi_i >$$

.../...

est une superposition d'états stationnaires $|\psi_i^+>$ avec une dispersion de l'ordre de ε. $|\psi_i^+>_\varepsilon$ représente donc en quelque sorte un "paquet d'ondes" de largeur en énergie ε, auquel nous pouvons appliquer les résultats précédents .

En d'autres termes, le fait d'introduire progressivement la perturbation (ou l'état initial) sur un temps de l'ordre de $\hbar/\varepsilon$ est une façon commode de simuler un paquet d'ondes de dispersion en énergie ε (*) Il est de plus beaucoup plus aisé de travailler avec des états du type $|\psi_i^+>_\varepsilon$ qu'avec des paquets d'ondes. C'est là tout l'intérêt de la théorie formelle des collisions qui est basée sur l'emploi systématique des états $|\psi_i^+>_\varepsilon$.

Il faut cependant prendre une précaution essentielle : le paramètre ε, qui a été introduit dans tous les calculs a, ainsi que nous venons de le voir, une signification physique très simple et fondamentale : il représente l'incertitude sur l'énergie dans l'expérience physique réelle : cette incertitude existe toujours. Tous les calculs mathématiques conduisant aux grandeurs physiques devront donc être faits avec un ε fini différent de zéro. Ce n'est qu'à la fin des calculs qu'on pourra faire tendre ε vers zéro. Deux cas peuvent alors se présenter : ou bien la limite existe et elle représente la grandeur physique cherchée dans le cas où la définition en

.../...

(*) On peut encore dire qu'il revient au même de "faire passer" le paquet d'ondes pendant un temps $\hbar/\Delta E$ devant la perturbation (ce qui correspond à l'expérience physique réelle) ou, par exemple, de brancher la perturbation sur une onde plane libre pendant le même temps (§ C-1).

énergie de l'expérience était très bonne; ou bien la limite n'existe pas ou est absurde : cela signifie alors que le résultat physique dépend crucialement de la forme du paquet d'ondes et la théorie formelle des collisions ne peut s'appliquer : il faut raisonner sur les paquets d'ondes. En d'autres termes, tant que le résultat physique est indépendant de la forme du paquet d'ondes incident, la théorie formelle des collisions s'applique et permet de résoudre les problèmes de façon élégante. Nous allons d'ailleurs en voir un exemple en appliquant toute l'étude précédente à la théorie des collisions.

D - Application de l'étude précédente : Théorie des collisions

1°) Définition de la section efficace différentielle de diffusion

a) Probabilité de transition :

Soit $P(\Omega_j, t)\, d\Omega_j$ la probabilité de trouver à l'instant t le vecteur d'onde de la particule dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

Soit $W(\Omega_j, t)$ la dérivée $\frac{d}{dt} P(\Omega_j, t)$.

La quantité $d\Omega_j\, dt\, W(\Omega_j, t)$ représente la probabilité pour qu'entre les instants t et t + dt la particule ait été diffusée dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

Si $W(\Omega_j, t)$ est indépendant du temps, on définit alors $W(\Omega_j)$ comme la probabilité de transition par unité de temps.

Enfin, si $\vec{k}_j \neq \vec{k}_i$, vecteur d'onde de la particule incidente, il est évident que $P(\Omega_j - \infty) = 0$.

$P(\Omega_j, + \infty)\, d\Omega_j$ représente la probabilité totale pour qu'après la collision la particule ait été diffusée dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$ et on a la relation

$$P(\Omega_j, + \infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\Omega_j, t)\, dt$$

.../...

b) Flux des particules libres :

Supposons maintenant que V = 0 et que la particule est toujours libre.

Appelons $\vec{J}(\vec{r}, t)$ le flux à l'instant t, au point $\vec{r}$ de la particule libre et prenons le point $\vec{r}$ à l'intérieur de la zone, d'extension r_o où règne le potentiel V. Le flux $\vec{J}(\vec{r}, t)$ ne varie d'ailleurs pas d'un point à l'autre de cette zone si, comme nous en avons fait l'hypothèse, la largeur du paquet d'ondes est grande devant r_o.

Soit $\rho(\vec{r}, t)$ la densité de probabilité de présence de la particule libre en $\vec{r}$ à l'instant t. On a alors

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t)\,\vec{v} = \rho(\vec{r}, t)\,\frac{\hbar \vec{k}_i}{m}$$

Soit σ une surface située en $\vec{r}$ et perpendiculaire à la vitesse initiale de la particule libre : la probabilité totale pour que la particule libre soit passée à travers σ est

$$\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t)\, dt.$$

c) Définition de la section efficace différentielle de diffusion :

La section efficace différentielle de diffusion pour l'angle solide Ω_j est une surface $\sigma(\Omega_j)$ définie de la façon suivante :

La probabilité globale pour que, sous l'effet de V, la particule soit diffusée dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$ est égale à $d\Omega_j$ fois la probabilité globale pour que la particule passe à travers la surface $\sigma(\Omega_j)$ si elle restait toujours libre. ($\sigma(\Omega_j)$ est perpendiculaire à la vitesse de la particule incidente et située en un point $\vec{r}$ où règne le potentiel V).

.../...

Par définition, on a donc

$$\sigma(\Omega_j)\, d\Omega_j \int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t)\, dt = d\Omega_j\, P(\Omega_j, +\infty)$$

Soit

$$\sigma(\Omega_j) = \frac{P(\Omega_j, +\infty)}{\int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r},t)\, dt} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Omega_j, t)\, dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r},t)\, dt} \qquad (49)$$

Vis-à-vis de la diffusion dans la direction Ω_j, tout se passe donc comme si le potentiel V était remplacé par la surface $\sigma(\Omega_j)$, perpendiculaire à la vitesse de la particule libre incidente : toute particule libre passant à travers $\sigma(\Omega_j)$ est diffusée dans la direction Ω_j, d'où le nom de section efficace de diffusion donné à $\sigma(\Omega_j)$.

La définition (49) présente une très grande importance car elle est indépendante de la forme du paquet d'ondes si celui-ci est suffisamment large (c'est ce que nous démontrons plus loin). La notion de section efficace présente ainsi un très grand intérêt physique et elle correspond bien à ce que mesure l'expérimentateur.

Nous n'avons jusqu'ici étudié que la diffusion d'une seule particule par un seul centre diffuseur. Les problèmes réels sont plus compliqués du fait des interactions possibles entre les particules incidentes et de la diffusion multiple due au grand nombre de particules de la cible. Mais nous n'étudierons pas ces problèmes.

Notons enfin que l'on obtient la section efficace totale en sommant sur les angles solides la section efficace différentielle de diffusion

$$\sigma_{total} = \int_{(4\pi)} \sigma(\Omega)\, d\Omega \qquad (50)$$

Pour effectuer le calcul de la section efficace différentielle de diffusion, nous allons utiliser deux méthodes :

.../...

a) La méthode des paquets d'ondes, la plus physique, qui nous permettra d'interpréter de façon physique simple les conditions mathématiques qui rendent la section efficace indépendante de la forme du paquet d'ondes.
b) La théorie formelle des collisions, beaucoup plus simple, mais présentant des points délicats qu'il nous faudra discuter.

2°) Calcul de la section efficace par la méthode des paquets d'ondes

a) Plan du calcul :

A l'instant $t = -\infty$, nous envisageons le paquet d'ondes libres $| \Phi(t) >$, qui est équivalent au paquet $| \Psi^{+}(t) >$.

A l'instant $t = +\infty$, le paquet d'ondes est représenté par la formule (47-b). Nous calculerons tout d'abord la probabilité $P(\Omega_j, +\infty)\, d\Omega_j$ pour que la particule ait alors sa direction comprise dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

Nous calculerons ensuite le flux du paquet d'ondes libres incident en un point où règne le potentiel $V(\vec{r})$, à l'instant t, puis nous intègrerons le flux de $-\infty$ à $+\infty$ dans le temps.

Nous calculerons enfin la section efficace en appliquant la relation (49).

b) Calcul de $P(\Omega_j, +\infty)$:

Nous ne ferons le calcul de la section efficace que pour une direction Ω_j nettement différente de Ω_i de façon que dans le calcul de $P(\Omega_j, +\infty)$, seul le 2e terme de la relation (47-b) intervienne : physiquement, cela revient à placer le détecteur dans une direction différente de la direction incidente, de façon à éviter qu'il ne détecte le paquet d'ondes non diffusé.

D'après (47-b), la probabilité de trouver à $t = +\infty$ la direction du vecteur d'onde entre Ω_j et $\Omega_j + d\Omega_j$ et sa longueur entre k_j et $k_j + dk_j$ est

$$| \lambda(k_j, \Omega_j) |^2 k_j^2 \, dk_j \, d\Omega_j .$$

.../...

On obtient $P(\Omega_j, +\infty)$ en sommant sur k_j :

$$(51) \quad P(\Omega_j, +\infty) = \int_0^\infty |\lambda(k_j, \Omega_j)|^2 k_j^2 \, dk_j$$

$\lambda(k_j, \Omega_j)$ est donné par la relation (47-c).
Dans cette relation, $k_j R(k_j \Omega_j; k_j \underline{\Omega_i})$ varie notablement sur des intervalles en k_j de l'ordre de $1/r_o$ (r_o : portée du potentiel), c'est-à-dire varie très peu sur l'intervalle de variation de $C(k_j, \Omega_i)$, la longueur du paquet d'ondes étant très grande devant r_o.

On peut donc remplacer, dans la formule (51) le terme $k_j R(k_j, \Omega_j; k_j \underline{\Omega_i})$ qui figure dans l'expression de $\lambda(k_j, \Omega_j)$ par $\underline{k_i} R(\underline{k_i} \Omega_j, \underline{k_i} \underline{\Omega_i})$:

Compte tenu de cette remarque et de (47-c), (51) devient :

$$(52) \quad P(\Omega_j, +\infty) = \frac{4\pi^2 m^2}{\hbar^4} \underline{k_i}^2 |R(\underline{k_i} \Omega_j; \underline{k_i} \underline{\Omega_i})|^2 \int k_j^2 dk_j \left| \int d\Omega_i \, C(k_j, \Omega_i) \right|^2$$

Toujours en raison de la variation rapide de $C(k_j, \Omega_i)$ autour de k_i, on peut maintenant remplacer dans (52) $\underline{k_i}^2 \int k_j^2 \, dk_j \left| \int d\Omega_i \, C(k_j, \Omega_i) \right|^2$ par $\underline{k_i}^4 \int dk_i \left| \int d\Omega_i \, C(k_i, \Omega_i) \right|^2$ ou encore par $\int dk_i \left| \int d\Omega_i \, k_i^2 \, C(k_i, \Omega_i) \right|^2$.

(52) devient alors

$$(53) \quad P(\Omega_j, +\infty) = \frac{4\pi^2 m^2}{\hbar^4} |R(\underline{k_i} \Omega_j; \underline{k_i} \Omega_i)|^2 . \int dk_i \left| \int d\Omega_i \, k_i^2 \, C(k_i, \Omega_i) \right|^2$$

c) Calcul de $\int_{-\infty}^{+\infty} \underline{J(\vec{r}, t)} \, dt$:

.../...

- Nous devons calculer le flux en un point $\vec{r}$ où règne le potentiel, du paquet d'ondes libres. Ce flux $J(\vec{r}, t)$ est égal à $\vec{v}.\ \rho(\vec{r}, t) =$

$$= \hbar \frac{k_i}{m} \mid \Phi(\vec{r}, t) \mid^2$$

On a donc

$$(54) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t)\, dt = \frac{\hbar k_i}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \mid \Phi(\vec{r}, t) \mid^2 dt$$

- Le paquet d'ondes libres $\mid \Phi >$ est composé d'ondes planes $\phi_{\vec{k}_i}$ dont les directions sont légèrement dispersées autour de la direction Ω_i qu'on prendra pour axe Oz. Cette dispersion des directions est responsables des dimensions transversales finies du paquet d'ondes. Elle ne se fait sentir que sur les bords latéraux du paquet d'ondes. Au centre du paquet, notamment dans la région où règne le potentiel V, la fonction d'onde est la même que si on remplaçait chaque onde plane (k_i, Ω_i) par l'onde plane du vecteur d'onde k_i dirigé suivant Oz. Cette approximation n'est valable que si la région où règne le potentiel peut être considérée comme "au centre" du paquet d'ondes, donc si les dimensions transversales du paquet d'ondes sont grandes devant la portée du potentiel. On peut alors remplacer le paquet d'ondes libres

$$\Phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iint k_i^2\, dk_i\, d\Omega_i\, C(k_i, \Omega_i)\, e^{i \vec{k}_i . \vec{r}}\, e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}}$$

par le paquet à une dimension

$$\Phi(z, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int dk_i\, e^{i k_i z} \left[\iint k_i^2\, d\Omega_i\, C(k_i, \Omega_i) \right] e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}}$$

Posons $\gamma(k_i) = \int k_i^2\, d\Omega_i\, C(k_i, \Omega_i)$

On a alors

$$(55) \qquad \Phi(z,t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int dk_i\, \gamma(k_i)\, e^{i k_i z}\, e^{-i \frac{\hbar k_i^2}{2m} t}$$

.../...

Dans (55), nous pouvons écrire après un calcul élémentaire :

$$(56)\quad e^{-\frac{i\hbar k_i^2}{2m}t} = e^{-i\frac{\hbar}{2m}(k_i-\underline{k_i})^2 t}\, e^{-i\frac{\hbar}{m}\underline{k_i}\,k_i\,t}\, e^{\frac{i\hbar}{2m}\underline{k_i}^2 t}$$

Dans (54), l'intégration de $-\infty$ à $+\infty$ s'effectuera en pratique sur un intervalle de temps de l'ordre du passage du paquet d'ondes au point $\vec{r}$, qui est $\Delta t = \frac{m}{\hbar k\,\Delta k}$ (cf page 118).

Pendant cet intervalle de temps, la phase de la première exponentielle du second membre de (56) varie d'un terme de l'ordre

$$\frac{\hbar}{2m}\,\frac{\Delta k^2\, m}{\hbar k \Delta k} = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta k}{k}\,.$$

Or nous avons fait l'hypothèse que $\frac{\Delta k}{k} \ll 1$ (étalement négligeable du paquet d'ondes). La phase de la première exponentielle varie donc très peu autour de zéro et on peut remplacer $e^{-\frac{i\hbar}{2m}(k_i - \underline{k_i})^2 t}$ par 1.

La troisième exponentielle est un facteur de phase indépendant de la variable k_i et qui disparaîtra quand on formera $|\Phi(z, t)|^2$.

Finalement, on peut écrire

$$J(\vec{r}, t) = J(z, t) = \frac{\hbar\,\underline{k_i}}{m}\,|\Phi(z, t)|^2$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar\,\underline{k_i}}{m}\left|\int_0^\infty dk_i\,\gamma(k_i)\, e^{i k_i \left(z - \frac{\hbar}{m}\underline{k_i}\, t\right)}\right|^2$$

Posons $z - \frac{\hbar}{m}\underline{k_i}\, t = u$

$J(z, t)$ devient $J(z, u)$ avec

$$J(z, u) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar\,\underline{k_i}}{m}\iint dk_i\, dk_j\, \gamma(k_i)\gamma^*(k_j)\, e^{i(k_i - k_j)\, u}\,.$$

et enfin $\int_{-\infty}^{+\infty} J(z, t)\, dt = \frac{m}{\hbar\,\underline{k_i}} \int_{-\infty}^{+\infty} J(z, u)\, du$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint dk_i\, dk_j\, du\, \gamma(k_i)\, \gamma^*(k_j)\, e^{i\,(k_i - k_j)\, u}$$

.../...

L'intégration sur u donne $2\pi\ \delta(k_i - k_j)$

et finalement $$\int_{-\infty}^{+\infty} J(z, t)\, dt = \frac{1}{4\pi^2} |\gamma(k_i)|^2$$

(57) $$= \frac{1}{4\pi^2} \left| \int k_i^2\, d\Omega_i\, C(k_i, \Omega_i) \right|^2$$

d) Calcul de $\sigma(\Omega_j)$:

De (49), (53) et (57), on déduit

(58) $$\sigma(\Omega_j) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |R(\underline{k_i}\ \Omega_j, \underline{k_i}\ \Omega_i)|^2$$

Nous avons ainsi obtenu, comme annoncé, une section efficace de diffusion indépendante de la forme du paquet d'ondes, le terme dépendant de cette forme $\int k_i^2\, d\Omega_i\, C(k_i, \Omega_i)$ s'étant éliminé dans le quotient des relations (53) et (57); il est à noter que la probabilité $P(\Omega_j, +\infty)$ et le flux $\int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t)\, dt$ n'étaient pas, quant à eux, indépendants de cette forme

Le calcul que nous venons de faire est rigoureux moyennant les conditions imposées au paquet d'ondes (longueur et largeur suffisantes). Si ces conditions n'étaient pas satisfaites, il n'aurait pas été possible de définir une section efficace indépendante de la forme du paquet d'ondes.

La relation (58) nous montre l'importance de la matrice R_{ji} de réaction qui, à elle seule, permet de calculer les sections efficaces. Notons enfin que la formule (58) se différencie par un facteur $(2\pi)^6$ des formules de certains auteurs qui utilisent au lieu d'ondes planes "normées" à l'unité, $(\frac{1}{2\pi})^{3/2} e^{i k_i r}$, comme nous l'avons fait, des ondes planes non "normées" $e^{i k_i r}$. Le facteur $(2\pi)^6$ se retrouve alors dans l'élément de matrice $|R_{ji}|^2$.

.../...

3°) Calcul de σ par la théorie formelle des collisions

a) Introduction : Les calculs à l'aide des paquets d'ondes, dont la signification physique est très claire, sont longs et assez pénibles.

La théorie formelle des collisions consiste à travailler avec des "quasi états de collision" $| \psi_i^+ >_\varepsilon$ qui vérifient l'équation de Lippmann-Schwinger

$$| \psi_i^+ >_\varepsilon = | \phi_i > + \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V | \psi_i^+ >_\varepsilon \qquad (59)$$

avec un paramètre ε petit mais non nul, ce qui permet de simuler un paquet d'ondes.

Les calculs sont alors beaucoup plus simples, mais comportent de nombreux pièges. En règle générale, il faut garder à l'esprit le sens physique de ε qui représente la dispersion en énergie de la particule incidente et ne faire tendre ε vers zéro qu'à la fin des calculs.

Supposons donc qu'à l'instant $t = 0$, la particule ait été préparée de telle manière qu'elle se trouve dans l'état $| \psi_i^+ >_\varepsilon$ défini par la relation (59). $| \psi_i^+ >_\varepsilon$ n'est pas un état propre de H. C'est un état approché ayant une dispersion ε en énergie. Il évolue, après $t = 0$, sous l'effet du hamiltonien $H = T + V$ et à un instant t, il devient

$$| \psi_i^+ (t) >_\varepsilon = e^{-i \frac{Ht}{\hbar}} | \psi_i^+ >_\varepsilon \qquad (60)$$

La probabilité de trouver à l'instant t la particule dans l'état $| \phi_j >$, $P_{ji}(t)$ s'écrit :

$$P_{ji}(t) = |< \phi_j | \psi_i^+ (t) >_\varepsilon |^2 \qquad (61)$$

Nous allons tout d'abord calculer la dérivée à l'instant $t = 0$ de cette quantité, puis nous rattacherons cette dérivée à la section efficace.

.../...

b) Calcul de $\left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t)\right]_{t=0}$

En dérivant la formule (60) par rapport au temps, on obtient :

$$(62) \qquad \frac{d}{dt} \mid \psi_i^+(t) >_\varepsilon = \frac{1}{i\hbar} H e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} \mid \psi_i^+ >_\varepsilon$$

Compte tenu de (61) et (62), on a :

$$\left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t)\right]_{t=0} = \left[\frac{d}{dt} < \phi_j \mid \psi_i^+(t) >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+(t) \mid \phi_j >\right]_{t=0}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left[< \phi_j|H| \psi_i^+ >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+ |\phi_j > - < \phi_j| \psi_i^+ >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+|H| \phi_j >\right]$$

Le terme entre crochets est égal à la différence de deux termes complexes conjugués l'un de l'autre. On a donc

$$\left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t)\right]_{t=0} = \frac{2}{\hbar} I_m\left[< \phi_j|H| \psi_i^+ >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+| \phi_j >\right] \qquad (63)$$

Rappelons que H = T + V.

On a notamment

$$< \phi_j|T| \psi_i^+ >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+ |\phi_j > = E_j \mid < \phi_j \mid \psi_i^+ >_\varepsilon |^2$$

($\mid \phi_j >$ est en effet un état propre de T de valeur propre E_j).

Or $E_j \mid < \phi_j \mid \psi_i^+ >_\varepsilon |^2$ qui est réel, a sa partie imaginaire nulle.

Finalement, on peut donc, dans (63), remplacer H par V et on obtient

$$(64) \qquad \left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t)\right]_{t=0} = \frac{2}{\hbar} I_m\left[<\phi_j|V| \psi_i^+ >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+ \mid \phi_j >\right]$$

Posons

$$(65) \qquad < \phi_j \mid V \mid \psi_i^+ >_\varepsilon = R_{ji}^{(\varepsilon)}$$

D'autre part, pour calculer $_\varepsilon< \psi_i^+ \mid \phi_j >$, remplaçons $\mid \psi_i^+ >_\varepsilon$ par son expression (59); on obtient alors

.../...

$$(66)\qquad {}_{\varepsilon}\langle \psi_i^{+} \mid \phi_j \rangle = \delta\,(i-j) + \frac{1}{E_i - E_j - i\varepsilon}\ {}_{\varepsilon}\langle \psi_i^{+} \mid V \mid \phi_j \rangle$$

$$= \delta\,(i-j) + \frac{1}{E_i - E_j - i\varepsilon}\ R_{ji}^{(\varepsilon)\,*}$$

Compte tenu de (65) et (66), (64) devient :

$$(67)\qquad \left[\frac{d}{dt}\,P_{ji}(t)\right]_{t=0} = \frac{2}{\hbar}\left[I_m\,R^{\varepsilon}_{ji}\,\delta\,(i-j) + \frac{\varepsilon}{(E_i-E_j)^2+\varepsilon^2}\mid R_{ji}^{(\varepsilon)}\mid^2\right]$$

Nous n'avons en toute rigueur calculé la dérivée $\frac{d}{dt}\,P_{ji}(t)$ qu'au point $t = 0$. Cependant, on peut montrer, en calculant la dérivée seconde, que $\frac{d}{dt}\,P_{ji}$ varie très peu sur des temps inférieurs à $\hbar/\varepsilon$. On peut donc considérer $\frac{d}{dt}\,P_{ji}$ comme une constante, W_{ji}, donnée par la formule (67) et représentant la probabilité de transition par unité de temps vers l'état $\mid \phi_j \rangle$.

Comme nous l'avons déjà fait, nous allons supposer que $i \neq j$, autrement dit que l'observation se fait dans une direction différente de la direction incidente. On a alors, d'après (67),

$$(68)\qquad W_{ji} = \frac{2}{\hbar}\ \frac{\varepsilon}{(E_i-E_j)^2+\varepsilon^2}\ \mid R_{ji}^{(\varepsilon)}\mid^2$$

Nous voyons que la probabilité de transition n'est appréciable que si l'énergie E_j est égale à E_i à ε près. Ceci rend compte de la conservation de l'énergie, compte tenu de l'incertitude ε sur l'état initial.

Nous devons calculer en fait la probabilité de transition par unité de temps $W\,(\Omega_j)\,d\Omega_j$ vers un état dont le vecteur d'onde k_j pointe dans l'angle solide $(\Omega_j,\ \Omega_j + d\Omega_j)$.

.../...

Nous avons évidemment (en supposant que R^{ε}_{ji} varie peu lorsque k_j varie autour de k_i)

$$(69)\quad W(\Omega_j)\, d\Omega_j = d\Omega_j \int k_j^2\, dk_j\, W_{ji}$$

$$= d\Omega_j \frac{2\pi}{\hbar} \left| R_{ji}^{(\varepsilon)} \right|^2 \int k_j^2\, dk_j \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(E_i - E_j)^2 + \varepsilon^2}$$

avec le changement de variable

$$E_j = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m}, \text{ (69) devient}$$

$$W(\Omega_j) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| R_{ji}^{(\varepsilon)} \right|^2 \frac{m}{\hbar^2} \int k_j\, dE_j \frac{\varepsilon}{\pi \left[\varepsilon^2 + (E_j - E_i)^2\right]}$$

Si ε est suffisamment petit, l'intégrale en E_j donne tout simplement k_i et on obtient

$$(70)\quad W(\Omega_j) = \frac{2\pi\, m\, k_i}{\hbar^3} \left| R_{ji}^{(\varepsilon)} \right|^2 \quad (\text{avec } k_j = k_i \text{ dans } R^{\varepsilon}_{ji})$$

c) Calcul de la section efficace :

Il ne nous reste plus qu'à calculer le flux de l'onde plane incidente $| \phi_i >$. En représentation $| \vec{r} >$, $< \vec{r} \mid \phi_i > = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$

et $J = v_i \rho = \frac{\hbar k_i}{m} \left| \phi_i(r) \right|^2 = \frac{\hbar k_i}{m} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3$

Le flux est également indépendant du temps. En utilisant (49), il vient alors

$$(71)\quad \sigma_{\varepsilon}(\Omega_j) = \frac{W(\Omega_j)}{J} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} \left| R_{ji}^{(\varepsilon)} \right|^2$$

Ce n'est que maintenant que nous pouvons faire tendre (ε) vers zéro. D'après (65), on a

$$R_{ji}^{(\varepsilon)} = < \phi_j \mid V \mid \phi_i > + < \phi_j \mid V \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V \mid \psi_i^+ >_{\varepsilon}$$

.../...

Lorsqu'on fait tendre $\varepsilon \to 0$, les seules divergences pourraient provenir du terme en $\frac{1}{E_i - T + i\varepsilon}$. Mais cet opérateur est entouré par les opérateurs V et n'agit pas directement sur une fonction $| \phi_j >$.
On peut ainsi montrer qu'en général, $R_{ji}^{(\varepsilon)}$ converge régulièrement vers $< \phi_j | V | \psi_i^+ > = R_{ji}$ lorsque $\varepsilon \to 0$. Lorsque ε est suffisamment petit, $R_{ji}^{(\varepsilon)}$ est pratiquement égal à R_{ji} et varie très peu quand k_j varie autour de k_i, ce qui justifie l'hypothèse faite pour établir (69) et permet de replacer R_{ji} par $R(k_i, \Omega_j, k_i \Omega_i)$.

Finalement

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \sigma_\varepsilon (\Omega) = \sigma (\Omega)$$

avec $\sigma(\Omega) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |R(k_i, \Omega_j ; k_i \Omega_i)|^2$

Nous retrouvons ainsi l'expression (58).

d) Remarques diverses :

α) Ressemblance de la formule (68) avec la règle d'or de Fermi :

La formule (68), donnant la probabilité par unité de temps W_{ji} est rigoureuse. Cependant, si on remplace R_{ji} par $< \phi_j | V | \phi_i > = V_{ji}$ (approximation de Born), on obtient la relation approchée

$$W_{ji} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) | V_{ji}|^2$$

qui n'est autre que la règle d'or de Fermi.

β) Difficultés de la théorie formelle des collisions :

Nous avons longuement insisté sur le fait qu'il fallait raisonner avec des états $| \psi_i^+ >_\varepsilon$ avec ε fini non nul, de façon à simuler un paquet d'ondes physique de dispersion en énergie ε. Si dans l'expression (61) :

$$P_{ji}(t) = |< \phi_j | \psi_i^+ (t) >_\varepsilon |^2$$

on avait fait tendre dès le début ε vers zéro, $| \psi_i^+ (t) >_\varepsilon$ aurait été remplacé à la limite par l'état stationnaire $| \psi_i^+ > e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}}$ et $P_{ji}(t)$ aurait été une constante indépendante du temps. On aurait alors eu $W_{ji} = 0$.

.../...

De même si dans l'expression (63) de W_{ji} :

$$W_{ji} = \frac{2}{\hbar} I_m < \phi_j \mid H \mid \psi_i^+ >_\varepsilon \; _\varepsilon< \psi_i^+ \mid \phi_j >$$

on avait fait tendre ε vers zéro, et remplacé $\mid \psi_i^+ >_\varepsilon$ par $\mid \psi_i^+ >$, fonction propre de H de valeur propre E_i, on aurait eu

$$W_{ji} = \frac{2}{\hbar} E_i \; I_m \mid < \phi_j \mid \psi_i^+ > \mid^2 = 0.$$

On voit ainsi clairement qu'en théorie formelle des collisions il ne faut faire tendre $\varepsilon \to 0$ qu'à la fin des calculs. Ceci ne résulte pas d'un simple artifice mathématique, mais se trouve lié à la signification physique même de ε.

Citons comme dernier exemple le cas où, au lieu de traiter le spectre continu, on a enfermé la particule dans une boîte de côté L. On est alors amené à la fin des calculs à faire tendre $L \to \infty$ et $\varepsilon \to 0$. Or, il intervient dans le calcul des termes du type εL^3 qui conduisent à une forme indéterminée : c'est la nature physique de ε qui permet de lever l'indétermination : ε étant la dispersion en énergie du "pseudo paquet d'ondes", la longueur de ce dernier est de l'ordre de $\frac{\hbar}{\varepsilon} v$. Pour que les conditions aux limites ne modifient pas le problème, il faut évidemment que l'on ait $L >> \ell$ soit $L\varepsilon >> \hbar v$. Il faut donc à la fin des calculs faire tendre $\varepsilon L^3 \to \infty$.

γ) Expression de la section efficace en fonction de l'amplitude de diffusion $f(k_i, \theta, \phi)$:

En posant dans la formule (14), page 100, $k_i \vec{n} = k_j$, $f_+(\vec{k}_i, \theta, \phi)$ devient une fonction de $\vec{k}_i$ et de Ω_j qui s'écrit

$$(72) \quad f_+(\vec{k}_i, \Omega_j) = - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int e^{-i \vec{k}_j \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi_{k_i}^+ (\vec{r}') \, d^3(r')$$

$$= - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} (2\pi)^3 R_{ji} = - \frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} R_{ji}$$

On peut donc dans (58) remplacer R_{ji} par $- \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} f(\vec{k}_i, \Omega_j)$. Soit finalement

$$(73) \qquad \sigma(\Omega_j) = \mid f(\vec{k}_i, \Omega_j) \mid^2$$

.../...

4°) Théorème optique

Etudions la quantité $\sum_j W_{ji}$.

Elle s'écrit, d'après (63),

$$\sum_j W_{ji} = \frac{2}{\hbar} I_m \left[{}_\varepsilon\langle \psi_i^+ \mid \phi_j \rangle \langle \phi_j \mid H \mid \psi_i^+ \rangle_\varepsilon \right]$$

$$= \frac{2}{\hbar} I_m \left[{}_\varepsilon\langle \psi_i^+ \mid H \mid \psi_i^+ \rangle_\varepsilon \right]$$

(compte tenu de la relation de fermeture $\sum_j \mid \phi_j \rangle \langle \phi_j \mid = 1$).

Or l'opérateur H est hermitique et sa valeur moyenne dans l'état $\mid \psi_i^+ \rangle_\varepsilon$ est réelle. On a donc

(74) $$\sum_j W_{ji} = 0$$

La relation (74) exprime le fait que la somme des probabilités de transition par unité de temps vers tous les états $\mid \phi_j \rangle$ est nulle : c'est une équation de conservation de la probabilité de présence globale de la particule : en effet, en intégrant (74) on arrive à l'équation

$$\sum_j P_{ji} = C^{te} \text{ (indépendante du temps)}$$

qui exprime le fait que la somme des probabilités pour que la particule soit dans un état $\mid \phi_j \rangle$ quelconque est constante.

La relation (74), compte tenu de (67), conduit à :

$$\frac{2}{\hbar} I_m R_{ii}^{(\varepsilon)} + \frac{2}{\hbar} \iint k_j^2 \, dk_j \, d\Omega_j \, \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E_i - E_j)^2} \mid R_{ji}^{\varepsilon} \mid^2 = 0$$

Si ε est suffisamment petit, $\frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + (E_i - E_j)^2}$ se comporte comme une distribution de Dirac. On a alors

$$\frac{2}{\hbar} I_m R_{ii}^{(\varepsilon)} + \frac{2\pi m k_i}{\hbar^3} \int d\Omega_j \mid R_{ji}^{\varepsilon} \mid^2 = 0$$

.../...

ou, à la limite où $\varepsilon \to 0_+$:

$$\frac{2}{\hbar} I_m R_{ii} + \frac{\hbar k_i}{(2\pi)^3 m} \int \sigma(\Omega_j)\, d\Omega_j = 0$$

ce qui s'écrit encore, compte tenu de (50) :

$$(75) \qquad \sigma_{total} = - (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2 k_i} I_m R_{ii}$$

ou bien, compte tenu de (72) :

$$(75') \qquad \sigma_{total} = \frac{4\pi}{k_i} I_m f(\vec{k}_i, 0)$$

La relation (75) (ou 75') porte le nom de relation de Bohr-Peierls-Placzek et traduit le "Théorème optique" : la section efficace totale de diffusion est proportionnelle à la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion vers l'avant.

Le théorème optique se présente comme une conséquence de la conservation de la norme ou de la probabilité de présence de la particule : physiquement, la probabilité de présence globale de la particule doit se conserver au cours de la collision. Pour qu'il apparaisse, après collision, une probabilité de présence non nulle dans des directions autres que la direction incidente, il faut donc qu'après la collision, la probabilité de présence dans la direction incidente soit plus petite qu'avant la collision. Ceci n'est possible que s'il existe une interférence destructrice entre l'onde transmise (qui est identique à l'onde incidente) et l'onde diffusée vers l'avant, décrite à l'aide de $f(\vec{k}_i, 0)$. La quantité dont diminue la probabilité de présence dans la direction incidente mesure l' "absorption" sur le faisceau incident qui est égale à la probabilité totale de diffusion dans toutes les autres directions, liée à σ_{total}. Il est donc naturel qu'il existe une relation entre σ_{total} et $f(\vec{k}_i, 0)$. Le théorème optique montre de plus que c'est la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion vers l'avant $f(\vec{k}_i, 0)$ qui

.../...

décrit l'absorption sur le faisceau incident.

5°) Approximation de Born

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la quantité essentielle pour le calcul des sections efficaces de collision est l'élément de matrice R_{ji}.

Or on a :

$$R_{ji} = \langle \phi_j \mid V \mid \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_j \mid V \mid \phi_i \rangle + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \langle \phi_j \mid V \frac{1}{E_i - T + i\varepsilon} V \mid \psi_i^+ \rangle$$

Soit en introduisant dans le dernier membre la relation de fermeture

$$\sum_k \mid \phi_k \rangle \langle \phi_k \mid = 1$$

$$R_{ji} = V_{ji} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int dk \frac{V_{jk} R_{ki}}{E_i - E_k + i\varepsilon} \tag{76}$$

L'équation intégrale (76) est l'analogue pour les éléments de la matrice de Réaction de l'équation de Lippmann-Schwinger pour les états de collision. Pour résoudre les différents problèmes de collision, on est amené à appliquer à (76) les diverses méthodes de résolution et d'approximation des équations intégrales.

On peut notamment faire le développement en série de Neumann-Liouville:

$$R_{ji} = V_{ji} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int \frac{V_{jk} V_{ki}}{E_i - E_k + i\varepsilon} dk + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \iint \frac{V_{jk} V_{k\ell} V_{\ell i}}{(E_i - E_k + i\varepsilon)(E_i - E_\ell + i\varepsilon)} dk\, d\ell + \ldots \tag{77}$$

qui porte le nom de Développement de Born des éléments de la matrice de réaction. Ce développement permet de calculer la section efficace sous forme d'un développement limité en V.

Au premier ordre, nous avons l'approximation de Born : $R_{ji} = V_{ji}$ qui conduit à la section efficace :

$$\sigma_1 (\Omega_j) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} \mid V_{ji} \mid^2 \tag{78}$$

Nous n'aborderons pas ici la discussion de la validité de cette approximation, ni de ses applications.

.../...

E - Matrice S

Nous allons maintenant définir et étudier de façon précise la matrice de collision S.

1°) Rappels sur la représentation d'interaction (ou "point de vue de Dirac")

Dans le point de vue de Schrödinger, l'état $|\psi(t)\rangle$ évolue conformément à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

ou encore sous l'effet de l'opérateur unitaire $U(t'', t')$

$$|\psi(t'')\rangle = U(t'', t') |\psi(t')\rangle$$

$U(t'', t')$ vérifiant l'équation

$$i\hbar \frac{d}{dt''} U(t'', t') = H\, U(t'', t')$$

Effectuons sur les vecteurs d'états et sur les observables la transformation unitaire définie par l'opérateur $e^{i\frac{Tt}{\hbar}}$. $|\psi(t)\rangle$ et V deviennent alors :

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{i\frac{Tt}{\hbar}} |\psi(t)\rangle \qquad (79\text{-a})$$

$$\tilde{V}(t) = e^{i\frac{Tt}{\hbar}} V e^{-i\frac{Tt}{\hbar}} \qquad (79\text{-b})$$

Il est alors immédiat de montrer que $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ évolue dans le temps conformément à l'équation :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{V}(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle \qquad (80)$$

.../...

Par définition $|\tilde{\psi}(t)>$ est le vecteur d'état du système dans la "représentation" d'interaction. L'équation (80) montre que $|\tilde{\psi}(t)>$ n'évolue pas si l'interaction V est nulle : autrement dit, le point de vue d'interaction sépare dans le mouvement ce qui provient du hamiltonien de la particule libre T et ce qui provient du potentiel V qui décrit la collision.

On peut montrer aisément que l'équation (80) est équivalente à :

$$(81) \qquad |\tilde{\psi}(t'')> = \tilde{U}(t'', t')\,|\tilde{\psi}(t')>$$

où $\tilde{U}(t'', t')$ est l'opérateur unitaire défini par

$$(82) \qquad \tilde{U}(t'', t') = e^{i\frac{Tt''}{\hbar}}\; U(t'', t')\; e^{-i\frac{Tt'}{\hbar}}$$

vérifiant l'équation

$$(83) \qquad i\hbar\frac{d}{dt''}\tilde{U}(t'', t') = \tilde{V}(t'')\,\tilde{U}(t'', t')$$

et possédant les mêmes propriétés de groupe que $U(t'', t')$:

$$\begin{cases} (84\text{-a}) & \tilde{U}(t'', t') = \tilde{U}(t'', t')\,\tilde{U}(t, t') \\ (84\text{-b}) & \tilde{U}(t'', t') = \tilde{U}^{-1}(t', t'') = \tilde{U}^{\dagger}(t', t'') \\ (84\text{-c}) & \tilde{U}(t, t) = 1 \end{cases}$$

Les opérateurs T et V étant indépendants du temps, nous pouvons de plus écrire :

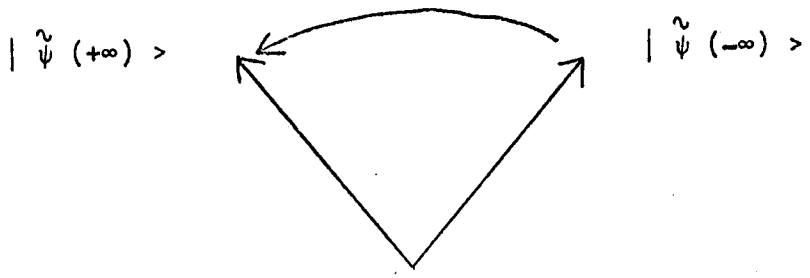
$$U(t'', t') = e^{-i\frac{H}{\hbar}(t'' - t')}$$

et l'équation (82) devient alors :

$$(85) \qquad \tilde{U}(t'', t') = e^{i\frac{Tt''}{\hbar}}\; e^{-i\frac{H}{\hbar}(t'' - t')}\; e^{-i\frac{Tt'}{\hbar}}$$

.../...

L'intérêt de la représentation d'interaction dans le problème de la collision réside dans le fait que le vecteur d'état n'évolue pas si l'interaction est nulle : longtemps avant ou après la collision, les deux systèmes dont on étudie l'évolution sont éloignés l'un de l'autre; ils n'interagissent pas et le vecteur d'état qui les représente dans la représentation d'interaction est immobile : la collision doit donc faire évoluer le vecteur d'état du système d'une position fixe, dans le passé lointain que nous noterons $| \tilde{\psi} (- \infty) >$ à une autre position fixe, dans le futur lointain que nous noterons $| \tilde{\psi} (+ \infty) >$, conformément à la figure ci-dessous



Nous allons étudier, dans ce qui suit, la transformation S qui permet de passer de $| \tilde{\psi} (- \infty) >$ à $| \tilde{\psi} (+ \infty) >$:

$$| \tilde{\psi} (+ \infty) > = S | \tilde{\psi} (- \infty) >$$

et nous allons voir dans quelle mesure on peut assimiler S à $\tilde{U} (+ \infty, - \infty)$.

.../...

2°) Définition de la matrice S. Méthode des paquets d'ondes

a) Position du problème

Soient $| \tilde{\Phi}_A >$ et $| \tilde{\Phi}_B >$ deux paquets d'ondes libres en représentation d'interaction. Ces paquets n'évoluent pas au cours du temps et peuvent s'écrire :

$$(86\text{-a}) \qquad | \tilde{\Phi}_A > = \int C_A (i) \, | \phi_i > \, di$$

$$(86\text{-b}) \qquad | \tilde{\Phi}_B > = \int C_B (j) \, | \phi_j > \, dj$$

Les états $| \tilde{\Phi}_A >$ et $| \tilde{\Phi}_B >$ sont des états physiques puisque leur norme est finie.

Considérons la quantité

$$< \tilde{\Phi}_B \, | \, \tilde{U} (t'', t') \, | \, \tilde{\Phi}_A >$$

qui représente l'amplitude de probabilité pour que le système étant dans l'état $| \tilde{\Phi}_A >$ à l'instant t' se trouve dans l'état $| \tilde{\Phi}_B >$ à l'instant t".

Nous allons montrer que cette quantité admet une limite lorsque $t' \to - \infty$ et $t'' \to + \infty$ et nous appellerons cette limite élément de matrice de la matrice de collision S entre $< \tilde{\Phi}_B |$ et $| \tilde{\Phi}_A >$:

$$(87) \qquad \lim_{\substack{t' \to - \infty \\ t'' \to + \infty}} < \tilde{\Phi}_B \, | \, \tilde{U} (t'', t') \, | \, \tilde{\Phi}_A > = < \tilde{\Phi}_B \, | \, S \, | \, \tilde{\Phi}_A >$$

.../...

b) Définition et propriétés des vecteurs $| \tilde{\psi}_A^+ (t) >$ et $| \tilde{\psi}_B^- (t) >$

Dans la représentation de Schrödinger, considérons les deux paquets de collision associés à $| \Phi_A (t) >$ et $| \Phi_B (t) >$ que nous avons étudiés au § C :

$$| \Psi_A^+(t) > = \int C_A (i) \, | \psi_i^+ > e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} \, di$$

$$| \Psi_B^-(t) > = \int C_B (j) \, | \psi_j^- > e^{-i \frac{E_j t}{\hbar}} \, dj$$

D'après (47-a), (48) et (79-a), nous savons que

$$\lim_{t \to -\infty} | \psi_A^+(t) > = | \Phi_A(t) > = e^{-i \frac{Tt}{\hbar}} | \tilde{\Phi}_A > \qquad (88\text{-a})$$

$$\lim_{t \to +\infty} | \psi_B^-(t) > = | \Phi_B(t) > = e^{-i \frac{Tt}{\hbar}} | \tilde{\Phi}_B > \qquad (88\text{-b})$$

En passant en représentation d'interaction :

$$| \tilde{\psi}_A^+ (t) > = e^{i \frac{Tt}{\hbar}} | \psi_A^+ (t) >$$

$$| \tilde{\psi}_B^- (t) > = e^{i \frac{Tt}{\hbar}} | \psi_B^- (t) >$$

On a d'après (88-a) et (88-b) :

$$\lim_{t \to -\infty} | \tilde{\psi}_A^+ (t) > = | \tilde{\Phi}_A > \qquad (89\text{-a})$$

$$\lim_{t \to +\infty} | \tilde{\psi}_B^- (t) > = | \tilde{\Phi}_B > \qquad (89\text{-b})$$

.../...

c) Limite de $< \tilde{\Phi}_B \mid \tilde{U}(t'', t') \mid \tilde{\Phi}_A >$

Considérons la quantité $< \tilde{\psi}_B^-(t'') \mid \tilde{U}(t'', t') \mid \tilde{\psi}_A^+(t') >$

D'après (84-a), elle est égale à

$$< \tilde{\psi}_B^-(t'') \mid \tilde{U}(t'',0)\, \tilde{U}(0,t') \mid \tilde{\psi}_A^+(t') > = < \tilde{\psi}_B^-(0) \mid \tilde{\psi}_A^+(0) >$$

et donc indépendante de t' et de t".

D'autre part, d'après (89-a) et (89-b), la différence

$$< \tilde{\Phi}_B \mid \tilde{U}(t'', t') \mid \tilde{\Phi}_A > - < \tilde{\psi}_B^-(t'') \mid U(t'', t') \mid \tilde{\psi}_A^+(t') >$$

tend vers zéro lorsque $t'' \to +\infty$ et $t' \to -\infty$.

On en déduit donc :

$$(90) \qquad \lim_{\substack{t' \to -\infty \\ t'' \to +\infty}} < \tilde{\Phi}_B \mid \tilde{U}(t'',t') \mid \tilde{\Phi}_A > = < \tilde{\psi}_B^-(0) \mid \tilde{\psi}_A^+(0) >$$

ce qui constitue la propriété annoncée au § a).

On a donc, d'après (87) :

$$(91) \qquad < \tilde{\Phi}_B \mid S \mid \tilde{\Phi}_A > = < \tilde{\psi}_B^-(0) \mid \tilde{\psi}_A^+(0) >$$

d) Matrice S

A l'instant t = 0, la "représentation" d'interaction est équivalente à celle de Schrödinger. Nous avons donc

$$\mid \tilde{\psi}_A^+(0) > = \mid \psi_A^+(0) > = \int C_A(i) \mid \psi_i^+ > di$$
$$\mid \tilde{\psi}_B^-(0) > = \mid \psi_B^-(0) > = \int C_B(j) \mid \psi_j^- > dj$$

et (91) s'écrit :

$$(92) \qquad < \tilde{\Phi}_B \mid S \mid \tilde{\Phi}_A > = \iint C_A(i)\, C_B^*(j) < \psi_j^- \mid \psi_i^+ > di\, dj$$

Mais, d'autre part, grâce à la relation de fermeture, on a

$$(93) \qquad < \tilde{\Phi}_B \mid S \mid \tilde{\Phi}_A > = \iint di\, dj < \tilde{\Phi}_B \mid \phi_j >< \phi_j \mid S \mid \phi_i >< \phi_i \mid \tilde{\Phi}_A >$$
$$= \iint di\, dj\, C_B^*(j)\, C_A(i) < \phi_j \mid S \mid \phi_i >$$

.../...

(92) et (93) nous conduisent à poser

(94) $\langle \phi_j \mid S \mid \phi_i \rangle = \langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle$

ce qui rejoint la définition formelle (28) de la matrice de collision :

$$S_{ji} = \langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle = \delta (i - j) - 2\pi i \, \delta (E_i - E_j) \, R_{ji}$$

Les éléments de matrice S_{ji} apparaissent ainsi comme des distributions qui agissent sur les fonctions $C_B^* (j) \, C_A (i)$ (cf équation 93).

Remarque :

Nous avons montré que $\langle \tilde{\phi}_B \mid \tilde{U} (t'', t') \mid \tilde{\phi}_A \rangle$ admet une limite lorsque $t' \to - \infty$ et $t'' \to + \infty$, lorsque $\mid \phi_A \rangle$ et $\mid \phi_B \rangle$ sont des paquets d'ondes. Nous avons vu que cette limite se calcule alors naturellement à l'aide des éléments de matrice $\langle \phi_j \mid S \mid \phi_i \rangle = \langle \psi_j^- \mid \psi_i^+ \rangle$. Mais nous n'avons, en aucune façon, prouvé que l'opérateur $\tilde{U} (t'', t')$ admet une limite lorsque $t' \to - \infty$ et $t'' \to + \infty$.

Nous allons étudier maintenant la quantité $\langle \phi_j \mid \tilde{U} (\tau, -\tau) \mid \phi_i \rangle$ et nous constaterons notamment qu'elle n'admet pas de limite lorsque $\tau \to \infty$.

3°) Calcul direct de $\langle \phi_j \mid \tilde{U} (\tau, -\tau) \mid \phi_i \rangle$

Au lieu de raisonner sur des paquets d'ondes, nous allons revenir à une théorie formelle des collisions et raisonner sur des états libres $\mid \phi_i \rangle$. Nous savons qu'il faut alors (cf § C et D) introduire dans l'interaction un facteur de convergence dont nous avons suffisamment explicité la signification physique. Nous allons procéder ici d'une façon quelque peu différente, d'une part pour montrer que l'opérateur $\tilde{U} (t'', t')$ n'admet pas en toute rigueur de limite pour $t'' \to + \infty$ et $t' \to - \infty$, et d'autre part parce que la méthode que nous allons employer est celle qu'utilisent de nombreux auteurs pour introduire la matrice S et calculer la section efficace de collision.

.../...

Nous allons calculer l'amplitude de probabilité $< \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i >$ pour que le système qui était à l'instant $-\tau$ dans l'état libre représenté dans le point de vue d'interaction par le ket fixe $\mid \phi_i >$ se trouve à l'instant $+\tau$ dans l'état $\mid \phi_j >$. Nous étudierons ce que devient cette quantité lorsque τ tend vers l'infini et dans quelle mesure il est possible alors de lui donner un sens.

L'équation (83), compte tenu de (84-c), conduit pour $\tilde{U}(\tau, -\tau)$ à l'équation intégrale :

$$(95) \qquad \tilde{U}(\tau, -\tau) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} \tilde{V}(t') \, \tilde{U}(t', -\tau) \, dt'$$

dont le développement par itérations successives est :

$$(96) \qquad \tilde{U}(\tau, -\tau) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} \tilde{V}(t') \, dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \, \tilde{V}(t') \, \tilde{V}(t'') + \ldots$$

Ce développement (96) a été rencontré à diverses reprises sous des formes légèrement différentes : en effet, d'après (82), on a

$$(97) \qquad \tilde{U}(\tau, -\tau) = e^{i \frac{T\tau}{\hbar}} \, U(\tau, -\tau) \, e^{+i \frac{T\tau}{\hbar}}$$

D'autre part, pour $\tau > 0$, $U(\tau, -\tau)$ est identique à l'opérateur fonction de Green avancée $\mathcal{K}_+(\tau, -\tau)$ (cf formule 39, page 82). On a donc alors

$$(98) \qquad \tilde{U}(\tau, -\tau) = e^{i \frac{T\tau}{\hbar}} \, \mathcal{K}_+(\tau, -\tau) \, e^{i \frac{T\tau}{\hbar}} \qquad (\tau > 0)$$

D'autre part, l'opérateur fonction de Green avancée du système libre ($V = 0$) s'écrit :

$$(99) \qquad \mathcal{K}_o^+(t'', t') = e^{-i \frac{T(t''-t')}{\hbar}} \, \theta(t'' - t')$$

Compte tenu de (79-b), (98) et (99), le développement (96) est identique au développement en série de Neumann-Liouville de l'opérateur fonction de Green avancée (cf formule 43, page 83).

Il faut cependant remarquer que dans le développement (96), les temps sont rangés dans l'ordre $-\tau < \ldots < t'' < t' < \tau$ et que les opérateurs $\tilde{V}(t')$ et $\tilde{V}(t'')$ ne commutant pas, leur ordre dans les intégrales doit être conservé.

A l'aide de (96), nous allons étudier le développement en puissance de V de l'amplitude de probabilité $< \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i >$:

a) Terme d'ordre zéro :

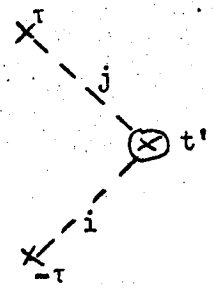
$$< \phi_j \mid 1 \mid \phi_i > = \delta (i - j)$$

b) Terme d'ordre 1 :

$$(100)\quad \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} < \phi_j \mid \tilde{V}(t') \mid \phi_i > dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} < \phi_j \mid e^{i \frac{Tt'}{\hbar}} V e^{-i \frac{Tt'}{\hbar}} \mid \phi_i > dt'$$

$$= \frac{1}{i\hbar} V_{ji} \int_{-\tau}^{\tau} e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}} dt'$$

Il correspond à ce terme l'ensemble des diagrammes :



qui décrivent une transition à l'instant t' de l'état i à l'état j sous l'effet de l'interaction V. Le terme du premier ordre représente l'interférence des chemins correspondant aux diverses valeurs de t', Chaque chemin est pondéré par son amplitude de probabilité $e^{i \frac{(E_j - E_i)\, t'}{\hbar}} V_{ji}$.

.../...

Nous allons voir que l'interférence de ces différents chemins sera destructrice si la phase varie trop vite d'un chemin à l'autre, c'est-à-dire si

$$\frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar} \gg 1 \qquad (101)$$

Nous interprétons ainsi la conservation de l'énergie (plus précisément la "quatrième" relation d'incertitude "temps-énergie") en mécanique quantique.

De façon plus précise, nous avons

$$\int_{-\tau}^{\tau} e^{i\frac{(E_j - E_i)\,t'}{\hbar}}\,dt' = \frac{2\hbar}{E_i - E_j}\sin\frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar}$$

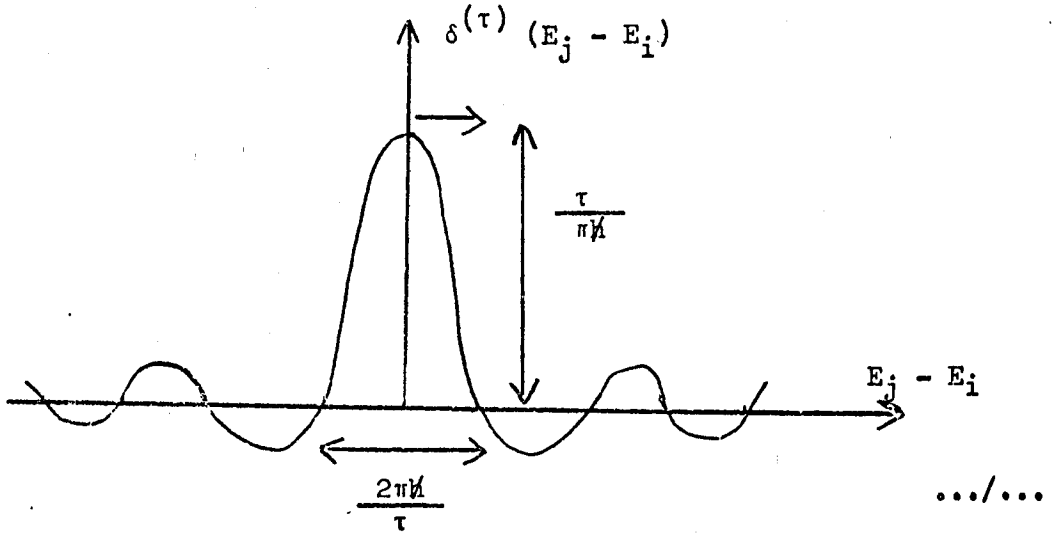
ce qui, en posant :

$$\frac{1}{\pi}\,\frac{\sin\frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar}}{E_j - E_i} = \delta^{(\tau)}(E_j - E_i) \qquad (102)$$

nous conduit à écrire le terme d'ordre 1 sous la forme

$$-2\pi i\, V_{ji}\,\delta^{(\tau)}(E_j - E_i) \qquad (103)$$

La <u>fonction</u> $\delta^{(\tau)}(E_j - E_i)$ est la fonction de diffraction classique, normée, représentée ci-dessous



.../...

Cette fonction a une largeur de l'ordre de $\frac{2\pi\hbar}{\tau}$, ce qui justifie l'inégalité (101).

Cependant, pour une valeur fixée de $E_j - E_i$, cette fonction n'admet pas de limite lorsque $\tau \to \infty$. L'opérateur $U(\tau, -\tau)$ n'a donc pas de limite lorsque $\tau \to \infty$ puisque son élément de matrice $\langle \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i \rangle$, au premier ordre, n'en a pas. Physiquement, cette absence de limite se comprend aisément : l'introduction brutale à un instant donné $(-\tau)$ d'un état propre $\mid \phi_i \rangle$ du hamiltonien libre T fait apparaître un régime "transitoire" qui subsiste à l'instant τ (quel que grand que soit τ) et qui explique l'oscillation et l'absence de limite lorsque $\tau \to \infty$, de $\langle \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i \rangle$. Nous aurions évité ces régimes transitoires gênants et qui n'ont pas de sens physique en introduisant dans V un facteur de convergence (branchement adiabatique) ou en introduisant progressivement l'état initial.

Nous pouvons également remarquer que les états physiques réels sont normés (paquets d'ondes) et qu'en conséquence, les éléments de matrice de $\tilde{U}(\tau, -\tau)$ doivent être calculés sur des fonctions de carré sommable, les éléments de matrice $\langle \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i \rangle$ agissant sur ces fonctions comme des distributions. Nous savons alors, qu'au sens des distributions, $\delta^{(\tau)}(E_j - E_i)$ tend vers la distribution de Dirac $\delta(E_j - E_i)$ lorsque $\tau \to \infty$. Nous pouvons donc dire que le terme du premier ordre du développement de $\langle \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i \rangle$ admet, lorsque $\tau \to \infty$, une limite au sens des distributions agissant sur les fonctions d'onde de carré sommable, cette limite étant $-2\pi i\, V_{ji}\, \delta(E_j - E_i)$.

.../...

c) Termes d'ordre 2 :

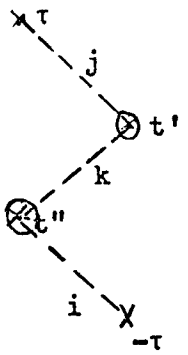
$$(104)\quad \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \langle \phi_j | \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') | \phi_i \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \langle \phi_j | \tilde{V}(t') | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \tilde{V}(t'') | \phi_i \rangle$$

$$= \sum_k V_{jk} V_{ki} \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \, e^{i \frac{(E_j - E_k)t'}{\hbar}} \, e^{i \frac{(E_k - E_i)t''}{\hbar}}$$

$$= \sum_k V_{jk} V_{ki} \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \, e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}} \, e^{i \frac{(E_k - E_i)(t'' - t')}{\hbar}}$$

Au terme (104) correspondent les diagrammes du type :



qui décrivent l'évolution du système de l'état $| \phi_i >$ à l'état $| \phi_j >$, via l'état $| \phi_k >$, sous l'effet de deux transitions aux instants t" et t'. Pour obtenir le terme du deuxième ordre (104), il faut faire interférer tous les chemins de ce type en sommant sur t' compris entre $-\tau$ et $+\tau$, puis sur t" - t' compris entre -2τ et 0 et enfin sur l'état intermédiaire k. Nous pouvons enfin faire tendre τ vers l'infini pour obtenir, comme au premier ordre, une distribution.

.../...

Fixons d'abord l'état intermédiaire $| \phi_k >$ et sa durée $t'' - t'$. La sommation sur l'exponentielle $e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}}$ fait, comme pour le premier ordre, que l'interférence est destructrice si

$$\frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar} >> 1$$

L'amplitude de probabilité est encore nulle si l'énergie de l'état initial n'est pas égale à celle de l'état final :

$$\frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} e^{i \frac{(E_j - E_i)\,t'}{\hbar}} \, dt' = -2\pi i \, \delta^{(\tau)} (E_j - E_i).$$

Supposons maintenant que $E_j = E_i$, fixons l'état intermédiaire $| \phi_k >$ et sommons sur la durée de la transition intermédiaire $t'' - t'$: Deux cas se présentent alors

α) $E_k = E_i = E_j$: le facteur de phase est le même quel que soit $t'' - t'$ (égal à 1) : tous les chemins interfèrent de façon constructive et la durée de la transition intermédiaire peut prendre toutes les valeurs possibles : on dit que l'on a une transition intermédiaire réelle.

β) $E_k \neq E_i, E_j$: d'un chemin à l'autre, la phase varie. Il va y avoir une interférence partiellement destructive : il faut calculer l'intégrale

$$\lim_{\tau \to +\infty} \frac{1}{i\hbar} \int_{-2\tau}^{0} e^{-i \frac{(E_i - E_k)\,u}{\hbar}} \, du \qquad (105)$$

en posant $u = t'' - t'$.

Cette intégrale n'admet pas de limite au sens des fonctions, mais nous savons qu'au sens des distributions, elle tend vers $\lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{E_i - E_k + i\varepsilon}$ qui, pour $E_i \neq E_k$ est égal à $\frac{1}{E_i - E_k}$.

.../...

Nous obtenons, à un facteur 2 près, le même résultat si dans l'intégrale (105), on prend comme borne inférieure

$$2\tau = \left| \frac{\pi \hbar}{E_i - E_k} \right| .$$

En effet

$$\frac{1}{i\hbar} \int_{-\frac{\pi\hbar}{E_i - E_k}}^{0} e^{-i \frac{(E_i - E_k)\, u}{\hbar}} du = \frac{2}{E_i - E_k} .$$

C'est dans cette mesure que l'on peut dire que ces transitions que l'on appelle <u>virtuelles</u>, car elles ne conservent pas l'énergie, <u>durent un temps de l'ordre de</u> $\hbar/\Delta E$.

Si on résume les résultats précédents, le terme d'ordre 2 du développement de $< \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i >$ tend au sens des distributions, lorsque $\tau \to \infty$, vers

$$-2\pi i\, \delta (E_j - E_i) \lim_{\varepsilon \to 0} \sum_k \frac{V_{jk}\, V_{ki}}{E_i - E_k + i\varepsilon}$$

Si on résume les résultats des § a), b) et c), on obtient :

$$\lim_{\tau \to \infty} \text{(au sens des distributions)} \quad < \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i > = \delta (i-j) - 2\pi i\, \delta (E_j - E_i) \left[V_{ji} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{V_{jk}\, V_{ki}}{E_i - E_k + i\varepsilon} + \ldots . \right]$$

Soit, en rapprochant ce résultat de la formule (77) de la page 142 :

(106)

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} < \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i > = \delta (i - j) - 2\pi i\, \delta (E_j - E_i)\, R_{ji} = S_{ji}$$

.../...

La formule (106) nous montre donc, qu'au sens des distributions sur les fonctions d'onde de carré sommable, $< \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i >$ tend vers S_{ji} et on retrouve ainsi les résultats du § 2°).

Remarque importante : Calculons la probabilité de transition $| < \phi_j \mid \tilde{U}(\tau, -\tau) \mid \phi_i > |^2$ à la limite $\tau \to \infty$. Si $i \neq j$, la relation (106) nous conduit à l'expression

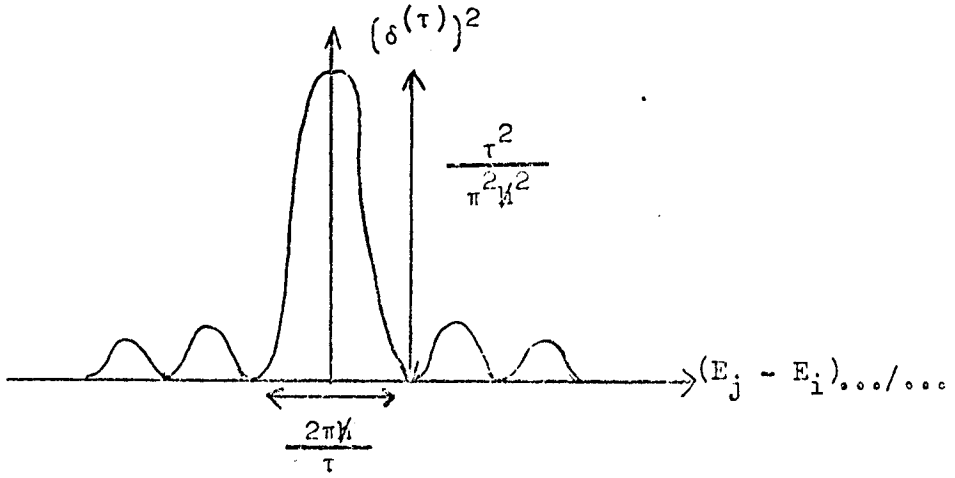
$$4\pi^2 \mid R_{ji} \mid^2 \left[\delta (E_i - E_j)\right]^2$$

qui fait intervenir le carré d'une distribution δ, ce qui n'a pas de sens. L'erreur à ne pas commettre est en effet de faire tendre τ, qui représente le temps physique de la collision, vers l'infini avant d'avoir achevé le calcul des grandeurs physiques.

Si on se souvient que $\delta (E_j - E_i)$ provient de la fonction $\delta^{(\tau)} (E_j - E_i)$, on doit envisager en fait la fonction

$$\left[\delta^{(\tau)}\right]^2 = \frac{1}{\pi^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar}}{(E_j - E_i)^2}$$

qui est représentée sur la figure ci-dessous :



et que l'on peut encore écrire :

$$\left[\delta(\tau)\right]^2 = \tau \frac{1}{\pi^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar}}{(E_j - E_i)^2\,\tau}$$

Or

$$\frac{1}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{u\tau}{\hbar}}{u^2\,\tau} = \frac{1}{\pi\hbar}$$

La fonction $\frac{1}{\pi^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_j - E_i)\,\tau}{\hbar}}{(E_j - E_i)^2\,\tau}$ tend donc au sens des distributions vers $\frac{1}{\pi\hbar}\,\delta\,(E_j - E_i)$ et $\left[\delta^{(\tau)}\right]^2$ est équivalent à $\tau \frac{1}{\pi\hbar}\,\delta^{(\tau)}\,(E_j - E_i)$.

On en déduit :

$$P_{ji} = \lim_{\tau \to \infty} |\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle|^2 \sim 2\tau \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta^{(\tau)}\,(E_j - E_i)|R_{ji}|^2$$

d'où l'existence d'une probabilité de transition par unité de temps :

$$W_{ji} = \frac{P_{ji}}{2\tau} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta^{(\tau)}\,(E_j - E_i)|R_{ji}|^2 \qquad (107)$$

analogue à celle déjà trouvée par ailleurs (formule 68, page 136), et permettant de retrouver la section efficace de collision.

Le principe à suivre est donc, comme toujours, de ne faire tendre le temps de la collision (τ ou $\hbar/\varepsilon$) vers l'infini qu'un fois tous les calculs mathématiques achevés et les grandeurs physiques obtenues.

.../...

4°) Collisions entre particules identiques

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que le problème de collision de particules différentes. Nous allons voir maintenant que le formalisme de la matrice S permet de traiter aisément, en introduisant le principe de Pauli, le problème des collisions de particules identiques (bosons ou fermions). Nous allons au préalable analyser à nouveau une expérience de collision entre particules différentes :

a) Particules différentes

Envisageons, dans un problème à symétrie cylindrique, la diffusion de deux particules différentes A_1 et A_2, dans le référentiel du centre de masse. Soient 0 et π les angles polaires des directions incidentes de A_1 et de A_2 et plaçons un détecteur dans l'angle polaire θ. L'amplitude de probabilité pour que la diffusion de A ait lieu dans l'angle θ (figure α) peut s'écrire :

$$< A_1\theta,\ A_2\ \pi-\theta\ |\tilde{U}(\tau, -\tau)|\ A_1\ 0\ A_2\ \pi > \ = S(\theta)$$

$S(\theta)$ est lié simplement (cf § 3°) à $R(\theta)$ qui permet de calculer la probabilité de transition et la section efficace.

De même l'amplitude de probabilité pour que la diffusion de A_2 ait lieu dans l'angle θ (figure β) peut s'écrire :

$$< A_1\ \pi-\theta,\ A_2\theta\ |\tilde{U}(\tau, -\tau)|\ A_1\ 0\ A_2\ \pi > = S(\pi - \theta)$$

.../...

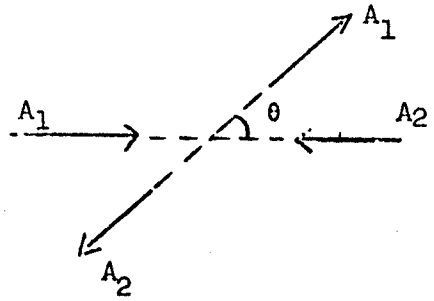


Figure α

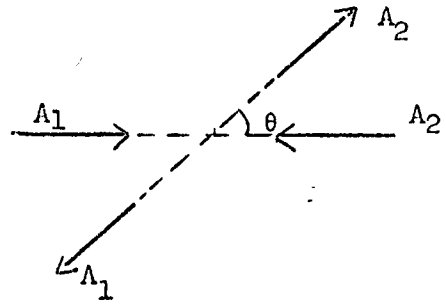


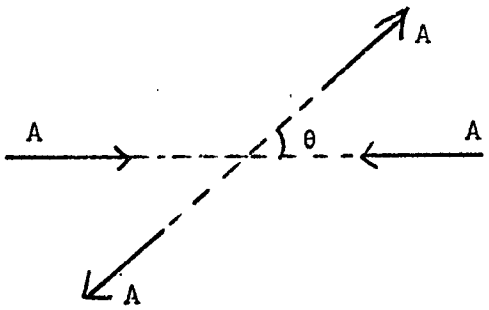
Figure β

La probabilité de trouver la particule A_1 dans la direction θ est $|S(\theta)|^2$. La probabilité de trouver la particule A_2 dans la direction θ est $|S(\pi - \theta)|^2$. Si maintenant, le détecteur ne permet pas de distinguer les <u>particules différentes</u> A_1 et A_2 et détecte donc indifféremment A_1 ou A_2, la probabilité de trouver l'une quelconque des particules dans la direction θ est alors $|S(\theta)|^2 + |S(\pi - \theta)|^2$.

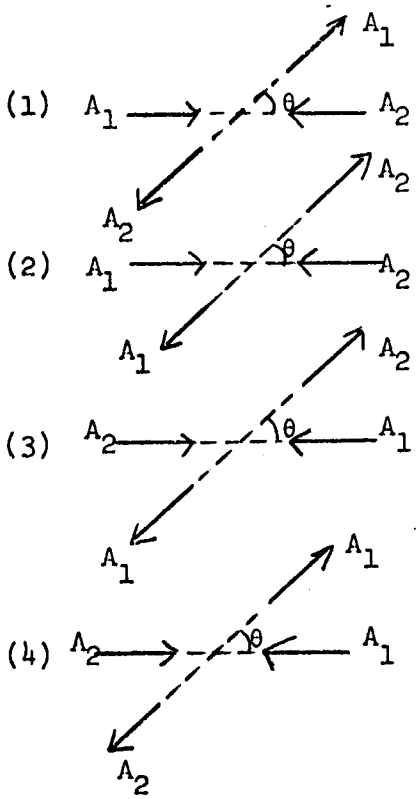
b) <u>Particules identiques</u>

Le processus physique est maintenant le suivant : deux <u>particules identiques</u> du type A se dirigent l'une vers l'autre dans le référentiel du centre de masse. Elles interagissent et on cherche la probabilité pour qu'un détecteur, dans la direction θ, en détecte une. On cherche donc l'amplitude du processus unique représenté par la figure ci-dessous :

.../...



Du point de vue mathématique, numérotons les particules et envisageons les quatre processus formels représentés par les figures et les amplitudes de probabilité ci-dessous :



(1) $< A_1 \theta A_2 \pi-\theta | S | A_1 O A_2 \pi > = S(\theta)$

(2) $< A_1\ \pi-\theta\ A_2 \theta | S | A_1 O A_2 \pi > = S(\pi-\theta)$

(3) $< A_1\ \pi-\theta\ A_2 \theta | S | A_1 \pi A_2 O > = S(\theta)$

(4) $< A_1 \theta A_2\ \pi-\theta | S | A_1 \pi A_2 O > = S(\pi-\theta)$

.../...

Du fait de l'indiscernabilité des particules, le hamiltonien H, et par suite S, sont invariants par permutation des particules 1 et 2. En désignant par P l'opérateur de permutation, on a

(108) $$P\,S\,P^{+} = S$$

D'où l'on déduit :

$$\langle A_1 \theta A_2\ \pi-\theta | S |\ A_1\ O\ A_2\ \pi \rangle = (\langle A_1 \theta A_2\ \pi-\theta |\ P^{+})(PSP^{+})(P|A_1 O A_2 \pi\rangle)$$

$$= \langle\ A_1\ \pi-\theta\ A_2 \theta\ |S|\ A_1 \pi\ A_2\ O\ \rangle$$

ce qui permet d'identifier les amplitudes (1) et (3) égales à S (θ) et par un raisonnement analogue les amplitudes (2) et (4) égales à S (π - θ).

Quels sont maintenant les états mathématiques $|\ \psi_i\ \rangle$ et $|\ \psi_f\rangle$ qui représentent l'état physique initial $\xrightarrow{A}$ $\xleftarrow{A}$ et l'état physique final $\nearrow_{A}$ $\swarrow_{A}$?

D'après le postulat de symétrisation, ce sont les deux états, symétriques ou antisymétriques, selon qu'il s'agit de bosons ou de fermions :

(109-a) $$|\ \psi_i\ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|A_1 O A_2 \pi\rangle + \varepsilon\ |A_1 \pi A_2 O\rangle \right]$$

(109-b) $$|\ \psi_f\ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|A_1 \theta A_2\ \pi-\theta\ \rangle + \varepsilon\ |A_1\ \pi-\theta\ A_2\ \theta\rangle \right]$$

(ε = +1 bosons

ε = -1 fermions)

.../...

L'amplitude de probabilité associée à la diffusion s'écrit alors :

$$\langle \psi_f \mid S \mid \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle A_1 \theta A_2 \ \pi-\theta \mid + \varepsilon \langle A_1 \ \pi-\theta \ A_2 \ \theta \mid \right) S$$
$$\left(\mid A_1 O A_2 \pi \rangle + \varepsilon \mid A_1 \pi A_2 O \rangle \right)$$

soit, en se reportant aux expressions des amplitudes (1) (2) (3) (4) :

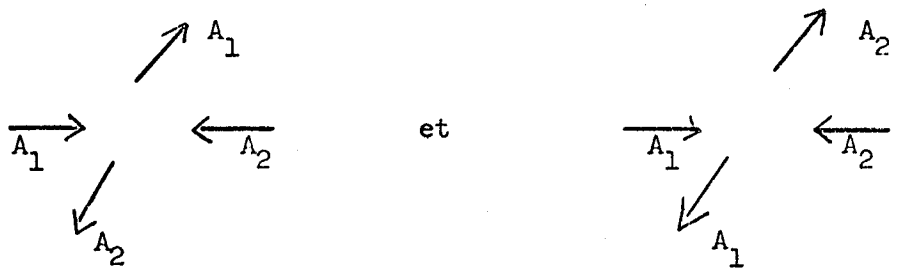
(110) $$\langle \psi_f \mid S \mid \psi_i \rangle = S(\theta) + \varepsilon S(\pi - \theta)$$

Par suite, la probabilité du processus de diffusion dans l'angle θ sera

$$\mid S(\theta) + \varepsilon S(\pi - \theta) \mid^2$$

ce qui est différent de $\mid S(\theta) \mid^2 + \mid S(\pi - \theta) \mid^2$ qui était la probabilité pour que le détecteur détecte une particule (sans préciser laquelle), lorsque les deux particules sont différentes.

Lorsque les particules sont identiques, il y a donc interférence entre les amplitudes de probabilité associées aux deux schémas de diffusion :



.../...

Ceci est particulièrement frappant pour la diffusion à angle droit ($\theta = \pi/2$) :

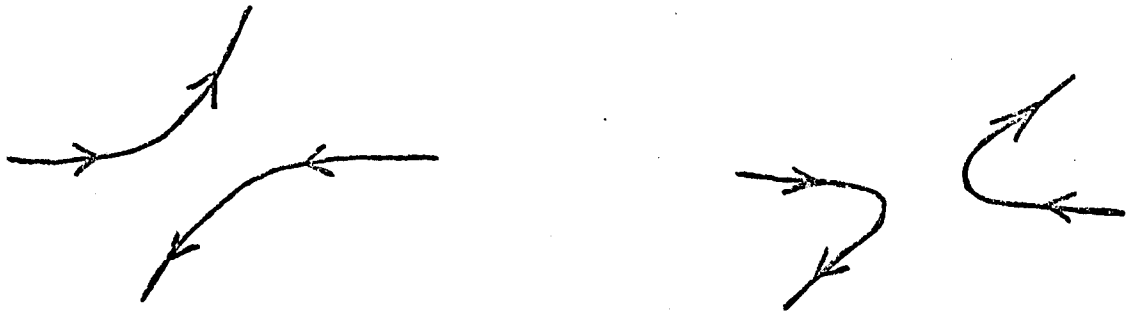
pour deux particules différentes : probabilité $|S(\frac{\pi}{2})|^2 + |S(\pi - \frac{\pi}{2})|^2 = 2|S(\frac{\pi}{2})|^2$

pour deux bosons : probabilité $|S(\frac{\pi}{2}) + S(\pi - \frac{\pi}{2})|^2 = 4|S(\frac{\pi}{2})|^2$

pour deux fermions : probabilité $|S(\frac{\pi}{2}) - S(\pi - \frac{\pi}{2})|^2 = 0$

c) Interprétation dans le formalisme de Feynman

Dans le formalisme de Feynman, l'amplitude de probabilité associée à un processus de diffusion quantique s'obtient en sommant les contributions de tous les chemins classiques H partant de l'état initial et aboutissant à l'état final. On peut dans ces chemins classiques suivre d'un bout à l'autre la trajectoire de la particule et il existe alors deux types de chemins aboutissant au même état final :



(a) (b)

Il faut sommer les amplitudes de probabilité associées aux chemins du type (a). On obtient $S_{(a)} = S(\theta)$.

.../...

De même, pour les chemins du type (b), on obtient $S_{(b)} = S(\pi - \theta)$. Il faut maintenant tenir compte de l'interférence entre les chemins du type (a) et ceux du type (b). Pour cela, nous devons introduire dans notre formalisme un postulat supplémentaire de symétrisation qui indique qu'il faut sommer les chemins du type (a) et (b) avec un facteur de phase égal à +1 ou -1 suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

Si les particules sont différentes, les deux types de chemins (a) et (b) ne peuvent interférer, car ils conduisent à des états finaux différents.

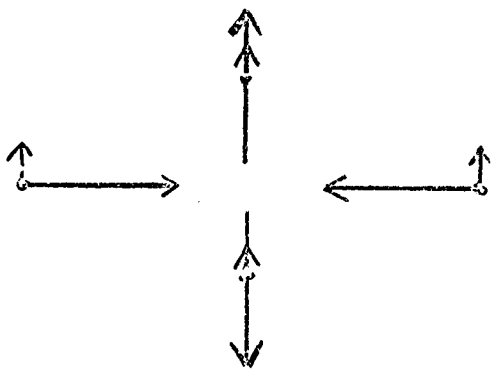
Si les particules sont identiques, les deux types de chemins conduisent au même état final : le système peut donc prendre l'un ou l'autre type de chemins et tant qu'on ne fait pas de mesure pour savoir quel chemin il emprunte, il y a interférence entre les amplitudes de probabilité associées aux deux types de chemins.

d) Exemple d'application : diffusion de deux électrons

Supposons l'énergie suffisamment basse pour que l'interaction ne dépende pas des spins. Deux cas peuvent alors se présenter :

α) cas où les deux spins sont parallèles :

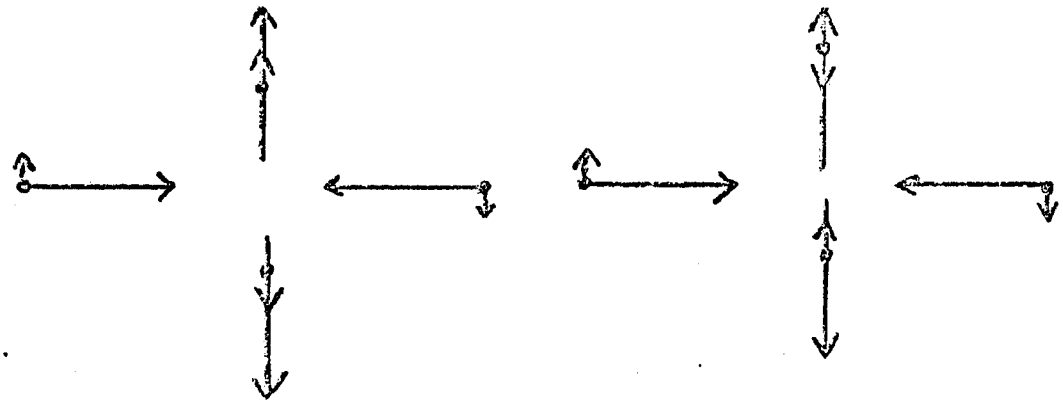
Les deux particules sont alors identiques et la probabilité de diffusion à angle droit est nulle.



.../...

β) cas où les deux spins sont antiparallèles :

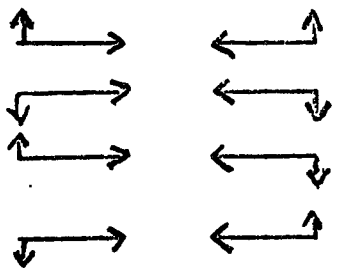
Les particules sont alors différentes vis-à-vis de la détection et la probabilité de détecter un électron, sans préciser lequel, à angle droit est alors $2|S(\frac{\pi}{2})|^2$.



Ainsi, bien que les forces ne dépendent pas des spins, la section efficace dépend de façon critique de l'orientation relative des spins. Il y a une analogie très nette avec les termes d'énergie d'échange, introduits par le principe d'exclusion de Pauli qui distinguent, en dehors de toute interaction magnétique, les états singulets et triplets de l'atome d'hélium.

γ) Cas de deux électrons non polarisés :

Chacun des processus possibles :



probabilité $\frac{1}{4} \times 0 = 0$

" $\frac{1}{4} \times 0 = 0$

" $\frac{1}{4} \times 2|S(\frac{\pi}{2})|^2 = \frac{1}{2}|S(\frac{\pi}{2})|^2$

" $\frac{1}{4} \times 2|S(\frac{\pi}{2})|^2 = \frac{1}{2}|S(\frac{\pi}{2})|^2$

s'effectue avec une probabilité 1/4. La probabilité totale de détection à angle droit est donc dans ce cas $|S(\frac{\pi}{2})|^2$.

.../...

F - Diffusion par un système de N particules dans l'approximation de Born

1°) Introduction

Au lieu d'envisager, comme nous l'avons fait jusqu'ici la diffusion par un seul centre, nous allons étudier maintenant la diffusion par un système constitué par N particules (par exemple, les divers électrons d'un atome).

Cette étude va nous permettre de relier les sections efficaces de diffusion à des grandeurs physiques importantes, caractéristiques du système de N particules : la densité simple, la fonction de corrélation spatiale (densité à deux corps), la fonction de corrélation spatio temporelle.

Toutes ces grandeurs physiques ont une interprétation claire et simple. Il est intéressant de pouvoir les déduire de la mesure des sections efficaces et de comparer les résultats aux prévisions de la mécanique statistique qui permet de les calculer théoriquement.

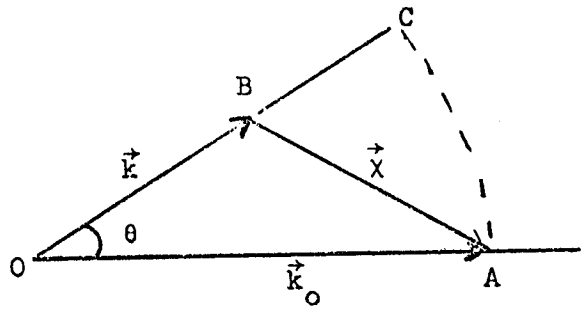
Nous ferons le calcul des sections efficaces dans le cadre de l'approximation de Born (ou ce qui revient au même, comme nous l'avons vu dans le cadre de la règle d'or de Fermi). Cette approximation est valable pour la diffusion des photons, des électrons rapides et des neutrons lents.

Nous mettrons ici principalement l'accent sur l'établissement des relations entre les sections efficaces et les diverses fonctions caractéristiques ainsi que sur la validité des approximations. Pour l'étude de l'aspect "problème à N corps" proprement dit, on peut se rapporter à l'article de Van Hove (Phys. Rev. 95, 249, 1954) ou à l'ouvrage de Nozières ("le problème à N corps").

.../...

2°) Notations

a) Diverses particules



Soient $\vec{r}_1$, ... $\vec{r}_i$, ... $\vec{r}_N$ les coordonnées des N particules du système, $\vec{R}$ la position de leur centre de masse et $\vec{\rho}_i$ la coordonnée relative de la $i^{ème}$ particule. On a évidemment

$$\vec{r}_i = \vec{R} + \vec{\rho}_i$$

$\vec{K}$ est le vecteur d'onde du centre de masse <u>après la collision</u> (il est supposé nul <u>avant la collision</u>).

$\vec{R}_e$ est la position de la particule incidente, $\vec{k}_o$ son vecteur d'onde avant la collision, $\vec{k}$ son vecteur d'onde après la collision; $\vec{\chi}$ le transfert au cours de la collision :

$$\vec{\chi} = \vec{k}_o - \vec{k}$$

D'autre part, l'énergie transférée par la particule incidente au cours de la collision est

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_o^2 - k^2)$$

b) Etats du système

L'état des N particules diffusantes dans le système de leur centre de masse est respectivement avant et après la collision :

$| n_o >$ d'énergie E_{n_o}

$| n >$ d'énergie E_n

.../...

si bien que l'on pourra noter l'état du système global en interaction avant et après la collision par :

$| \vec{k}_o ; 0 ; n_o >$ d'énergie $\frac{\hbar^2}{2m} k_o^2 + E_{n_o}$

$| \vec{k}_o - \chi ; \vec{K} ; n >$ d'énergie $\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2M} K^2 + E_n$

en appelant m et M respectivement les masses de la particule incidente et de l'ensemble du système diffuseur.

Dans la représentation $\vec{r}$, ces états sont représentés par les fonctions d'onde

$$(\frac{1}{2\pi})^3 \, e^{i \vec{k}_o \vec{R}_e} \; \Phi_{n_o} \; (\vec{\rho}_1 \ldots \vec{\rho}_i \ldots \vec{\rho}_N)$$

et

$$(\frac{1}{2\pi})^3 \, e^{i \vec{k} \vec{R}_e} \; e^{i \vec{K} \vec{R}} \; \Phi_n \; (\vec{\rho}_1 \ldots \vec{\rho}_i \ldots \vec{\rho}_N)$$

c) Interaction entre le système diffuseur et la particule incidente

Nous supposerons que le potentiel d'interaction ne dépend que de la position relative de la particule incidente et des particules diffusantes, supposées identiques et le hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$H_I = \sum_i V (\vec{r}_i - \vec{R}_e)$$

$$= \sum_i V (\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{R}_e)$$

Remarque :

Il semble que le cas où la particule incidente est un photon échappe à cette théorie. Nous verrons qu'il n'en est rien et que les calculs que nous allons faire s'étendent aisément à ce cas.

3°) Calcul de l'élément de matrice de $\mathcal{H}_I$ entre l'état initial et l'état final

Calculons l'élément de matrice $< \vec{k}_o - \vec{\chi} ; \vec{K} ; n \mid H_I \mid \vec{k}_o ; 0 ; n_o >$. Il s'écrit :

.../...

$$(111)\quad \langle \vec{k}_o - \vec{\chi};\ \vec{K};\ n \mid H_I \mid \vec{k}_o;\ 0;\ n_o \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{-ik\,\vec{R}_e}\, e^{-i\vec{K}\,\vec{R}}\, \phi_n^*(..\vec{\rho}_i..)\left(\sum_i V\,(\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{R}_e)\right) \phi_{n_o}\,(..\rho_i..)$$

$$e^{i\,\vec{k}_o\,\vec{R}_e}\, d^3\vec{R}_e\, d^3 R\, d^3\vec{\rho}_i$$

Or nous pouvons écrire

$$(112)\quad V\,(\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{R}_e) = \int V\,(\vec{r} - \vec{R}_e)\,\delta\,(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\rho}_i)\, d^3\vec{r}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iint V\,(\vec{r} - \vec{R}_e)\, e^{i\vec{\xi}\,(\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{r})}\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{\xi}$$

L'expression (111) s'écrit alors

$$(113)\quad \langle \vec{k}_o - \vec{\chi};\ \vec{K};\ n \mid H_I \mid \vec{k}_o;\ 0;\ n_o \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^9 \iiiint e^{+i\vec{\chi}\,\vec{R}_e}\, e^{i(\vec{\xi} - \vec{K})\,\vec{R}}\, e^{-i\vec{\xi}\,\vec{r}}\, \phi_n^*\,(..\rho_i..)\, V\,(\vec{r} - \vec{R}_e)\, \phi_{n_o}\,(..\rho_i..)$$

$$\left(\sum_i e^{i\vec{\xi}\,\vec{\rho}_i}\right) d^3\vec{R}_e\, d^3\vec{R}\, d^3\vec{\rho}_i\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{\xi}$$

Nous allons intégrer cette expression successivement sur les différentes variables :

a) <u>Intégration sur $\vec{R}$</u> :

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i(\vec{\xi} - \vec{K})\,\vec{R}}\, d^3\vec{R} = \delta\,(\vec{\xi} - \vec{K})$$

b) <u>Intégration sur $\vec{\xi}$</u> :

La distribution $\delta\,(\vec{\xi} - \vec{K})$, introduite par l'intégration précédente conduit à remplacer dans (113) $\vec{\xi}$ par $\vec{K}$.

L'élément de matrice devient alors

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{+i\vec{\chi}\,\vec{R}_e}\, e^{-i\vec{K}\,\vec{r}}\, \phi_n^*\,(\rho_i)\, V\,(\vec{r} - \vec{R}_e)\, \phi_{n_o}\,(\rho_i)\left(\sum_i e^{i\vec{K}\,\vec{\rho}_i}\right) d^3\vec{R}_e\, d^3\vec{\rho}_i\, d^3\vec{r}$$

.../...

ce qui peut encore s'écrire, après une transformation évidente :

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{-i\vec{\chi}(\vec{r}-\vec{R}_e)}\, V(\vec{r}-\vec{R}_e)\, e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}}\, \phi_n^*(\vec{\rho}_i)\, \phi_{n_o}(\vec{\rho}_i) \sum_i e^{i\vec{K}\vec{\rho}_i}\, d^3\vec{R}_e\, d^3\vec{\rho}_i\, d^3\vec{r}$$

Soit en prenant comme nouvelles variables $\vec{u} = \vec{r} - \vec{R}_e$, $\vec{r}$ et ρ_i :

$$\langle \vec{k}_o - \vec{\chi};\ \vec{K};\ n \mid H_I \mid \vec{k}_o;\ 0;\ n \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{-i\vec{\chi}\vec{u}}\, V(\vec{u})\, e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}}\, \phi_n^*(\rho_i)\, \phi_{n_o}(\vec{\rho}_i) \sum_i e^{i\vec{K}\vec{\rho}_i}\, d^3\vec{u}\, d^3\vec{\rho}_i\, d^3\vec{r}$$

c) <u>Intégrations sur $\vec{u}$ et $\vec{r}$</u> :

Introduisons la transformée de Fourier du potentiel $V(\vec{r})$ à la valeur $\vec{\chi}$: $\int e^{-i\vec{\chi}\vec{u}}\, V(\vec{u})\, du = \mathcal{V}(\vec{\chi})$

Il vient alors :

$$\langle \vec{k}_o - \vec{\chi};\ \vec{K};\ n \mid H_I \mid \vec{k}_o;\ 0;\ n \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \mathcal{V}(\vec{\chi}) \int e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}}\, \phi_n^*(\vec{\rho}_i)\, \phi_{n_o}(\vec{\rho}_i) \sum_i e^{i\vec{K}\vec{\rho}_i}\, d^3\vec{\rho}_i\, d^3\vec{r}$$

L'intégration sur $\vec{r}$ est immédiate :

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}}\, d^3\vec{r} = \delta(\vec{\chi} - \vec{K})$$

Finalement, l'élément de matrice de H_I entre les états final et initial s'écrit :

(114)
$$\langle \vec{k}_o - \vec{\chi};\ \vec{K};\ n \mid H_I \mid \vec{k}_o;\ 0;\ n \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \delta(\vec{\chi}-\vec{K})\, \mathcal{V}(\vec{\chi}) \int \phi_n^*(\vec{\rho}_i) \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{\chi}\vec{\rho}_i}\, \phi_{n_o}(\rho_i)\, d^3\vec{\rho}_i$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \delta(\vec{\chi}-\vec{K})\, \mathcal{V}(\vec{\chi})\, \langle n \mid \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{\chi}\vec{\rho}_i} \mid n_o \rangle$$

L'expression (114) est essentielle pour le calcul des sections efficaces à l'approximation de Born. Elle se présente sous une forme remarquablement simple :

- le premier terme $\delta(\vec{\chi} - \vec{K})$ décrit la conservation de l'impulsion globale au cours de la diffusion : la quantité d'impulsion $\hbar\vec{\chi}$ cédée par la particule incidente est transmise intégralement au système diffuseur. Ceci étant, l'impulsion d'ensem-

.../...

ble $\hbar K$ ne joue pas de rôle essentiel dans notre problème et nous pouvons ne plus en tenir compte : si la masse M est grande devant la masse m de la particule diffusée, l'énergie cinétique d'ensemble $\frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ est négligeable devant les autres énergies du problème. On peut donc négliger le mouvement d'ensemble du système diffuseur (ce qui revient à confondre $\vec{r}_i$ et $\vec{\rho}_i$) étant bien entendu que ce mouvement existe et satisfait à la conservation de l'impulsion globale.

- le deuxième terme $\mathcal{V}(\vec{\chi})$, transformée de Fourier à la valeur $\vec{\chi}$ du potentiel V ne dépend <u>que de l'interaction et du transfert d'impulsion</u> (et pas de l'état quantique du système diffuseur).

- le troisième terme $\langle n \mid \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{\chi}\,\vec{\rho}_i} \mid n_o \rangle$ dépend de l'état initial et de l'état final du système diffuseur à N particules (dans le référentiel de son centre de masse) (mais ne dépend pas du potentiel).

<u>Remarque : cas des photons</u>

Montrons que la diffusion des photons (de longueur d'onde suffisamment courte) par un système de N électrons liés (atome) conduit à une expression analogue à (114).

Le hamiltonien d'interaction s'obtient en développant le terme $\frac{1}{2\mu} \sum_i (p_i - e\,A_i)^2$ où μ représente la masse de l'électron, e sa charge, p_i l'impulsion du $i^{ème}$ électron et $A_i = A(\vec{\rho}_i)$ la valeur au point $\vec{\rho}_i$ du potentiel vecteur.

L'interaction s'écrit alors

$$-\frac{e}{2\mu} \sum_i (p_i\,A_i + A_i\,p_i) + \frac{e^2}{2\mu} \sum_i A_i^2$$

Pour des longueurs d'onde suffisamment courtes (diffusion de rayons X), on montre que le dernier terme est prépondérant et on peut alors écrire

(115) $$H_I = \frac{e^2}{2\mu} \sum_i A_i^2$$

.../...

Or le potentiel vecteur du champ électromagnétique quantifié s'écrit sous la forme

(116) $$\vec{A}(\vec{\rho}_i) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{\lambda}} \alpha_k \vec{e}_\lambda \left(a_{k_\lambda} e^{i\vec{k}\vec{\rho}_i} + a^+_{k_\lambda} e^{-i\vec{k}\vec{\rho}_i}\right)$$

où $\sum_{\vec{k}}$ porte sur tous les vecteurs d'onde et $\sum_{\vec{\lambda}}$ sur tous les états de polarisation, $\vec{e}_\lambda$ représente le vecteur de polarisation, $a^+_{k_\lambda}$ et a_{k_λ} les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon dans l'état $\vec{k}$, $\vec{\lambda}$ et α un coefficient dépendant notamment de k.

Calculons l'élément de matrice de H_I, l'atome passant de l'état $|\ n_o >$ à l'état $|\ n >$ et le photon de l'état $\vec{k}_o$, $\vec{\lambda}_o$ à l'état $\vec{k}$, $\vec{\lambda}$.

Les seuls termes dont la contribution ne sera pas nulle seront ceux qui contiendront le produit $a^+_{k_\lambda} a_{k_o\lambda_o}$ et on aura :

$$< \vec{k};\ \vec{\lambda};\ n\ |H_I|\ \vec{k}_o;\ \lambda_o;\ n_o > = \alpha_k\ \alpha_{k_o}\ \vec{e}_{\lambda_o}\ \vec{e}_\lambda < n\ |\ \sum_i e^{i\vec{X}\vec{\rho}_i}\ |\ n_o >$$

ce qui est bien une expression analogue à (114) dans laquelle $\mathcal{V}(\vec{X})$ est remplacé par $\alpha_k\ \alpha_{k_o}\ \vec{e}_{\lambda_o}\ \vec{e}_\lambda$. On ne retrouve pas le terme $\delta\ (\vec{X} - \vec{K})$, mais cela est normal car nous n'avons pas tenu compte ici des degrés de liberté de translation du système atomique global.

4°) Diffusion élastique ou cohérente

a) Définition et exemples :

On dit que la diffusion est élastique (ou cohérente) si l'état quantique du système diffuseur ne change pas au cours de la diffusion :

$$|\ n > \equiv |n_o >$$

C'est par exemple le cas de la diffusion Thomson des photons X par un atome. Dans ce cas la conservation de l'énergie au cours de la diffusion exige $\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_o^2$ (on néglige l'énergie cinétique d'ensemble $\frac{\hbar^2}{2M} K^2$) et on a donc $k \simeq k_o$.

.../...

b) Calcul de la section efficace :

A l'approximation de Born, la section efficace est donnée par la formule (78) de la page 142, qui s'applique même au cas de la diffusion par un centre diffuseur complexe puisqu'elle peut s'établir à partir de la règle d'or de Fermi :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^2 m^2}{\hbar^4} |< \vec{k}_o - \vec{\chi}; n_o \mid H_I \mid \vec{k}_o; n_o >|^2 \tag{117}$$

Nous devons calculer la quantité

$$< n_o \mid \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{\chi}\cdot\vec{\rho}_i} \mid n_o > = \sum_i \int |\Phi_{n_o}(\vec{\rho}_i)|^2 e^{i\vec{\chi}\,\vec{\rho}_i} \, d^3\vec{\rho}_i$$

que l'on peut encore écrire :

$$< n_o \mid \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{\chi}\,\vec{\rho}_i} \mid n_o > = \int d\vec{r}\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}} \int (\sum_i \delta(\vec{r}-\vec{\rho}_i)) \, |\Phi_{n_o}(\vec{\rho}_i)|^2 \, d^3\vec{\rho}_i \tag{118}$$

Or $\int \delta(\vec{r}-\vec{\rho}_i) \, |\Phi_{n_o}(\rho_1 \cdots \rho_i \cdots \rho_n)|^2 \, d^3\vec{\rho}_1 \cdots d^3\vec{\rho}_N$

$$= \int |\Phi_{n_o}(\rho_1 \cdots \rho_{i-1}\, r\, \rho_{i+1} \cdots \rho_N)|^2 \, d^3\vec{\rho}_1 \cdots d^3\vec{\rho}_{i-1}\, d^3\vec{\rho}_{i+1} \cdots d^3\vec{\rho}_N$$

ce qui n'est autre que la probabilité pour que la $i^{ème}$ particule soit au point $\vec{r}$. En sommant cette expression sur i, dans l'expression (118), on obtient la probabilité globale pour qu'une particule quelconque soit au point $\vec{r}$, c'est-à-dire encore la densité à un corps $\rho_{n_o}(\vec{r})$. Finalement, d'après (118) :

$$< n_o \mid \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{\chi}\,\vec{\rho}_i} \mid n_o > = \int \rho_{n_o}(\vec{r})\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}}\, d\vec{r}$$

et d'après (114) et (117), on obtient la section efficace de diffusion élastique

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\Omega) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \, |\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \, \left| \int \rho_{n_o}(\vec{r})\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}}\, d^3\vec{r} \right|^2 \tag{119}$$

qui dans le cas de la diffusion des photons s'écrit

$$\frac{d\sigma_{el}(\Omega)}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 (\vec{e}_{\lambda_o}\cdot\vec{e}_{\lambda})^2 \left| \int \rho_{n_o}(\vec{r})\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}}\, d^3\vec{r} \right|^2 \tag{120}$$

.../...

Remarques :

- Il est clair, d'après la définition de la densité à un corps, que

$$\int \rho_{n_o}(\vec{r})\, d^3\vec{r} = N$$

Rappelons en effet que

$$\rho_{n_o}(\vec{r}) = \sum_i \int |\Phi_{n_o}(\rho_1 \cdots \rho_{i-1}\ r\ \rho_{i+1} \cdots \rho_n)|^2\, d^3\rho_i \cdots d^3\rho_{i-1}\, d^3\rho_{i+1} \cdots d^3\rho_N$$

et

$$\int \rho_{n_o}(\vec{r})\, d^3\vec{r} = \sum_{i=1}^{N} \int |\Phi_{n_o}(\rho_1 \cdots \rho_{i-1}\ r\ \rho_{i+1} \cdots \rho_N)|^2\, d^3\rho_1 \cdots d^3\rho_{i-1}\, d^3r\, d^3\rho_{i+1} \cdots d^3\rho_N$$

$$= N \int |\Phi_{n_o}(\vec{\rho}_1 \cdots \vec{\rho}_i \cdots \vec{\rho}_N)|^2\, d^3\rho_1 \cdots d^3\rho_i \cdots d^3\rho_N = N$$

- La transformée de Fourier de la densité à un corps qui intervient dans la section efficace s'appelle le facteur de forme du système diffuseur.
- On voit que la section efficace de diffusion élastique se met sous la forme remarquablement simple du produit de deux termes dont l'un dépend de l'interaction, mais non pas du système diffuseur et l'autre du facteur de forme du système diffuseur et non pas de l'interaction.

On conçoit ainsi que les expériences de diffusion élastique sont très utiles pour l'étude de la répartition des particules dans le centre diffuseur.

Dans le cas de la diffusion par un système cristallin, la formule (119) contient notamment la formule de Bragg.

c) Discussion de la diffusion Thomson

On appelle "diffusion Thomson" la diffusion élastique de photons X par un atome : la diffusion se fait alors sans changement de fréquence et la section efficace différentielle de diffusion est donnée par la formule (120) qui s'écrit, en posant $\frac{e^2}{mc^2} = r_o$ (rayon classique de l'électron) :

$$(121) \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) = r_o^2\, (\vec{e}_{\lambda_o}\, \vec{e}_\lambda)\, \left| \int \rho_{n_o}(\vec{r})\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}}\, d^3\vec{r} \right|^2$$

.../...

Nous devons envisager deux cas limites intéressants :

α) Photons X "mous" : La longueur d'onde λ des photons est grande devant les dimensions atomiques (de l'ordre de quelques angströms par exemple). Le facteur oscillant $e^{i\vec{\chi}\vec{r}}$ reste sensiblement égal à 1 dans le domaine où la densité $\rho_{n_o}(\vec{r})$ est importante, si bien que l'on a

$$\int \rho_{n_o}(r)\, e^{i\vec{\chi}\vec{r}}\, dr \simeq \int \rho_{n_o}(\vec{r})\, dr = Z \quad (Z : \text{nombre d'électrons})$$

La relation (121) se réduit alors à

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) = Z^2 r_o^2 (\vec{e}_{\lambda_o}\vec{e}_{\chi})^2$$

La diffusion est isotrope et la section efficace est proportionnelle au carré de la charge électronique.

β) Photons X "durs" : La longueur d'onde λ est petite devant les dimensions atomiques. Le facteur $e^{i\vec{\chi}\vec{r}}$ oscille un très grand nombre de fois dans le domaine d'extension de $\rho_{n_o}(\vec{r})$, sauf si $|\vec{\chi}|$ est suffisamment voisin de zéro : l'intégrale $\int \rho_{n_o}(r)\, e^{i\vec{\chi}\vec{r}}\, d\vec{r}$ se moyenne alors à zéro, sauf pour $|\vec{\chi}| = 0$:

La diffusion est fortement concentrée dans la direction avant.

5°) Cas général : section efficace $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$

a) Définition :

En général la diffusion n'est pas élastique, c'est-à-dire que le centre diffuseur peut changer d'état quantique. Dans ce cas, l'énergie de la particule incidente, $\frac{\hbar^2 k_o^2}{2m}$ est modifiée par la diffusion et devient :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \neq \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m}$$

On peut alors définir une section efficace différentielle de diffusion, plus générale que celle que nous avons envisagée jusqu'à présent, que nous appellerons

../...

$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$, et qui est telle que $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\, d\Omega d\varepsilon$ est égal au quotient par le flux de la particule incidente, de la probabilité par unité de temps pour que la particule ait été diffusée dans l'angle solide $d\Omega$ autour de Ω avec une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. On voit que cette section efficace est une quantité plus complexe que la section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ puisqu'elle exige pour sa mesure à la fois une analyse en direction et en énergie de la particule diffusée. On doit s'attendre également à ce que sa mesure fournisse des renseignements plus riches sur la répartition des particules dans le centre diffuseur.

b) Calcul de $\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon}$:

La probabilité par unité de temps de voir la particule diffusée dans l'angle solide Ω, $\Omega + d\Omega$ avec un nombre d'onde compris entre k et k + dk s'écrit, en appliquant la règle d'or de Fermi :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} k^2 dk d\Omega \sum_n |\langle k,n|\mathcal{H}_I|k_o n_o\rangle|^2 \, \delta\left[E_n - E_{n_o} + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_o^2)\right] \tag{122}$$

L'état initial du système diffuseur est $|\, n_o >$; on somme sur les états finaux $|\, n >$ puisqu'on n'observe que la particule diffusée.

En remarquant que $kdk = \frac{m d\varepsilon}{\hbar^2}$, que le flux incident est $(\frac{1}{2\pi})^3 \frac{\hbar k_o}{m}$ et que la distribution δ de l'expression (122) peut s'écrire

$$\delta\left[E_n - E_{n_o} + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_o^2)\right] = \frac{1}{\hbar}\,\delta\left(\omega + \frac{E_{n_o} - E_n}{\hbar}\right),$$

on obtient la section efficace différentielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^5}\frac{k}{k_o}\,|\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \sum_n |\langle n|\sum_i e^{i\vec{\chi}\vec{\rho}_i}|n_o\rangle|^2\,\delta\left(\omega + \frac{E_{n_o} - E_n}{\hbar}\right) \tag{123}$$

On peut généraliser cette expression en considérant que l'état initial du centre diffuseur n'est pas l'état $|\, n_o >$, mais un état statistique représenté par la matrice densité

$$\rho = \sum_{n_o} p_{n_o} |\, n_o > < n_o \,|$$

.../...

On obtient alors

$$(124)\quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^5}\,\frac{k}{k_o}\,|\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_n |\langle n| \sum_i e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i}|n_o\rangle|^2\, \delta\left(\omega + \frac{E_{n_o} - E_n}{\hbar}\right)$$

Soit, en posant

$$(125)\quad \begin{cases} A(\chi) = \dfrac{m^2}{4\pi^2\hbar^5}\,\dfrac{k}{k_o}\,|\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \\ S(\vec{\chi},\omega) = \displaystyle\sum_{n_o} p_{n_o} \sum_n |\langle n| \sum_i e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i}|n_o\rangle|^2\, \delta\left\{\omega + \frac{E_{n_o} - E_n}{\hbar}\right\} \end{cases} \quad (126)$$

$$(127)\quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A(\vec{\chi})\, S(\vec{\chi},\omega)$$

La section efficace se présente ainsi comme le produit de deux quantités dont l'une, $A(\vec{\chi})$, ne dépend que de la nature de l'interaction et l'autre, $S(\vec{\chi},\omega)$ ne dépend que du centre diffuseur. Nous allons maintenant étudier cette dernière quantité.

c) Transformation de $S(\vec{\chi},\omega)$:

En utilisant la forme intégrale de la distribution de Dirac :

$$\delta\left(\omega + \frac{E_{n_o} - E_n}{\hbar}\right) = \frac{1}{2\pi}\int dt\, e^{-i\omega t}\, e^{i\frac{(E_n - E_{n_o})t}{\hbar}},$$

il vient

$$S(\vec{\chi},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, dt \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_{n,i,j} \langle n_o|e^{-i\vec{\chi}\,\vec{r}_j}|n\rangle\langle n|e^{i\frac{Ht}{\hbar}} e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i} e^{-i\frac{Ht}{\hbar}}|n_o\rangle$$

Soit en tenant compte de la relation de fermeture $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ et de la relation qui permet de passer de la "représentation" de Schrödinger à celle de Heisenberg :

$$e^{i\frac{Ht}{\hbar}} e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i} e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} = e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i(t)} :$$

$$(128)\quad S(\vec{\chi},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, dt \sum_{n_o,i,j} p_{n_o} \langle n_o|e^{-i\vec{\chi}\,\vec{r}_j(0)}\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i(t)}|n_o\rangle$$

.../...

Posons

$$\begin{cases} e^{-i\vec{\chi}\,\vec{r}_j(0)} = \int e^{-i\vec{\chi}\,\vec{r}''}\ \delta\left[\vec{r}'' - r_j(0)\right] dr'' \\ e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}_i(t)} = \int e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}'}\ \delta\left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t)\right]\ dr' \\ r' - r'' = r \end{cases}$$

On peut alors écrire

$$(129)\quad S(\vec{\chi}, \omega) = \int e^{i(\vec{\chi}\,\vec{r} - \omega t)}\, dt\, d\vec{r}\ \left\{ \frac{N}{2} G(\vec{r}, t) \right\}$$

avec

$$(130)\quad G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \langle n_o |\ \delta(r_j(0) + r - r')\ \delta\left[r' - r_i(t)\right]\ |\ n_o \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int dr'\ \delta\left[r_j(0) + \vec{r} - \vec{r}'\right]\ \delta\left[r' - r_i(t)\right] \right\rangle$$

où la notation $\langle\ \rangle$ représente la valeur moyenne dans l'état initial représenté par la matrice densité $\rho = \sum_{n_o} p_{n_o} |\ n_o \rangle \langle n_o\ |$

Remarque : Il apparaît dans l'expression $G(\vec{r}, t)$ le produit de convolution de deux distributions δ. Les opérateurs $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$ relatifs à deux instants différents ne commutent pas et il faut donc respecter l'ordre des termes dans l'expression (130).

6°) Interprétation physique de $G(\vec{r}, 0)$. Approximation quasistatique

Afin d'interpréter physiquement l'expression relativement complexe de $G(\vec{r}, t)$, nous allons tout d'abord analyser le cas simple où $t = 0$. Nous allons tout d'abord montrer que la quantité $G(\vec{r}, 0)$ intervient dans une approximation très fréquente, l'approximation quasistatique.

.../...

a) Section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}$:

Très souvent, on ne mesure pas à la fois l'angle de diffusion et l'énergie de la particule diffusée. On mesure seulement l'angle de diffusion.

Au lieu de s'intéresser à la section efficace différentielle double $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$, on s'intéresse alors à la section efficace intégrée sur l'énergie

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\varepsilon \ \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \hbar \int d\omega \ \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \tag{131}$$

Cette quantité n'est en général pas simple à calculer. En effet, nous avons posé (relation (127))

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A(\chi)\, S(\chi, \omega)$$

et la quantité $A(\vec{\chi})$ dépend en général de ω comme il est facile de s'en assurer sur l'expression (125) et sur la figure de la page 168 : A dépend de $\vec{\chi}$ par l'intermédiaire de $\vartheta(\vec{\chi})$ et du rapport k/k_o et pour un angle de diffusion θ donné, $\vec{\chi}$ lui-même dépend du transfert d'énergie $\hbar\omega$.
Il faut donc, dans l'intégration (131), tenir compte d'une dépendance explicite et implicite en ω de $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$, ce qui rend le calcul difficile. Il existe cependant un cas où le problème est considérablement simplifié, c'est celui de l'approximation quasistatique.

b) Approximation quasistatique :

Faisons l'hypothèse que le transfert d'énergie est très faible devant l'énergie de la particule incidente. Cela s'exprime sur la figure (p. 168) par la relation BC << OA.
C'est le cas par exemple de la diffusion des rayons X par un atome (le déplacement Compton est alors très petit devant l'énergie des photons X), ou celui de la diffusion d'électrons rapides (10 Kev) par un atome.

.../...

Dans ce cas, le triangle AOB est pratiquement isocèle et on peut négliger la variation de $\vec{\chi}$ avec ω : en effet, $\vec{\chi}$ reste alors pratiquement égal à CA et ne dépend plus que de l'angle de diffusion :

$$|\vec{\chi}| \simeq 2 k_o \sin \frac{\theta}{2}$$

Dans l'intégration (131) sur ω, A reste alors constant et peut être sorti du signe somme. D'autre part $S(\vec{\chi}, \omega)$ n'est plus qu'une fonction explicite de ω :

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \mathcal{N} \int d\omega\, A\, S(\vec{\chi}, \omega) \simeq \mathcal{N} A \int d\omega\, S(\vec{\chi}, \omega)$$

D'autre part, d'après (129)

$$\begin{aligned}\int d\omega\, S(\vec{\chi}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \iint d\omega\, e^{-i\omega t}\, dt\, d\vec{r}\, e^{i\vec{\chi}\vec{r}}\, N\, G(\vec{r}, t) \\ &= N \int \delta(t)\, e^{i\vec{\chi}\vec{r}}\, G(\vec{r}, t)\, dt\, d\vec{r} \\ &= \int e^{i\vec{\chi}\vec{r}}\, N\, G(\vec{r}, 0)\, d\vec{r}\end{aligned}$$

d'où

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \mathcal{N} A \int e^{i\vec{\chi}\vec{r}}\, N\, G(\vec{r}, 0)\, d\vec{r} \qquad (132)$$

Nous voyons alors que la section efficace se factorise une fois de plus en deux termes dont l'un, A, ne dépend que de l'interaction, et l'autre ne dépend que du centre diffuseur par l'intermédiaire de $G(\vec{r}, 0)$.

c) Sens physique de $G(\vec{r}, 0)$:

$r_j(0)$ et $r_i(0)$ qui sont deux opérateurs relatifs au même instant commutent (à la différence de $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$). On peut donc les considérer comme des nombres, et dans l'expression

$$G(\vec{r},0) = \frac{1}{N} \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_i \sum_j \int d^3\vec{r}\,' \langle n_o | \delta\left[r_j(0) + \vec{r} - \vec{r}\,'\right] \delta\left[r' - r_i(0)\right] | n_o \rangle$$

effectuer le produit de convolution. Il vient

$$G(\vec{r},0) = \frac{1}{N} \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_i \sum_j \langle n_o | \delta\left[\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(0) + \vec{r}\right] | n_o \rangle \qquad (133)$$

.../...

Dans la double somme $\sum_i \sum_j$ séparons les termes $i = j$ et $i \neq j$. Les termes $i = j$ donnent

$$\frac{1}{N} \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_{i=1} < n_o \mid \delta(\vec{r}) \mid n_o > = \delta(\vec{r})$$

On a donc finalement

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + g(\vec{r}) \tag{134}$$

avec

$$g(r) = \frac{1}{N} \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_i \sum_{j \neq i} < n_o \mid \delta\left[\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}\right] \mid n_o > \tag{135}$$

$$= \frac{1}{N} < \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}) >$$

Afin d'interpréter $g(\vec{r})$, fixons i et considérons tout d'abord la quantité

$$g_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} \sum_{n_o} p_{n_o} < n_o \mid \delta\left[\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}\right] \mid n_o > \tag{136}$$

$$= \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_i \ldots d\vec{r}_j \ldots d\vec{r}_n \mid \Phi_{n_o}(\vec{r}_i) \mid^2 \delta\left[\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}\right]$$

$$= \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_i \ldots d\vec{r}_{j-1}\, d\vec{r}_{j+1} \ldots d\vec{r}_n$$

$$\mid \Phi_{n_o}(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_i \ldots \vec{r}_{j-1}, \vec{r}_i - \vec{r}, \vec{r}_{j+1} \ldots \vec{r}_n) \mid^2$$

Si l'on réserve la sommation sur j, l'intégration sur les variables autres que $\vec{r}_i$ représente la probabilité pour que la particule i soit en $\vec{r}_i$ et la particule j en $\vec{r}_i - \vec{r}$.

L'intégration sur $\vec{r}_i$ donne la probabilité pour que les particules i et j soient distantes de $\vec{r}$.

La sommation sur $j \neq i$ donne alors $g_i(\vec{r})$ ou encore la probabilité pour qu'une particule quelconque (autre que i) soit à une distance $\vec{r}$ de la particule i.

.../...

$g_i(\vec{r})$ représente donc la densité au point $\vec{r}$ du système, vue à partir de la particule i.

On doit donc avoir $\int g_i(\vec{r})\, d\vec{r} = N - 1$, ce que l'on vérifie aisément :

$$\int g_i(\vec{r})\, d\vec{r} = \int d\vec{r} \sum_{j\neq i} \sum_{n_o} p_{n_o} < n_o \mid \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}) \mid n_o >$$

Or $\int d\vec{r}\ \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}) = 1$

D'où $\int g_i(\vec{r})\, d\vec{r} = \sum_{j\neq i} \sum_{n_o} p_{n_o} < n_o \mid n_o > = N - 1$

Revenons maintenant à $g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_i g_i(\vec{r})$

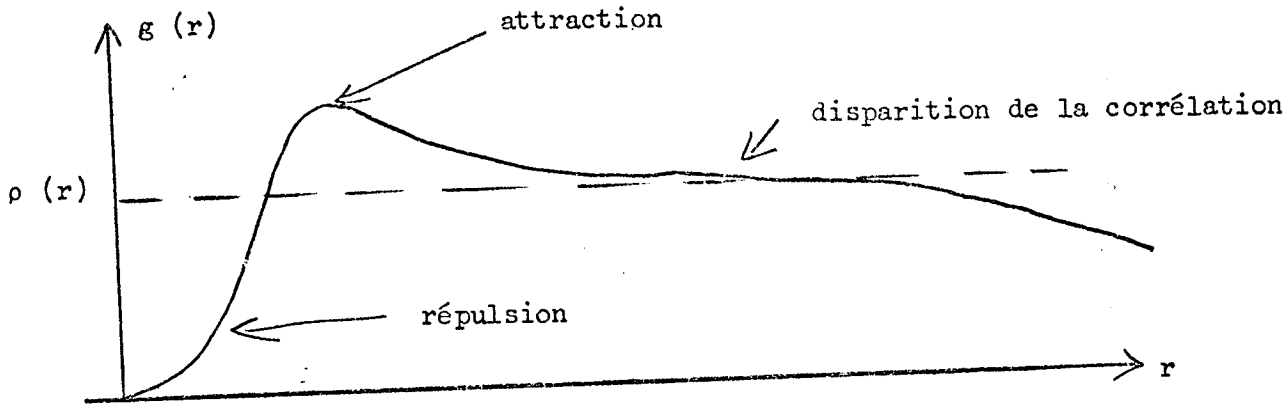
qui s'interprète maintenant comme étant la densité moyenne au point $\vec{r}$ du système vue à partir d'une particule quelconque du système (la position de cette particule étant prise pour origine).

On peut encore dire que $g(\vec{r})$ est la probabilité pour qu'une particule quelconque du système étant en un point, une autre particule quelconque du système soit, au même instant, à une distance vectorielle $\vec{r}$ de ce point.

$g(\vec{r})$ mesure donc les corrélations statiques entre les particules et est relié à la fonction de distribution à deux corps de la mécanique statistique.

.../...

La figure ci-dessous représente l'allure générale de $g(\vec{r})$ dans un fluide de particules neutres



Nous sommes maintenant en mesure de justifier le terme d'approximation quasistatique : dans cette approximation, la diffusion ne dépend du système diffuseur que par l'intermédiaire de la quantité $g(\vec{r})$ qui décrit les corrélations entre les positions de deux particules à un instant donné. Nous allons maintenant préciser le lien entre $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et $g(\vec{r})$.

d) Lien entre $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et $g(\vec{r})$:

Nous pouvons d'après (132) écrire

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \not{N}\, A\, N \int e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}} \left[\delta(\vec{r}) + g(\vec{r})\right] d\vec{r}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{m}{2\pi\not{N}^2}\right]^2 |\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2\, N \left[1 + \int g(\vec{r})\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}}\, d\vec{r}\right] \tag{137}$$

ou encore pour la diffusion des photons :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_o^2\, (\vec{e}_{\lambda_o}\, \vec{e}_{\lambda})^2\, N \left[1 + \int g(\vec{r})\, e^{i\vec{\chi}\,\vec{r}}\, d\vec{r}\right] \tag{138}$$

La mesure de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ permet donc d'atteindre la transformée de Fourier de $g(\vec{r})$.

.../...

Exemples d'application de la formule précédente :

Revenons à la diffusion des rayons X par un atome :

Nous avons vu que la section efficace de diffusion élastique (diffusion Thomson) était donnée par la relation

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = r_o^2 \, (\vec{e}_{\lambda_o} \, \vec{e}_{\lambda})^2 \, \left| \int \rho \, (\vec{r}) \, e^{i\vec{X}\,\vec{r}} \, d\vec{r} \right|^2 \qquad (139)$$

Lorsque la diffusion s'accompagne d'un changement de fréquence du photon, on dit qu'il s'agit de la diffusion Compton. La formule (138) donne la section efficace globale, compte tenu de la diffusion élastique et de la diffusion avec changement de fréquence. Il s'agit donc de la section efficace des processus Thomson et Compton :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_o^2 \, (e_{\lambda_o} \, e_{\lambda})^2 \, Z \, \left[1 + \int g \, (\vec{r}) \, e^{i\vec{X}\,\vec{r}} \, d\vec{r} \right] \qquad (140)$$

Distinguons, comme nous l'avons déjà fait, le cas des rayons X mous et des rayons X durs :

α) Photons X mous : $\frac{1}{|\vec{X}|}$ est grand devant l'extension des fonctions $g \, (\vec{r})$ et $\rho \, (\vec{r})$: on peut remplacer $e^{i\vec{X}\,\vec{r}}$ par 1 dans l'intégration des formules (139) et (140).

La diffusion Thomson donne une section efficace $r_o^2 \, (\vec{e}_{\lambda_o} \, \vec{e}_{\lambda})^2 \, Z^2$ et la diffusion "Thomson + Compton" une section efficace $r_o^2 \, (\vec{e}_{\lambda_o} \, \vec{e}_{\lambda})^2 \, Z \, \left[1+Z-1 \right]$

$$= r_o^2 \, (\vec{e}_{\lambda_o} \, \vec{e}_{\lambda})^2 \, Z^2$$

On en déduit que la diffusion est élastique (uniquement Thomson).
Le recul produit par l'impact du photon X mou, peu énergique, est "encaissé" par l'atome tout entier qui reste dans le même état quantique : le photon ne change pas de fréquence. Il existe une certaine analogie avec l'effet Mössbauer dans lequel le recul est "encaissé" par un réseau tout entier et non par les atomes individuels qui le constituent.

.../...

β) Photons X durs : $\frac{1}{|\vec{\chi}|}$ est petit devant l'extension des fonctions $g(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$. L'exponentielle $e^{i\vec{\chi}\vec{r}}$ oscille très rapidement pour $\vec{\chi} \neq 0$, ce qui rend négligeables les intégrales correspondantes. Si on exclut la diffusion en avant, on a

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = 0$$

tandis que la diffusion "Thomson + Compton" donne

(141) $$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Z\, r_o^2\, (\vec{e}_{\lambda_o}\, \vec{e}_{\lambda})^2$$

La diffusion, dans les directions autres que la direction avant, est uniquement du type Compton (avec changement de fréquence).

Si on se souvient que $r_o^2\, (\vec{e}_{\lambda_o}\, \vec{e}_{\lambda})^2$ est la section efficace différentielle de diffusion classique d'un électron, tout se passe alors comme si les Z électrons diffusaient indépendamment les uns des autres : Le recul produit par l'impact du photon X dur, très énergique, est encaissé non plus par l'atome, mais par les électrons individuels.

La mesure de la section efficace de diffusion des photons X durs est donc proportionnelle au nombre d'électrons diffuseurs et permet la mesure du numéro atomique (cf expériences de Barkla).

.../...

7°) Interprétation physique et propriétés essentielles de $G(\vec{r}, t)$

a) Interprétation approchée :

En première approximation, on peut ne pas tenir compte du fait que $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$ ne commutent pas dans l'expression (130), les considérer comme des nombres et effectuer le produit de convolution entre les deux distributions de Dirac. On assimile alors $G(\vec{r}, t)$ à la quantité

$$G_{cl}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n_o} p_{n_o} \sum_{i,j} \langle n_o \mid \delta \left[r_j(0) - r_i(t) + r \right] \mid n_o \rangle$$

ce qui constitue l'approximation classique.

Par un raisonnement analogue à celui développé à propos de $G(\vec{r}, 0)$, on montre que cette quantité, $G_{cl}(\vec{r}, t)$, que l'on appelle la Fonction de Corrélation spatio-temporelle de Van Hove, représente la probabilité pour qu'une particule quelconque du système étant en un point donné, une particule quelconque du système (la même ou une autre) soit à une distance vectorielle $\vec{r}$ de ce point, un instant t plus tard.

b) Effets quantiques :

Cependant le fait que $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$ ne commutent pas fait que $G_{cl}(\vec{r}, t)$ n'est pas égal à $G(\vec{r}, t)$. Cette différence est responsable d'effets purement quantiques.

Par exemple $G_{cl}(\vec{r}, t)$ est manifestement réel alors que $G(\vec{r}, t)$ est en général complexe. En effet, on peut écrire, d'après (130)

$$\left\{ G(\vec{r},t) \right\}^* = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int dr' \, \delta \left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t) \right] \delta \left[\vec{r}_j(0) + \vec{r} - \vec{r}' \right] \right\rangle$$

$$\neq G(\vec{r}, t) \text{ car } \vec{r}_j(0) \text{ et } \vec{r}_i(t) \text{ ne commutent pas.}$$

De façon plus précise, en effectuant le changement de variable muette $\vec{r}' - \vec{r} = \vec{r}''$:

$$\left\{ G(\vec{r}, t) \right\}^* = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int dr'' \, \delta \left[\vec{r} - \vec{r}_i(t) + \vec{r}'' \right] \delta \left[\vec{r}_j(0) - \vec{r}'' \right] \right\rangle$$

.../...

L'état initial du système diffuseur $\rho = \sum_{n_o} p_{n_o} \mid n_o > < n_o \mid$

étant stationnaire, la valeur moyenne $<\quad>$ n'est pas modifiée par une translation dans le temps de -t si bien que l'on a :

$$\left\{ G(\vec{r}, t) \right\}^* = \frac{1}{N} < \sum_{i,j} \int d\vec{r}'' \; \delta \left[\vec{r} - \vec{r}_i(0) - \vec{r}'' \right] \delta \left[\vec{r}_j(-t) - \vec{r}'' \right]$$

$$= G(-\vec{r}, -t)$$

On aboutit donc à la relation

$$\left\{ G(r, t) \right\}^* = G(-\vec{r}, -t) \tag{142}$$

qui était évidente a priori puisque d'après (129), elle constitue la condition nécessaire et suffisante pour que $S(\vec{\chi}, \omega)$ soit réel.

c) Valeur asymptotique de $G(\vec{r}, t)$:

On doit s'attendre à ce que les corrélations disparaissent lorsque $\mid \vec{r} \mid \to \infty$ ou $\mid t \mid \to \infty$. Or en l'absence de corrélations, la valeur moyenne d'un produit est égale au produit des valeurs moyennes. On a donc

$$< \sum_{i,j} \delta \left[r_j(0) + \vec{r} - \vec{r}' \right] \delta \left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t) \right] > \tag{143}$$

$$\longrightarrow \quad < \sum_{j} \delta \left[r_j(0) + \vec{r} - \vec{r}' \right] > < \sum_{i} \delta \left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t) \right] >$$

$$\mid \vec{r} \mid \to \infty \qquad \mid t \mid \to \infty$$

$$= \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \; \rho(\vec{r}')$$

Remarque : On aurait dû en fait écrire $\rho(\vec{r}' - \vec{r}, 0) \; \rho(\vec{r}', t)$. L'état initial du système diffuseur étant stationnaire, les densités ne dépendent pas du temps.

On déduit donc d'après (130) :

$$G_{\text{asymptotique}}(r, t) = \frac{1}{N} \int d\vec{r}' \; \rho(\vec{r} - \vec{r}') \; \rho(\vec{r}')$$

Pour un système homogène ρ est constant et égale à N/V.

On a alors

$$G_{as} = \frac{1}{N} \times V \times \frac{N}{V} \times \frac{N}{V} = \frac{N}{V} = \rho .$$

.../...

La quantité physiquement intéressante, pour la mesure des corrélations spatio-temporelles est la différence entre G (r, t) et sa partie asymptotique, si bien que nous poserons :

(144) $$G(\vec{r}, t) = G'(\vec{r}, t) + \frac{1}{N} \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') \, d\vec{r}'$$

On a alors

$$S(\vec{\chi}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int e^{i(\vec{\chi}\vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) \, d\vec{r} \, dt$$

$$= \frac{N}{2\pi} \int e^{i(\vec{\chi}\vec{r} - \omega t)} G'(\vec{r}, t) \, d\vec{r} \, dt$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \iiint e^{i(\vec{\chi}\vec{r} - \omega t)} \, d\vec{r} \, dt \, d\vec{r}' \, \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

Or la deuxième intégrale s'écrit

$$I = \delta(\omega) \iint e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \, d\vec{r} \, d\vec{r}' \, \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

et représente le produit de $\delta(\omega)$ par la transformée de Fourier d'un produit de convolution, qui est égale au produit des transformées de Fourier. On a donc

$$I = \delta(\omega) \left| \int d\vec{r} \, e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \rho(\vec{r}) \right|^2$$

D'où

(145) $$S(\vec{\chi}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int e^{i(\vec{\chi}\vec{r} - \omega t)} G'(\vec{r}, t) \, d\vec{r} \, dt + \delta(\omega) \left| \int d\vec{r} \, e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \rho(\vec{r}) \right|^2$$

On en déduit donc que la contribution à $S(\vec{\chi}, \omega)$ de la valeur asymptotique de $G(\vec{r}, t)$ permet de décrire la diffusion élastique alors que la contribution de $G'(\vec{r}, t)$ permet de décrire la diffusion inélastique.

d) <u>Portée de la corrélation. Temps de corrélation</u> :

Nous avons vu que c'est finalement la quantité $G'(\vec{r}, t)$ qui mesure les corrélations spatio-temporelles entre les particules du centre diffuseur. Cette quantité tend vers zéro lorsque $|\vec{r}| \to \infty$ ou $t \to \infty$.

.../...

Physiquement, on peut dire que si une particule passe en un point donné à un instant donné, elle perturbe la distribution des particules aux points environnants et aux instants voisins. C'est cette perturbation qui est représentée par $G'(\vec{r}, t)$. Elle s'évanouit à une distance suffisante et au bout d'un temps suffisamment long; qualitativement, on peut définir une longueur R_o telle que $G'(\vec{r}, t)$ soit négligeable quel que soit t si $|\vec{r}| >> R_o$. R_o représente la portée de la corrélation.

De même, on peut définir un temps T_o tel que $G'(\vec{r}, t)$ soit négligeable quel que soit $\vec{r}$ si $|t| >> T_o$. T_o représente le temps de corrélation ou de relaxation, au bout duquel la perturbation a disparu.

Les notions de portée et de temps de corrélation sont très importants. Leur sens physique est très clair, mais il est difficile en général de les calculer.

On peut qualitativement dire, la "partie inélastique" de $S(\vec{\chi}, \omega)$ étant la transformée de Fourier de $G'(\vec{r}, t)$, que la diffusion inélastique n'est importante que si les inégalités suivantes sont satisfaites

$$\begin{cases} |\vec{\chi}| \lesssim \dfrac{1}{R_o} & (146) \\ \omega \lesssim \dfrac{1}{T_o} & (147) \end{cases}$$

e) Condition de validité de l'approximation quasistatique :

Nous pouvons maintenant revenir aux conditions de validité de l'approximation quasistatique.

.../...

Nous avons vu qu'il faut que le triangle AOB soit pratiquement isocèle et notamment on doit avoir

(148) $$BC \ll AB$$

Or $BC = \hbar \Delta k_o$ avec $\dfrac{\hbar^2 k_o \Delta k_o}{m} = \Delta\varepsilon$

D'où $$BC = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\Delta\varepsilon}{k_o} = \frac{m}{\hbar} \frac{\omega}{k_o} \simeq \frac{m}{\hbar k_o T_o} \quad \text{(d'après(147))}$$

$$= \frac{1}{V_o T_o}$$

en appelant V_o la vitesse de la particule incidente.

De même $AB = |\vec{X}| \simeq \dfrac{1}{R_o}$ (d'après(146))

Finalement l'inégalité (148) s'écrit

$$\frac{1}{R_o} \gg \frac{1}{V_o T_o}$$

soit

(149) $$T_o \gg \frac{R_o}{V_o} = T_1$$

T_1 est le temps mis par la particule pour parcourir une distance égale à la portée de la corrélation.

Si ce temps T_1 est très court devant le temps de relaxation T_o, la particule incidente va trop vite pour être sensible aux corrélations temporelles : la diffusion est décrite par la corrélation spatiale $G(\vec{r}, 0)$. On peut dire encore que la particule diffusée voit le centre diffuseur "figé" à un instant donné si elle va suffisamment vite. D'où le nom d'approximation quasistatique et la signification physique de l'inégalité (149).

.../...

II - ETUDE DU SPECTRE DISCRET DE H AU MOYEN DE LA RESOLVANTE

A. Introduction.

Après avoir étudié, avec les états stationnaires de collision, la partie continue du spectre du hamiltonien, nous passons maintenant à l'étude de la partie discrète de ce spectre.

Soient $| i >$ les états propres discrets, d'énergie E_i, d'un hamiltonien H_o

$$H_o | i > = E_i | i > \quad (1)$$

Ajoutons à ce hamiltonien une perturbation V. Il devient

$$H = H_o + V$$

Appelons $| \lambda >$, les états propres également discrets de H, d'énergie E_λ

$$H | \lambda > = E_\lambda | \lambda > \quad (2)$$

Nous allons étudier comment les états $| \lambda >$ et les énergies E_λ se déduisent des états $| i >$ et des énergies E_i.

Le traitement que nous donnons du spectre discret est entièrement basé sur l'utilisation de la résolvante, et présente par suite une grande analogie formelle avec celui du spectre continu présenté dans le chapitre précédent; il nous permet par ailleurs d'établir des résultats qui nous serviront pour l'étude des états instables.

Nous commençons par rappeler rapidement quelques propriétés de la résolvante (§ B). Puis, nous étudions le cas d'un niveau non dégénéré de H_o (§ C), ce qui nous permet d'établir plusieurs résultats intéressants : (développement de Wigner-Brillouin des états propres et des énergies). Nous abordons ensuite le cas de 2 niveaux dégénérés ou quasidégénérés (§ D) et appliquons les résultats obtenus à l'étude quantitative des transitions atomiques faisant intervenir l'absorption ou l'émission de plusieurs quanta du champ électromagnétique (§ E).

.../...

B. La résolvante G (z).

1°) Définitions :

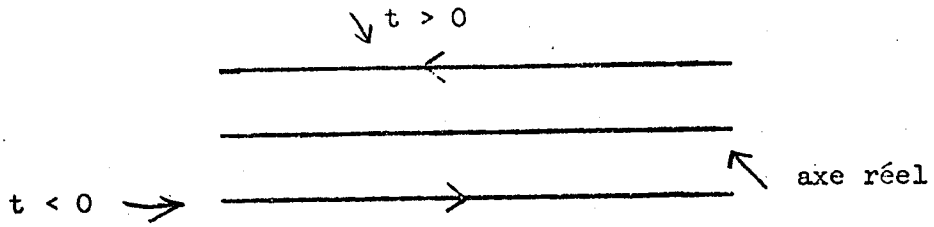
Appelons respectivement $G(z) = \frac{1}{z - H}$ et $G_o(z) = \frac{1}{z - H_o}$ les résolvantes des hamiltoniens H et H_o. Leurs éléments de matrices sont des fonctions analytiques admettant pour pôles les valeurs propres des spectres discrets de H_o et de H, E_λ et E_i.

2°) Relations entre G(z) et l'opérateur d'évolution U (t) :

Rappelons simplement la relation (51) de la page 86 :

(3) $$U(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_c e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \; G(E) \, dE$$

Le contour c est représenté par la figure ci-dessous



Dans le cas où t > 0, il suffit d'intégrer sur l'axe du demi-plan supérieur; si t < 0, on intègre sur l'axe du demi-plan inférieur

3°) Relation entre G et G_o :

Rappelons que de la relation entre opérateurs

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{B} (B - A) \frac{1}{A}$$

on déduit la relation

$$\frac{1}{Z - H} = \frac{1}{Z - H_o} + \frac{1}{Z - H_o} V \frac{1}{Z - H}$$

Soit

(4) $$G(Z) = G_o(Z) + G_o(Z) \; V \; G(Z)$$ (formule 53, page 87)

qui permet d'obtenir par itération le développement :

$$G(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} G_o \, (V \, G_o)^n$$

.../...

C. Cas d'un niveau non dégénéré a de H_o. Etude de $G_a(E) = \langle a|G(E)|a \rangle$.

Soit $|a\rangle$, un état propre non dégénéré du hamiltonien H_o, d'énergie E_a.

Nous allons voir que si l'on connaît l'action sur $|a\rangle$ de la résolvante G (E) et en particulier l'élément de matrice $\langle a|G(E)|a \rangle$, on est capable d'en déduire, tout au moins théoriquement, le spectre complet des états propres et des énergies du hamiltonien H. Pratiquement, on peut en déduire le développement en série de la perturbation de l'état propre qui tend vers $|a\rangle$ lorsque la perturbation tend vers zéro (ainsi que celui de son énergie).

L'avantage de la théorie présentée ici est d'obtenir des formules rigoureuses, les approximations n'étant faites qu'à la fin des calculs.

1°) Première expression de G_a (E) :

La quantité fondamentale est $\langle a|G(E)|a \rangle = G_a$ (E) dont nous pouvons tout de suite donner une expression simple à l'aide de la relation de fermeture $\sum_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda| = 1$: *

$$\langle a|G(E)|a \rangle = \langle a \left|\frac{1}{E - H}\right| a \rangle = \sum_\lambda \frac{|\langle a|\lambda\rangle|^2}{E - E_\lambda} \qquad (6)$$

On voit tout de suite sur l'expression (6) que les E_λ du spectre discret sont les pôles, de résidu $|\langle a|\lambda\rangle|^2$ de G_a (E) (sauf si $\langle a|\lambda\rangle = 0$). On peut donc dire qu'en général, les valeurs propres de H sont les zéros de $(G_a(E))^{-1}$.

.../...

---

* La relation de fermeture $\sum_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda| = 1$ doit évidemment porter sur les états du spectre discret et les états du spectre continu de H. Seules les énergies propres E_λ du spectre discret correspondent à des pôles de la résolvante. Nous verrons plus tard que le spectre continu de H correspond à une "coupure" de la résolvante G(z). Il est sous-entendu dans la suite de ce chapitre que les valeurs propres E_λ envisagées sont des valeurs propres du spectre discret et nous n'exprimerons dans les relations de fermeture que les sommations sur les états discrets étant bien entendu qu'il faut éventuellement y ajouter une sommation sur les états du spectre continu.

Calculons maintenant l'élément de matrice $< b|G(E)|a >$, $| b >$ étant un état quelconque autre que $| a >$: on a de même

$$< b|G(E)|a > = \sum_{\lambda} \frac{< b|\lambda >< \lambda|a >}{E - E_{\lambda}} \tag{7}$$

Lorsque $E \to E_{\lambda}$, les relations (6) et (7) permettent d'écrire

$$G_a(E) \sim \frac{|< a|\lambda >|^2}{E - E_{\lambda}}$$

$$< b|G(E)|a > \sim \frac{< b|\lambda >< \lambda|a >}{E - E_{\lambda}}$$

On en déduit que l'expression $\frac{< b|G(E)|a >}{G_a(E)}$ reste finie et tend vers $\frac{< b|\lambda >}{< a|\lambda >}$:

$$\frac{< b|G(E_{\lambda})|a >}{G_a(E_{\lambda})} = \frac{< b|\lambda >}{< a|\lambda >} \tag{8}$$

Les $| b >$ formant un système complet, on a encore

$$\lim_{E \to E_{\lambda}} \frac{1}{G_a(E)} G(E)|a > = \sum_{b} | b > \lim_{E \to E_{\lambda}} \frac{< b|G(E)|a >}{G_a(E)} \tag{9}$$

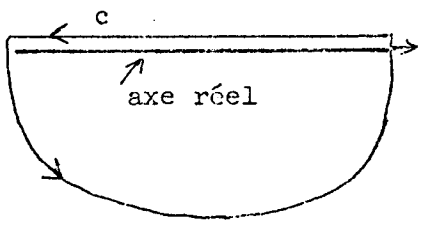
$$= \sum_{b} | b > \frac{< b|\lambda >}{< a|\lambda >} = \frac{1}{< a|\lambda >} | \lambda >$$

Enfin la connaissance de $G_a(E)$ nous permet grâce à (3) de calculer

$$< a | U(t) | a > = \frac{1}{2\pi i} \int_c G_a(E)\, e^{-i \frac{Et}{\hbar}}\, dE$$

qui représente l'amplitude de probabilité pour que le système étant dans l'état $| a >$ à l'instant $t = 0$ y soit encore à l'instant $t > 0$.

t étant positif le contour d'intégration est le suivant :



.../...

et on a :

$$(10)\quad \langle a|U(t)|a\rangle = \sum \text{Res}\left[G_a(E)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \right] = \sum_\lambda |\langle a|\lambda\rangle|^2 \, e^{-i\frac{E_\lambda t}{\hbar}}$$

La relation (10) que nous venons d'établir à l'aide de la résolvante est d'ailleurs évidente : l'état $|\ a\ \rangle$ qui s'écrit à l'instant $t = 0$

$$|\ a\ \rangle = \sum_\lambda |\ \lambda\ \rangle\langle\ \lambda\ |\ a\ \rangle$$

devient, à l'instant t : $\sum_\lambda |\ \lambda\ \rangle\langle\ \lambda\ |\ a\ \rangle\, e^{-i\frac{E_\lambda t}{\hbar}}$

et l'amplitude de probabilité pour que le système soit dans l'état $|\ a\ \rangle$ à l'instant t est bien

$$\sum_\lambda |\langle\ \lambda\ |\ a\rangle|^2 \, e^{-i\frac{E_\lambda t}{\hbar}}$$

2°) Définition des opérateurs F et R :

Les relations (8) et (9) nous conduisent à définir un nouvel opérateur, F(E), par l'identité :

$$(11\text{-a})\quad \langle b|G(E)|a\rangle = \langle b|F(E)|a\rangle\langle a|G(E)|a\rangle$$

ou encore

$$(11\text{-b})\quad \langle b|F(E)|a\rangle = \frac{\langle b|G(E)|a\rangle}{\langle a|G(E)|a\rangle}$$

L'opérateur F(E), d'après (8), n'a pas de singularité lorsque $E \to E_\lambda$ et on a évidemment l'égalité

$$(12)\quad \langle a|F(E)|a\rangle = 1$$

Les $|\ b\ \rangle$ formant un système complet, nous pouvons de même définir l'action de F(E) sur $|\ a\ \rangle$:

$$(13)\quad F(E)|a\rangle = \frac{1}{G_a(E)}\ G(E)\ |\ a\ \rangle$$

et d'après (9) :

$$(14)\quad F(E_\lambda)|a\rangle = \frac{1}{\langle a|\lambda\rangle}\ |\ \lambda\ \rangle$$

.../...

L'opérateur F(E) est donc l'opérateur qui, lorsque $E = E_\lambda$ transforme l'état propre discret $|\ a\ >$ de H_o en état propre discret $|\ \lambda\ >$ de H.

Appelons maintenant R (E) l' opérateur défini par son action sur le vecteur $|\ a\ >$:

(15) $$R\ (E)|a\ > = V\ F(E)|a\ >$$

$R_a(E)$ est l'élément diagonal de R (E) :

$$R_a\ (E) = <\ a\ |\ R(E)\ |\ a\ >$$

3°) Deuxième expression de G_a (E) :

Nous sommes maintenant en mesure d'établir une deuxième expression rigoureuse, mais plus condensée de $G_a(E)$.

De (4), (11) et (15), on déduit :

$$G_a\ (E) = \frac{1}{E - E_a} + \frac{1}{E - E_a} <\ a\ |\ V\ G\ (E)\ |\ a\ >$$

$$= \frac{1}{E - E_a} + G_a(E)\ \frac{1}{E - E_a} <\ a\ |\ V\ F(E)\ |\ a\ >$$

$$= \frac{1}{E - E_a} + G_a(E)\ \frac{1}{E - E_a}\ R_a\ (E)$$

Soit

(16) $$G_a\ (E) = \frac{1}{E - E_a - R_a(E)}$$

L'expression (16) est rigoureuse. Les valeurs propres de H étant les zéros de $(G_a\ (E))^{-1}$, le spectre de H est donc fourni par l'équation implicite

(17) $$E_\lambda - E_a = R_a\ (E_\lambda)$$

D'où le nom d'opérateur shift donné à R (E) : ses éléments diagonaux dans l'état $|\ a\ >$, pris pour $E = E_\lambda$, représentent la différence entre E_λ et E_a.

.../...

Remarque : L'équation implicite (17) fournit théoriquement toutes les énergies discrètes du hamiltonien H, et non pas uniquement, comme on pourrait le croire, l'énergie E_α de l'état $|\alpha>$ qui tend vers $|a>$ lorsque $V \to 0$.

Cependant, pour ce niveau $|\alpha>$, le déplacement $R_a(E_\alpha) = E_\alpha - E_a$ sera une quantité petite lorsque V sera petit et on pourra en donner des expressions approchées intéressantes. L'équation (17) est donc surtout pratiquement utile pour le niveau d'énergie E_α qui tend vers E_a lorsque $V \to 0$.

4°) Calcul de $F(E)|a>$:

Appelons $P_a = |a><a|$ le projecteur sur l'état $|a>$ et $Q_a = 1 - P_a$ le projecteur complémentaire.

Nous pouvons écrire

$$F(E)|a> = |a><a|F(E)|a> + \sum_{b\neq a} |b><b|F(E)|a>$$

$$= |a> + Q_a F(E)|a>$$

$$= |a> + \frac{1}{G_a(E)} Q_a G(E)|a>$$

Soit, en remplaçant G(E) par $G_o + G_o V G$ et en remarquant que $Q_a G_o |a> = 0$:

$$F(E)|a> = |a> + \frac{1}{G_a(E)} \frac{Q_a}{E-H_o} V G(E)|a>$$

D'où, finalement, compte tenu de (13) :

$$F(E)|a> = |a> + \frac{1}{E - H_o} Q_a V F(E)|a> \qquad (18)$$

qui s'écrit pour $E = E_\alpha$:

$$F(E_\alpha)|a> = |a> + \frac{1}{E_\alpha - H_o} Q_a V F(E_\alpha)|a> \qquad (19)$$

Or $F(E_\alpha)|a>$ est, d'après (14), proportionnel à $|\alpha>$. (19) est donc une équation "intégrale" reliant entre eux les vecteurs propres de H et de H_o et présente une grande analogie avec l'équation de Lippmann Schwinger reliant les états propres de collision $|\psi_i^{\pm}>$ et les états propres ϕ_i de l'énergie cinétique T :

.../...

$$| \psi_i^{\pm} > = | \phi_i > + \frac{1}{E_i - T \pm i\varepsilon} V | \psi_i^{\pm} >$$

Si V est petit, on peut résoudre l'équation (19) par itération : on obtient le développement de Wigner-Brillouin

(20) $$F(E_\alpha) | a > = | a > + \frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V | a > + \frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V \frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V | a > + \ldots. + (\frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V)^n | a > + \ldots.$$

Il faut remarquer que dans ce développement l'énergie perturbée figure au dénominateur (contrairement au développement classique de Rayleigh-Schrödinger).

Le projecteur Q_a fait que les sommations intermédiaires se font sur des états autres que $| a >$: les dénominateurs sont de la forme $E_\alpha - E_b$ et si V est suffisamment petit, $E_\alpha - E_a$ est petit et les termes en $\frac{1}{E_\alpha - E_b}$ $(b \neq a)$ ne divergent pas.

L'équation (18) permet théoriquement de calculer tous les états propres de H, mais on voit ainsi que c'est uniquement l'état $| \alpha >$ que l'on peut atteindre par un calcul de perturbation.

5°) Calcul de R_a (E) :

De (18) et (15) on déduit

(21) $$R(E) | a > = V | a > + V \frac{Q_a}{E - H_o} R(E) | a >$$

que l'on peut écrire de façon opératorielle :

(22) $$R(E) = V + V \frac{Q_a}{E - H_o} R(E)$$

étant bien entendu que les deux membres agissent sur $| a >$.

.../...

Remarque : Notons ici l'analogie qui existe entre l'opérateur shift R(E) et la matrice de réaction en théorie des collisions.

Nous avons en effet, d'après (15)

$$< b \mid R(E_\alpha) \mid a > = < b \mid V\, F(E_\alpha) \mid a >$$

ce qui, compte tenu de l'analogie déjà notée entre $\mid \psi_i^+ >$ et $F(E_\alpha) \mid a >$, est l'analogie de l'équation

$$R_{ji} = < \phi_j \mid V \mid \psi_i^+ >$$

Nous pouvons maintenant effectuer un développement par itération de l'équation (22) :

$$R(E) = V + V \frac{Q_a}{E - H_o} V + ... + V \left(\frac{Q_a}{E - H_o} V\right)^n + ...$$

ce qui nous donne le développement de $R_a(E)$:

$$R_a(E) = < a \mid V \mid a > + < a \mid V \frac{Q_a}{E - H_o} V \mid a > + ... + < a \mid V \left(\frac{Q_a}{E - H_o} V\right)^n \mid a > + ... \tag{23}$$

Ce développement ne pourra converger que si $R_a(E)$ est suffisamment petit, donc notamment pour $E = E_\alpha$.

Compte tenu de l'équation (17), on obtient alors le <u>développement de Wigner-Brillouin</u> de l'énergie perturbée :

$$E_\alpha = E_a + < a \mid V \mid a > + < a \mid V \frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V \mid a > + ... + < a \mid V \left(\frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V\right)^n \mid a > + ... \tag{24}$$

Tout comme dans le développement (20), l'énergie perturbée apparaît au dénominateur, mais pour les mêmes raisons, aucun dénominateur ne peut s'annuler si la perturbation est suffisamment petite.

.../...

En remplaçant de proche en proche dans les dénominateurs l'énergie perturbée E par le développement (24) lui-même, on peut obtenir aux ordres successifs le développement de Rayleigh-Schrödinger, qui est explicite, mais moins simple.

Faisons à titre d'exemple le calcul jusqu'au 3e ordre :

Jusqu'au 2e ordre inclus, le développement (24) reste valable, le remplacement de E_α par E_a dans le terme du 2e ordre introduisant une correction au 3e ordre : on a en effet, en posant $< a \mid V \mid a > = V_{aa}$

$$< a \mid V \frac{Q_a}{E_\alpha - H_o} V \mid a > = < a \mid V \frac{Q_a}{E_a - H_o + V_{aa} + O(V)} V \mid a >$$

$$= < a | V \frac{Q_a}{E_a - H_o} V | a > - < a | V \frac{Q_a}{E_a - H_o} \frac{V_{aa}}{E_a - H_o} V | a > + \ldots$$

$$= < a | V \frac{Q_a}{E_a - H_o} V | a > - < a | V \frac{Q_a}{(E_a - H_o)^2} V P_a V | a > + \ldots$$

D'où le développement de Rayleigh-Schrödinger au 3e ordre :

$$(25) \quad E_\alpha = E_a + < a|V|a > + < a|V \frac{Q_a}{E_a - H_o} V|a > + < a|V \frac{Q_a}{E_a - H_o} V \frac{Q_a}{E_a - H_o} V|a >$$

$$- < a|V \frac{Q_a}{(E_a - H_o)^2} V P_a V|a >$$

L'expression (22) de R(E) est une expression implicite. Nous allons maintenant donner une forme explicite de $R_a(E)$ qui pourra être utile pour certaines applications. (22) peut s'écrire

$$\left[1 - V \frac{Q_a}{E - H_o}\right] R(E) = V$$

ou

$$\left(E - H_o - V Q_a\right) \frac{1}{E - H_o} R(E) = V$$

Soit $$\frac{1}{E - H_o} R(E) = \frac{1}{E - H_o - V Q_a} V$$

et en utilisant l'identité :

$$\frac{1}{E - H_o - V Q_a} = \frac{1}{E - H_o} + \frac{1}{E - H_o} V Q_a \frac{1}{E - H_o - V Q_a}$$

.../...

il vient :

$$(26)\qquad \frac{1}{E - H_o} R(E) = \frac{1}{E - H_o} V + \frac{1}{E - H_o} V Q_a \frac{1}{E - H_o - V Q_a} V$$

Utilisons à nouveau l'identité

$$\frac{1}{E-H_o-VQ_a} = \frac{1}{E-H_o-P_aVQ_a-Q_aVQ_a} = \frac{1}{E-H_o-Q_aVQ_a} + \frac{1}{E-H_o-Q_aVQ_a} P_aVQ_a \frac{1}{E-H_o-VQ_a}$$

dans l'expression (26); on obtient

$$(27)\qquad \frac{1}{E - H_o} R(E) = \frac{1}{E - H_o} V + \frac{1}{E - H_o} V Q_a \frac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a} V$$

$$+ \frac{1}{E - H_o} V Q_a \frac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a} P_a V Q_a \frac{1}{E - H_o - V Q_a} V$$

Q_a commute avec $E - H_o - Q_a V Q_a$, donc avec $\dfrac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a}$.

On peut donc commuter Q_a et $\dfrac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a}$ dans le dernier terme du développement (27). On fait alors apparaître le produit $Q_a P_a \equiv 0$ et le dernier terme est nul. D'autre part, on peut dans l'avant-dernier terme, en remarquant que $Q_a = Q_a^2$, écrire $Q_a \dfrac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a} \equiv Q_a \dfrac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a} Q_a$.

On obtient enfin, en multipliant les deux membres de (27) à gauche par $(E-H_o)$

$$(28)\qquad R(E) = V + V Q_a \frac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a} Q_a V$$

Etant bien entendu que dans (28), les deux membres sont des opérateurs agissant sur a.

On a en particulier :

$$(29)\qquad R_a(E) = \langle a|V|a\rangle + \langle a|V Q_a \frac{1}{E - H_o - Q_a V Q_a} Q_a V|a\rangle$$

Si on revient à la définition de R (E) :

$$R(E) \mid a\rangle = V F(E) \mid a\rangle$$

l'équation (28) conduit à l'équation que l'on aurait pu établir directement :

.../...

$$F(E) \mid a > = \mid a > + \frac{Q_a}{E - H_o - Q_a V Q_a} V \mid a > \qquad (30)$$

qui, pour $E = E_\alpha$ s'écrit

$$F(E_\alpha) \mid a > = \mid a > + \frac{Q_a}{E_\alpha - H_o - Q_a V Q_a} V \mid a > \qquad (31)$$

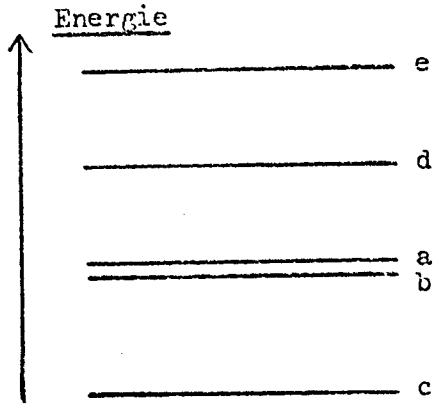
équation qui présente une grande analogie avec la forme explicite de l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\mid \psi_i^{\pm} > = \mid \phi_i > + \frac{1}{E_i - H \pm i\varepsilon} V \mid \phi_i >$$

D. Cas de deux niveaux $\mid a >$ et $\mid b >$ dégénérés ou quasi-dégénérés.

1°) Position du problème :

Nous allons maintenant envisager le cas où deux des niveaux d'énergie, a et b, du hamiltonien non perturbé H_o sont dégénérés ou très voisins l'un de l'autre, c'est-à-dire tels que leur différence d'énergie est très faible devant celles qui les séparent de tous les autres niveaux.



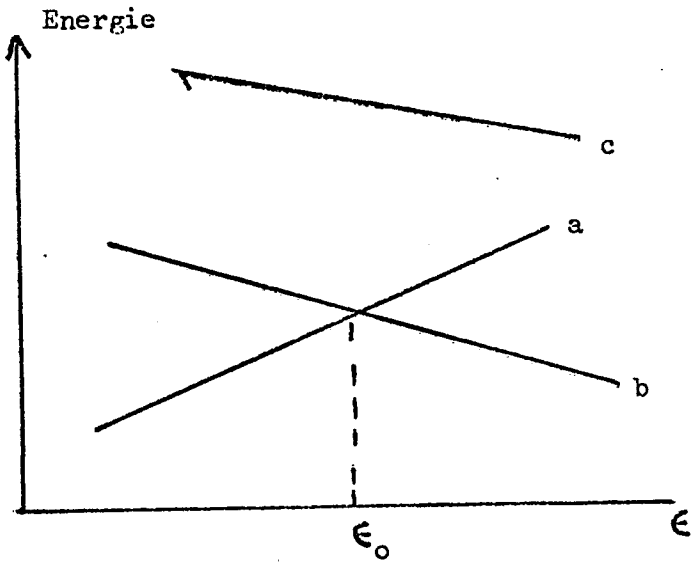
L'introduction de la perturbation V va en général perturber fortement les niveaux a et b et lever la dégénéréscence.

.../...

Les quantités intéressantes à calculer vont être $G_{aa}(E)$, $G_{ab}(E)$, $G_{ba}(E)$, $G_{bb}(E)$, soit encore en appelant P_o le projecteur sur la multiplicité dégénérée ab, la matrice $P_o G P_o$. L'étude de ces quantités va nous permettre de calculer les nouveaux niveaux d'énergie et les nouveaux états propres.

L'étude de G_{ba} est également intéressante pour une autre raison : $G_{ba}(E)$ permet en effet, grâce à la relation (3), de calculer la quantité $U_{ba}(t)$ qui représente l'amplitude de probabilité pour que le système étant dans l'état non perturbé a à l'instant $t = 0$ se trouve dans l'état non perturbé b à l'instant t.

L'étude de la probabilité de transition entre deux niveaux a et b d'un hamiltonien H_o sous l'effet d'une perturbation V est un problème très important en physique : il arrive que les niveaux de H_o dépendent d'un paramètre ϵ (ils sont par exemple fonction du champ magnétique). Pour certaines valeurs du paramètre, deux niveaux a et b de H_o se croisent. L'effet de la perturbation V peut être spectaculaire en ces points de croisement. La probabilité de transition entre a et b induite par V passe par un maximum résonnant en ces points. Nous en verrons un exemple important dans la suite.



.../...

Plutôt que d'étudier la théorie des perturbations dégénérées proprement dites, nous allons surtout insister sur l'étude des probabilités de transition entre deux niveaux dégénérés de H_o. Nous soulignerons d'ailleurs au fur et à mesure les liens étroits qui existent entre ces deux problèmes.

Afin de nous familiariser davantage avec l'emploi de la résolvante, nous allons tout d'abord envisager un cas très simple, que l'on peut traiter rigoureusement jusqu'au bout et qui ne nécessite pas l'emploi de techniques mathématiques aussi élaborées. Nous allons envisager un problème à deux niveaux a et b couplés par une perturbation non diagonale V et nous montrerons comment les formules simples obtenues peuvent se généraliser au cas plus compliqué où il existe un grand nombre de niveaux.

2°) Etude d'un cas simple (problème à deux niveaux) :

Appelons E_a et E_b les énergies des deux niveaux $|a>$ et $|b>$ en l'absence de la perturbation. Après avoir éventuellement intégré dans H_o les éléments diagonaux de la perturbation V, le seul élément de matrice non nul de V reste $V_{ba} = V_{ab}^*$.

Calculons l'élément de matrice non diagonal de la résolvante G_{ba}.

Ecrivons à nouveau la relation (4) :

$$G = G_o + G_o V G$$

et itérons-la au deuxième ordre :

$$G = G_o + G_o V G_o + G_o V G_o V G$$

On obtient

$$G_{ba} = <b|G_o|b> V_{ba} <a|G_o|a> + <b|G_o|b> V_{ba} <a|G_o|a> V_{ab} <b|G|a>$$

ou encore

$$G_{ba}(E) = \frac{V_{ba}}{(E - E_b)(E - E_a)} + \frac{|V_{ba}|^2}{(E - E_b)(E - E_a)} \; G_{ba}$$

.../...

Soit

$$G_{ba}(E) = \frac{V_{ba}}{(E - E_b)(E - E_a) - |V_{ab}|^2} \tag{32}$$

Nous savons que les zéros de $(G_{ba}(E))^{-1}$ représentent les énergies perturbées qui sont donc les racines de l'équation du second degré

$$(E - E_b)(E - E_a) - |V_{ab}|^2 = 0 \tag{33}$$

qui s'écrivent

$$E_\pm = \frac{E_a + E_b}{2} \pm \sqrt{|V_{ab}|^2 + \frac{(E_b - E_a)^2}{4}} \tag{34}$$

Le calcul de l'élément de matrice $G_{ba}(E)$ nous a ainsi fourni au passage l'expression des énergies perturbées, résultat que l'on aurait pu obtenir beaucoup plus simplement dans ce cas en diagonalisant la matrice

$$\begin{bmatrix} E_a & V_{ab} \\ V_{ba} & E_b \end{bmatrix}$$

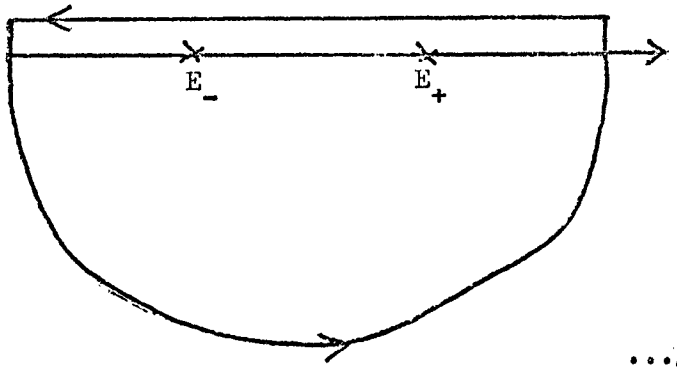
La relation (32) peut s'écrire en fonction des énergies E_+ et E_- :

$$G_{ba}(E) = \frac{V_{ba}}{(E - E_+)(E - E_-)} = \frac{V_{ba}}{E_+ - E_-} \left[\frac{1}{E - E_+} - \frac{1}{E - E_-} \right]$$

On en déduit l'amplitude de probabilité de transition

$$U_{ba}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_c e^{-i \frac{Et}{\hbar}} G_{ba}(E)\, dE$$

c étant le contour



.../...

D'où

$$(35)\qquad U_{ba}(t) = \frac{V_{ba}}{E_+ - E_-} \sum \text{Résidus} \left\{ e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \left(\frac{1}{E - E_+} - \frac{1}{E - E_-} \right) \right\}$$

$$= \frac{V_{ba}}{E_+ - E_-} \left(e^{-i\frac{E_+ t}{\hbar}} - e^{-i\frac{E_- t}{\hbar}} \right)$$

$$= \frac{V_{ba}}{E_+ - E_-} e^{-i\left(\frac{E_+ + E_-}{2\hbar}\right)t} \left[e^{-i\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}\right)t} - e^{i\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}\right)t} \right]$$

$$= \frac{V_{ba}}{\sqrt{|V_{ab}|^2 + \frac{(E_b - E_a)^2}{4}}} e^{-i\left(\frac{E_+ + E_-}{2\hbar}\right)t} \sin \frac{1}{\hbar}\sqrt{|V_{ab}|^2 + \frac{(E_b - E_a)^2}{4}}\, t$$

On en déduit la probabilité de transition de l'état a à l'état b à l'instant t :

$$(36)\qquad P_{ba}(t) = |U_{ba}(t)|^2 = \frac{|V_{ba}|^2}{|V_{ba}|^2 + \left(\frac{E_b - E_a}{2}\right)^2} \sin^2 \frac{1}{\hbar}\sqrt{|V_{ab}|^2 + \left(\frac{E_b - E_a}{2}\right)^2}\, t$$

La formule (36) s'appelle la formule de Rabi.

Faisons l'hypothèse que la perturbation V est appliquée à un ensemble comportant un très grand nombre de systèmes à deux niveaux a et b identiques à celui que nous venons d'étudier et que le temps pendant lequel la perturbation V est appliquée varie aléatoirement d'un système à l'autre, la probabilité pour que l'interaction dure un temps compris entre t et t + dt étant égale à $\frac{dt}{\tau} e^{-t/\tau}$ (τ étant le temps caractéristique du processus aléatoire).

On obtient la probabilité moyenne de transition de l'état a vers l'état b en moyennant sur le temps $P_{ba}(t)$. On obtient

$$\overline{P_{ba}} = \frac{1}{\tau} \int e^{-t/\tau} P_{ba}(t)\, dt = \Gamma \int e^{-\Gamma t} P_{ba}(t)\, dt$$

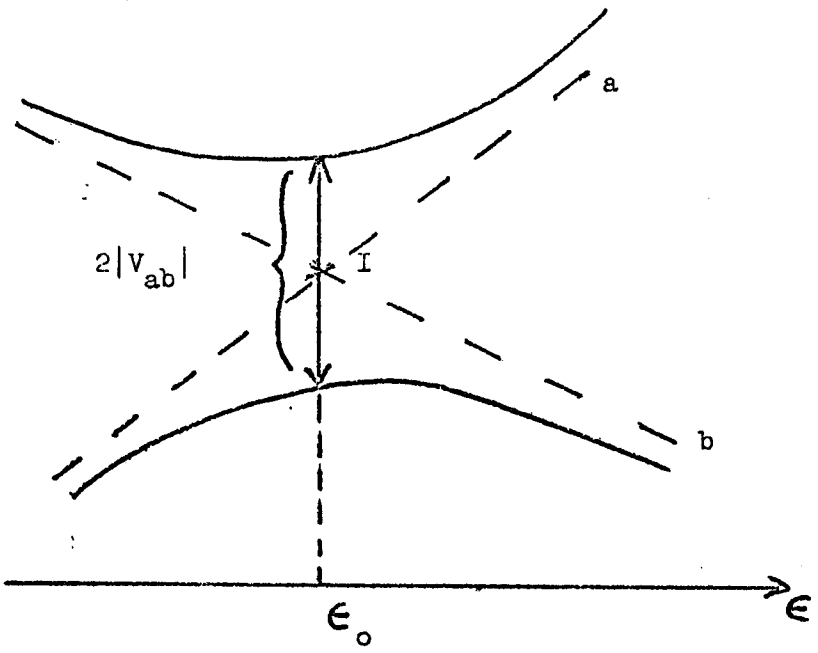
(en posant $\Gamma = \frac{1}{\tau}$)

ce qui, après un calcul simple, donne, compte tenu de (36),

$$(37)\qquad \overline{P_{ba}} = \frac{2\,|V_{ba}|^2}{\hbar^2 \Gamma^2 + 4\,|V_{ba}|^2 + (E_b - E_a)^2}$$

.../...

Supposons maintenant que les énergies non perturbées E_a et E_b varient linéairement en fonction d'un paramètre . Nous avons représenté en trait pointillé sur la figure ci-dessous ces deux niveaux qui se coupent en un point I



Nous avons représenté en trait plein les niveaux perturbés E_+ et E_- qui se repoussent, en formant ce qu'on appelle un anticroisement, constitué par les deux branches d'une hyperbole centrée en I dont la distance des sommets est égale à $2 \mid V_{ab} \mid$.

.../...

Nous voyons sur la formule (37) que la probabilité moyenne de transition de l'état a à l'état b sous l'effet du couplage V passe par un maximum résonnant au point d'anticroisement I (tel que $E_a = E_b$).

La forme de la raie de résonance est lorentzienne. L'intensité à résonance varie comme $| V_{ba} |^2$ pour les valeurs faibles de V (tant que $| V_{ba} | << \hbar\Gamma$) et est donc d'autant plus grande que les niveaux E_+ et E_- se repoussent plus. Elle se sature et tend vers $\frac{1}{\Gamma^2}$ lorsque V augmente. La largeur de la résonance, $\Delta = \sqrt{\hbar^2 \Gamma^2 + 4 | V_{ba} |^2}$ dépend à la fois du temps caractéristique d'interaction $\tau = 1/\Gamma$ et de l'intensité du couplage. Pour les faibles valeurs de V ($| V_{ba} | << \hbar\Gamma$) la largeur Δ est sensiblement égale à Γ ce qui correspond à la quatrième relation d'incertitude temps-énergie : l'interaction durant un temps moyen τ, l'énergie non perturbée est conservée à $\hbar\Gamma = \hbar/\tau$ près. Pour les fortes valeurs de V, la largeur est égale à $2 | V_{ab} |$, distance des sommets de l'hyperbole d'anticroisement.

Le problème classique que nous venons d'étudier est extrêmement simple et pouvait être résolu sans faire appel à la résolvante. Il nous a cependant permis de mettre en évidence un certain nombre de résultats très généraux : nous avons vu comment l'introduction d'une perturbation non diagonale entre deux niveaux dégénérés repousse les deux niveaux et lève la dégénérescence et comment "l'anticroisement" ainsi créé peut être associé à une résonance dans la probabilité de transition entre les deux niveaux non perturbés.

Les problèmes physiques sont en général beaucoup plus compliqués : il existe plus de deux niveaux et la perturbation V peut induire un couplage entre a et b et des niveaux c autres que a et b. D'autre part, le couplage entre les niveaux a et b peut être plus compliqué et s'effectuer par l'intermédiaire d'autres niveaux.

Nous allons maintenant établir une formule rigoureuse généralisant l'expression (32) de C_{ba} et valable dans tous les cas. Nous appliquerons ensuite cette formule à un exemple très important : celui des transitions à plusieurs quanta. Nous obtiendrons alors pour les probabilités de transition des formules généralisant (37).

.../...

3°) Cas général : Opérateurs F et R :

P_o étant le projecteur sur les états a et b, appelons Q_o le projecteur complémentaire :

$$\begin{cases} P_o = |a><a| + |b><b| \\ Q_o = 1 - P_o \end{cases}$$

Nous avons vu que la grandeur essentielle de notre théorie est la matrice

$$\tilde{G}(E) = P_o\, G(E)\, P_o = \begin{bmatrix} G_{aa}(E) & G_{ab}(E) \\ G_{ba}(E) & G_{bb}(E) \end{bmatrix}$$

Afin de calculer $\tilde{G}(E)$, nous allons, en généralisant la méthode employée pour le cas non dégénéré, définir deux opérateurs F(E) et R(E).

Nous définissons F(E) par la relation

$$G(E)\, P_o = F(E)\, P_o\, G(E)\, P_o = F(E)\, \tilde{G}(E)\, P_o \tag{38-a}$$

qui généralise (11-a).

Comme $\tilde{G}(E)$ commute avec P_o, on a aussi

$$F(E)\, P_o = G(E)\, (\tilde{G}(E))^{-1}\, P_o \tag{38-b}$$

qui généralise (11-b).

Remarque : Nous voyons d'après (38-b) que l'on a défini en fait non pas l'opérateur F(E) mais l'opérateur $F(E)\, P_o$.

On déduit de (38-b)

$$P_o\, F(E)\, P_o = P_o \tag{39}$$

qui généralise (12).

Nous définissons alors $R(E)\, P_o$ par la relation

$$R(E)\, P_o = V\, F(E)\, P_o \tag{40}$$

et nous appelons $\tilde{R}(E)$ la projection de R(E) dans le sous-espace a,b

$$\tilde{R}(E) = P_o\, R(E)\, P_o \tag{41}$$

.../...

4°) Calcul de $\tilde{G}(E)$:

Considérons à nouveau l'identité

$$G = G_o + G_o V G$$

On en déduit

$$\tilde{G}(E) = \frac{P_o}{E - H_o} + P_o \frac{1}{E - H_o} V G(E) P_o$$

et compte tenu de (38-a)

$$\tilde{G}(E) = \frac{P_o}{E - H_o} + P_o \frac{1}{E - H_o} V F(E) P_o \tilde{G}(E)$$

$$= \frac{P_o}{E - H_o} + \frac{P_o}{E - H_o} \tilde{R}(E) \tilde{G}(E)$$

Soit $$\left[1 - \frac{P_o}{E - H_o} \tilde{R}(E)\right] \tilde{G}(E) = \frac{P_o}{E - H_o}$$

Soit en multipliant à gauche par $E - H_o$ et en tenant compte du fait que $(E - H_o)$ et P_o commutent :

$$P_o \left(E - H_o - \tilde{R}(E)\right) \tilde{G}(E) = P_o \tag{42}$$

L'équation (42) est une égalité entre opérateurs agissant à l'intérieur du sous-espace a,b. Elle signifie que, dans ce sous-espace, l'opérateur $\tilde{G}(E)$ est l'inverse de $E - H_o - \tilde{R}(E)$. Or $E - H_o - \tilde{R}(E)$ est représenté par la matrice

$$\begin{bmatrix} E - E_a - \widetilde{R_{aa}}(E) & -\widetilde{R_{ab}}(E) \\ -\widetilde{R_{ba}}(E) & E - E_b - \widetilde{R_{bb}}(E) \end{bmatrix}$$

$\tilde{G}(E)$ est donc représenté par la matrice inverse et on trouve, après un calcul simple :

$$\tilde{G}_{ba}(E) = G_{ba}(E) = \frac{\widetilde{R_{ba}}(E)}{(E - E_a - \widetilde{R_{aa}}(E))(E - E_b - \widetilde{R_{bb}}(E)) - |\widetilde{R_{ab}}(E)|^2} \tag{43}$$

La formule (43) rigoureuse, généralise la formule (32). Afin de l'utiliser, il nous faut être capable de calculer $\tilde{R}(E)$, et donc $F(E) P_o$.

.../...

5°) Calcul de $F(E)\,P_o$:

Nous avons

$$F(E)\,P_o = P_o\,F\,(E)\,P_o + Q_o\,F(E)\,P_o$$

ce qui, compte tenu de (39) et de (38-b), s'écrit

$$F(E)\,P_o = P_o + Q_o\,G(E)\,\left(\tilde{G}(E)\right)^{-1}\,P_o$$

Remplaçons alors $G(E)$ par $G_o(E) + G_o(E)\,V\,G(E)$; il vient

$$F(E)\,P_o = P_o + \frac{Q_o}{E - H_o}\,V\,G(E)\,\left(\tilde{G}(E)\right)^{-1}\,P_o$$

et finalement

$$F(E)\,P_o = P_o + \frac{Q_o}{E - H_o}\,V\,F(E)\,P_o \tag{44}$$

expression qui généralise (18).

6°) Calcul de $R(E)\,P_o$:

De (44) et de (40), on déduit

$$R(E)\,P_o = V\,P_o + V\,\frac{Q_o}{E - H_o}\,R(E)\,P_o \tag{45}$$

expression qui généralise (21).

On peut déduire de (45) le développement de Wigner-Brillouin de $\tilde{R}(E)$:

$$\tilde{R}(E) = P_o\,R(E)\,P_o = P_o\,V\,P_o + P_o\,V\,\frac{Q_o}{E - H_o}\,V\,P_o + P_o\,V\,\frac{Q_o}{E - H_o}\,V\,\frac{Q_o}{E - H_o}\,V\,P_o + \ldots \tag{46}$$

Les sommations sur les états intermédiaires dans (46) font intervenir tous les états autres que a et b et le développement pourra donc converger si on donne à E des valeurs assez voisines de E_a et E_b.

On peut enfin donner à $\tilde{R}(E)$ une forme explicite analogue à (28) et qui se démontre de la même manière :

$$\tilde{R}(E) = P_o\,V\,P_o + P_o\,V\,Q_o\,\frac{1}{E - H_o - Q_o\,V\,Q_o}\,Q_o\,V\,P_o \tag{47}$$

.../...

E. Application : Théorie des transitions à plusieurs quanta *

Nous allons appliquer les résultats du paragraphe précédent aux transitions à plusieurs quanta de radiofréquence entre les sous-niveaux Zeeman d'un atome.

1°) Description expérimentale :

Considérons un niveau atomique de spin J = 1/2 et supposons que par un procédé quelconque, nous puissions orienter le spin dans une direction donnée, le long de laquelle est appliqué un champ magnétique statique H_o. Supposons que ce spin interagisse pendant un temps t avec un champ de radiofréquence $\vec{H}_1 \cos \omega t$, linéaire, de pulsation ω, orienté perpendiculairement à H_o. Supposons enfin que le système observé est constitué par un grand nombre de spins indépendants, le temps d'interaction t avec le champ de radiofréquence variant aléatoirement d'un spin à l'autre et que l'on mesure la probabilité moyenne P de trouver le spin renversé à la fin de l'interaction (ces conditions expérimentales pourront par exemple être réalisées sur un jet atomique orienté par un aimant de type Stern et Gerlach et passant dans une région où règne le champ de radiofréquence perpendiculaire au champ statique (cf fig. a). La variation du temps d'interaction entre le spin et la radiofréquence est alors due à la dispersion des vitesses. On peut également envisager une orientation des spins par pompage optique longitudinal d'une cellule de résonance placée dans un champ $\vec{H}_o + \vec{H}_1 \cos \omega t$ (fig. b). Le temps d'interaction dépend alors de la relaxation des spins dans la cellule).

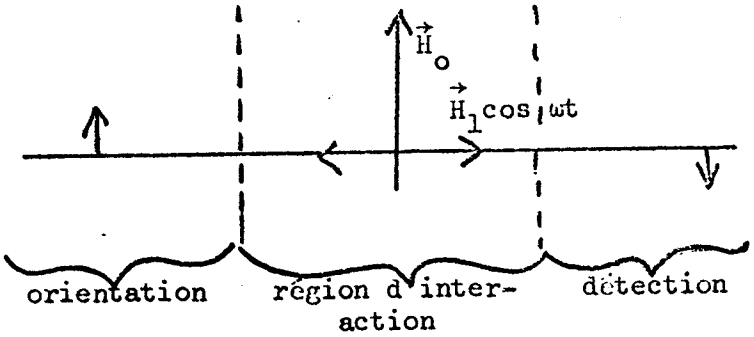


Figure a

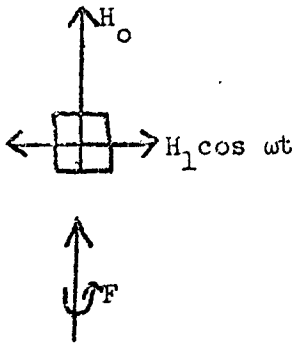
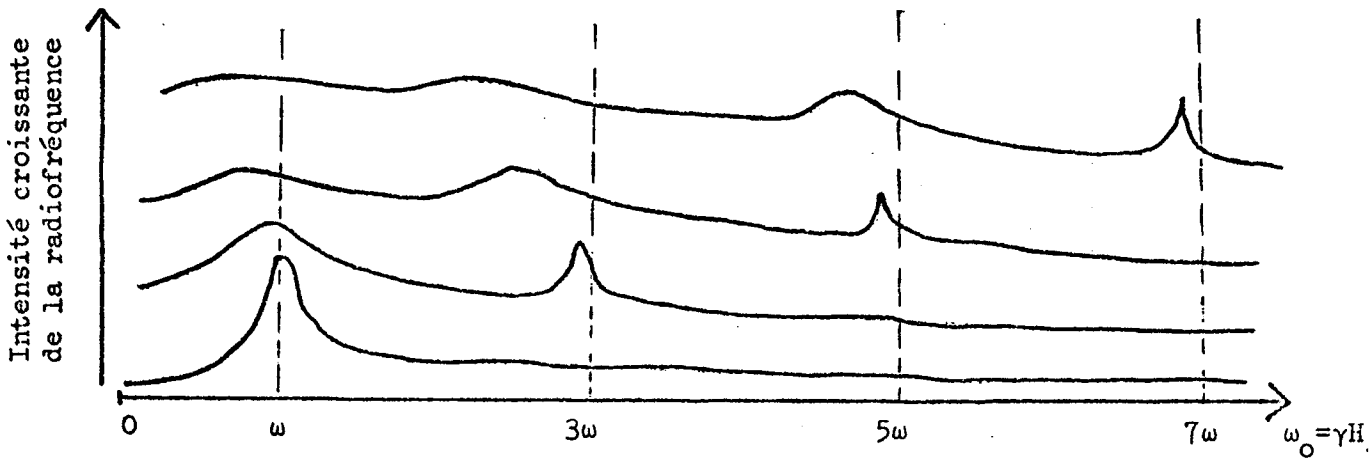


Figure b

* J.M. WINTER - Thèse Paris 1958 (Ann. Phys. 4, 1959, p. 745) .../...

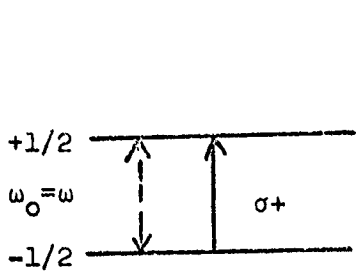
Quel que soit le procédé expérimental utilisé, on constate que P passe par un maximum résonnant lorsque la fréquence de Larmor dans le champ magnétique H_o, $\omega_o = \gamma H_o$ (γ rapport gyromagnétique), est égale à la fréquence ω de la radiofréquence : il s'agit de la résonance magnétique classique ordinaire. Lorsqu'on augmente l'intensité de la radiofréquence, on constate que la résonance $\omega_o = \omega$ s'élargit et subit un déplacement vers les faibles valeurs du champ H_o (shift de Bloch-Siegert) alors qu'il apparaît une nouvelle résonance pour $\omega_o = 3\omega$. Cette résonance subit à son tour un élargissement et un déplacement, etc. On peut ainsi mettre en évidence tout un spectre impair de raies de résonance magnétique qui apparaissent lorsque la fréquence de Larmor est un multiple impair de la fréquence ω de la radiofréquence et qui subissent des élargissements et des déplacements importants lorsque l'intensité de la radiofréquence augmente. (cf figure ci-dessous)

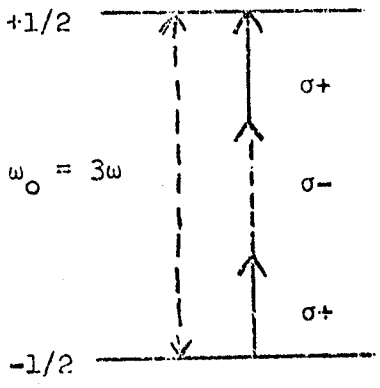


Il est possible de donner une interprétation physique simple de ces résonances : le champ de radiofréquence linéaire peut être décomposé en deux composantes circulaires droite et gauche σ_+ et σ_-. Les résonances observées correspondent à des transitions entre les deux sous-niveaux Zeeman +1/2 et -1/2 par absorption d'un ou plusieurs photons de radiofréquence. La nécessité de conserver à la fois l'énergie et le moment angulaire au cours de la transition

.../...

fait que le nombre de photons intervenant est nécessairement impair : chaque photon transportant une unité de moment angulaire ± 1 le long de H_o, seul un nombre impair d'entre eux permet d'induire des transitions $\Delta m = 1$.





Ce raisonnement, qui justifie le spectre impair, ne nous permet cependant pas de rendre compte des élargissements et déplacements observés. Nous allons pour cela faire une théorie plus complète de ces transitions en traitant quantiquement le champ de radiofréquence.

2°) Hamiltonien du système " spin-radiofréquence" :

Orientons H_o le long de Oz et $\vec{H}_1$ le long de Ox.

Appelons a et a^+ les opérateurs d'annihilation et de création d'un photon dans le mode du champ. Le hamiltonien du système combiné constitué par le spin 1/2 couplé au champ de radiofréquence est constitué de trois termes :

α) Le hamiltonien Zeeman du spin 1/2 : $\hbar\omega_o J_z$

β) Le hamiltonien du champ de radiofréquence : $\hbar\omega\ (a^+a)$
(en négligeant le terme 1/2 $\hbar\omega$ ce qui est justifié étant donné le très grand nombre de photons contenus dans le champ de radiofréquence).

γ) Le hamiltonien d'interaction entre le spin et le champ : H_I

Ce hamiltonien s'écrit classiquement $\gamma\vec{H}_1(t).\vec{J} = \hbar\omega_1 J_x \cos\omega t$ $(\omega_1 = \gamma H_1)$.

.../...

Afin de traiter quantiquement $\vec{H}_1(t)$, rappelons que le potentiel vecteur $\vec{A}$ du champ électromagnétique s'écrit

$$\vec{A} = \sum_k \sum_\lambda \alpha_k \left[a_{k\lambda} \vec{e}_\lambda e^{i \vec{k} \vec{r}} + a^+_{k\lambda} \vec{e}^{\,*}_\lambda e^{-i \vec{k} \vec{r}} \right]$$

$\sum_k \sum_\lambda$ étant une somme portant sur les directions et polarisations des modes dont les opérateurs d'annihilation et de création respectifs sont $a_{k\lambda}$ et $a^+_{k\lambda}$.

Le champ magnétique $\vec{H}$ s'écrit

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A} = -i \sum_k \sum_\lambda \alpha_k \left[a_{k\lambda} \vec{e}_\lambda \wedge \vec{k}\, e^{i \vec{k} \vec{r}} - a^+_{k\lambda} \vec{e}^{\,*}_\lambda \wedge \vec{k}\, e^{-i \vec{k} \vec{r}} \right]$$

Dans le cas présent, un seul mode du champ est rempli, celui dont la polarisation $\vec{e}_\lambda \wedge \vec{k}$ est parallèle à Ox et dont le module du vecteur d'onde $|k| = \frac{\omega}{c}$.

On peut donc écrire

$$\vec{H} = - \alpha\, i\, \vec{e}_x \left[a\, e^{i \vec{k} \vec{r}} - a^+ e^{-i \vec{k} \vec{r}} \right]$$

$\vec{e}_x$ étant le vecteur unitaire le long de Ox et α une constante de proportionnalité réelle. Afin de se débarrasser de la constante imaginaire i, il est toujours possible de faire sur la variable $\vec{r}$ un changement d'origine en posant

$$\vec{r} = \vec{r}_o + \vec{\rho} \qquad \text{avec } \vec{k}\, \vec{r}_o = \frac{\pi}{2}$$

On en déduit

$$\begin{cases} e^{i \vec{k} \vec{r}} = i\, e^{i \vec{k} \vec{\rho}} \\ e^{-i \vec{k} \vec{r}} = -i\, e^{-i \vec{k} \vec{\rho}} \end{cases}$$

et $\vec{H} = \alpha\, \vec{e}_x \left[a\, e^{i \vec{k} \vec{\rho}} + a^+ e^{-i \vec{k} \vec{\rho}} \right]$

La longueur d'onde du champ de radiofréquence est très grande et nous supposerons que l'interaction avec les spins se fait sur des distances beaucoup plus courtes; on peut alors poser $e^{i \vec{k} \vec{\rho}} \simeq 1$

et $\vec{H} = \alpha\, \vec{e}_x \left(a + a^+ \right)$

Le hamiltonien H_I s'écrit alors

$$H_I = \lambda J_x \left(a + a^+ \right)$$

λ étant une constante de proportionnalité.

.../...

Pour évaluer cette constante, nous devons faire une hypothèse sur l'état quantique représentant le champ de radiofréquence classique.

Nous prendrons pour représenter le champ l'état quantique se rapprochant le plus de l'état classique, c'est-à-dire un état cohérent de Glauber $| \psi >$ (cf Phys. Rev.131,1963,2766). Rappelons que cet état est tel que les valeurs moyennes de l'énergie et du champ sont égales aux grandeurs classiques correspondantes et qu'il s'obtient en faisant agir un opérateur de déplacement $D(\alpha)$ sur l'état représentant le vide $| 0 >$:

$$| \psi > = D(\alpha) | 0 > \tag{48}$$

L'opérateur $D(\alpha)$ se définit par son action sur les opérateurs $a + a^+$:

$$\begin{cases} D^+(\alpha)\, a\, D(\alpha) = a + \alpha \\ D^+(\alpha)\, a^+ D(\alpha) = a^+ + \alpha \end{cases}$$

Rappelons enfin que le nombre moyen de photons contenu dans l'état $| \psi >$, $\overline{N}$ est égal à $\sqrt{\alpha}$.

D'après la propriété fondamentale de l'état $| \psi >$, la valeur moyenne dans cet état de l'opérateur $\lambda (a + a^+)$ doit être égale à la grandeur classique correspondante, $\hbar\omega_1$:

$$\lambda < \psi | (a + a^+) | \psi > = \hbar\omega_1$$

Or $< \psi | a + a^+ | \psi > = < 0 | D^+(\alpha) (a + a^+) D(\alpha) | 0 >$

$$= < 0 | a + a^+ + 2\alpha | 0 > = 2\alpha = 2\sqrt{\overline{N}}$$

On en déduit

$$\hbar\omega_1 = 2\lambda \sqrt{\overline{N}} \tag{49}$$

.../...

Remarque : L'énergie du champ de radiofréquence est proportionnelle à ω_1^2 (classiquement) et à $\overline{N}$ (quantiquement). ω_1 est donc proportionnel à $\sqrt{\overline{N}}$.

C'est cette proportionnalité que traduit la formule (49).

En conclusion : le hamiltonien du système "spin 1/2, champ de radiofréquence" est $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$

avec

$$\begin{cases} \mathcal{H}_0 = \hbar\omega_0 J_z + \hbar\omega\, a^+ a & (50\text{-a}) \\ \mathcal{H}_I = \lambda J_x (a + a^+) & (50\text{-b}) \end{cases}$$

avec $2\lambda\sqrt{\overline{N}} = \hbar\omega_1$

3°) Etude des niveaux d'énergie de $\mathcal{H}_0$:

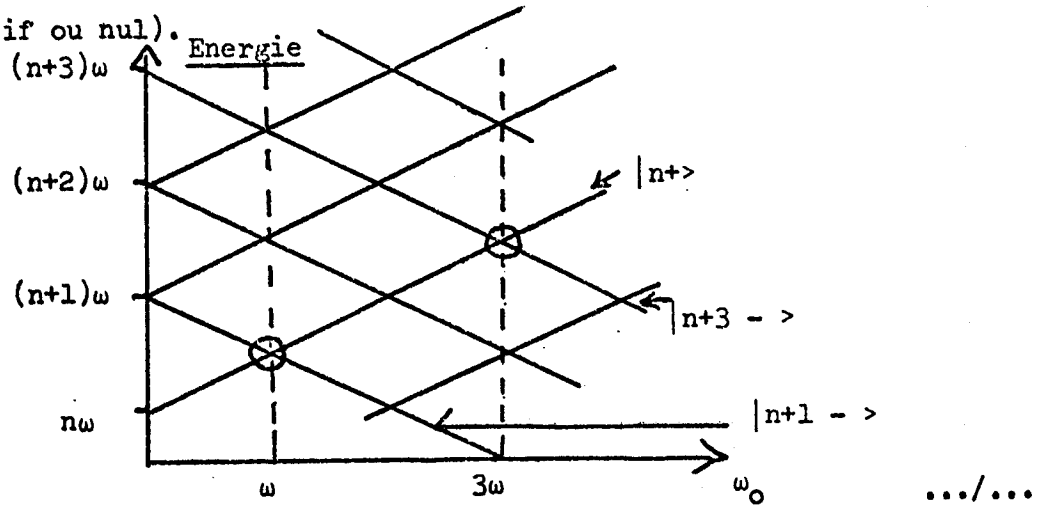
Le hamiltonien $\mathcal{H}_0$ admet pour énergies propres les énergies

$$E_{n,\pm} = \pm\hbar\frac{\omega_0}{2} + n\hbar\omega$$

les états propres étant les états $|\pm, n>$ représentant le spin dans l'état $\pm$ 1/2 le long de Oz en présence de n photons de radiofréquence.

Le diagramme d'énergie de $\mathcal{H}_0$ est représenté sur la figure ci-dessous en fonction du champ magnétique H_0.

Nous voyons que ce diagramme présente une infinité de croisements de niveaux pour toutes les valeurs du champ H_0 telles que $\omega_0 = n\omega$ (n entier positif, négatif ou nul).



.../...

Le couplage $\lambda J_x (a + a^+)$ possède des éléments de matrice non nuls entre les états tels que $\Delta n = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 1$. Un simple examen des niveaux d'énergie montre alors que les niveaux qui se croisent aux points tels que $\omega_o = (2n+1)\omega$ sont connectés par la perturbation (à l'ordre 2n+1) alors que les points de croisement tels que $\omega_o = 2n\omega$ ne le sont à aucun ordre.

4°) Principe du calcul des formes de raie des transitions à plusieurs quanta :

Nous sommes donc, pour les croisements tels que $\omega_o = (2n+1)\omega$, ramenés à l'étude du § D et nous pouvons prévoir une résonance dans la probabilité de transition sous l'effet du couplage H_I entre les deux niveaux non perturbés qui se croisent. Afin de calculer les probabilités et les formes de raie qui en résultent, il nous suffit d'appliquer les résultats résumés dans les relations (43) et (37).

Pour calculer la probabilité de transition entre a et b, au point de croisement des niveaux non perturbés a et b, il faut partir de l'expression rigoureuse (43)

$$G_{ba}(E) = \frac{\widetilde{R_{ba}}(E)}{\left(E - E_a - \widetilde{R_{aa}}(E)\right)\left(E - E_b - \widetilde{R_{bb}}(E)\right) - |\widetilde{R_{ab}}(E)|^2}$$

à l'aide de laquelle on calcule

$$U_{ba}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_c G_{ba}(E)\, e^{-i \frac{Et}{\hbar}}\, dE$$

puis

$$P_{ba}(t) = |U_{ba}(t)|^2$$

et enfin

$$\overline{P_{ba}} = \Gamma \int e^{-\Gamma t} P_{ba}(t)\, dt$$

Le calcul de $U_{ba}(t)$ se fait par la méthode des résidus : nous avons vu (§ B) que $G_{ba}(E)$ admet pour pôles toutes les énergies propres discrètes E_λ du hamiltonien $\mathcal{H}$ avec pour résidu $< a \mid \lambda > < \lambda \mid b >$.

.../...

Nous voyons tout de suite que les résidus les plus importants sont ceux pour lesquels $|\lambda> = |\alpha>$ ou $|\beta>$, $|\alpha>$ et $|\beta>$ étant les états perturbés de valeur propre E_α et E_β correspondant aux états non perturbés a et b. Tous les autres résidus seront d'un ordre supérieur, $|a>$ et $|b>$ étant pratiquement orthogonaux à tout état $|\lambda>$ autre que $|\alpha>$ ou $|\beta>$. Nous nous contenterons donc, pour le calcul de $U_{ba}(t)$ des deux résidus aux pôles E_α et E_β qui sont donnés par les équations implicites

$$\begin{cases} E_\alpha = E_a + \widetilde{R_{aa}}(E_\alpha) \\ E_\beta = E_b + \widetilde{R_{bb}}(E_\beta) \end{cases}$$

Nous nous bornerons de plus à un calcul de perturbation à l'ordre le plus bas. Nous savons alors qu'il est possible de remplacer les énergies perturbées E_α et E_β par les énergies non perturbées, et en particulier par l'énergie $\bar{E}$ correspondant au croisement des niveaux non perturbés E_a et E_b. Nous pouvons alors écrire

$$(51) \qquad G_{ba}(E) = \frac{\widetilde{R_{ba}}(\bar{E})}{\left(E - E_a - \widetilde{R_{aa}}(\bar{E})\right)\left(E - E_b - \widetilde{R_{bb}}(\bar{E})\right) - |\widetilde{R_{ab}}(\bar{E})|^2}$$

Nous obtenons alors pour $G_{ba}(E)$ une expression explicite approchée analogue à l'expression (32) à partir de laquelle nous pouvons, par les mêmes calculs, déduire pour $\overline{P_{ab}}$ une expression analogue à (37) :

$$(52) \qquad \overline{P_{ab}} = \frac{2|\widetilde{R_{ba}}(\bar{E})|^2}{\hbar^2 \Gamma^2 + 4\,|\widetilde{R_{ba}}(\bar{E})|^2 + \left(E_b - E_a + \widetilde{R_{bb}}(\bar{E}) - \widetilde{R_{aa}}(\bar{E})\right)^2}$$

Il nous suffit maintenant, afin de calculer les formes de raie des transitions à plusieurs quanta à l'ordre le plus bas de la perturbation, de nous placer au point de croisement des niveaux non perturbés correspondant $(\omega_o = (2n+1)\omega)$ et de calculer à l'ordre le plus bas où elles sont non nulles chacune des trois quantités $R_{ba}(\bar{E})$, $R_{aa}(\bar{E})$, $R_{bb}(\bar{E})$, à l'aide du développement en série de la perturbation (46).

.../...

L'expression (52) fournit alors la forme de raie et donne notamment l'intensité (qui dépend de $\widetilde{R_{ba}}(E)$), la largeur $\sqrt{\Gamma^2 + 4\,|\widetilde{R_{ba}}(\bar{E})|^2}$ et le déplacement radiatif $\widetilde{R_{ba}}(\bar{E}) - \widetilde{R_{aa}}(\bar{E})$ de la résonance. Nous allons prendre pour exemple le cas des transitions à un quantum ($\omega_o = \omega$) et à trois quanta ($\omega_o = 3\omega$).

5°) Transition à un quantum : Shift de Bloch et Siegert :

Nous allons prendre pour états $|\ a\ >$ et $|\ b\ >$ les états

$$|\ a\ > = |\ n, +\ >$$
$$|\ b\ > = |\ n+1\ -\ >$$

Remarque : L'état du champ de rayonnement n'est pas un état $|\ n\ >$, mais une superposition cohérente d'états $|\ n\ >$ autour d'une valeur moyenne $\bar{N}$. Le caractère cohérent du champ n'intervient pas dans l'étude de la probabilité de transition. La dispersion relative du nombre de photons du champ $\overline{\Delta N}/\bar{N}$ étant très petite, tout se passe comme si l'état initial du champ était un état $|\ n\ >$ avec $n \simeq \bar{N}$.

Les deux niveaux d'énergie correspondant aux états a et b se coupent pour $\omega_o = \omega$ et pour une énergie $\bar{E} = (n + \frac{1}{2})\,\hbar\omega$.

Nous avons $E_b - E_a = \hbar\,(\omega_o - \omega)$.

α) Calcul de $\widetilde{R_{ba}}(\bar{E})$

D'après le développement (46), en remplaçant V par $\mathcal{H}_I$, on a

$$\widetilde{R_{ba}}(\bar{E}) = <\ a\ |\ \mathcal{H}_I\ |\ b\ > = \lambda\ <\ n+1\ -\ |\ J_x\ (a + a^+)\ |\ n\ +\ >$$
$$= \frac{\lambda}{2}\ \sqrt{n+1} \simeq \frac{\lambda\sqrt{\bar{N}}}{2} = \frac{\hbar\omega_1}{4}$$

(d'après (49))

.../...

β) Calcul de $\widetilde{R}_{aa}(\overline{E})$ et $\widetilde{R}_{bb}(\overline{E})$

D'après (46), on a

$$\widetilde{R}_{aa}(\overline{E}) = \langle a \mid V \frac{Q_o}{\overline{E} - H_o} V \mid a \rangle$$

$$\widetilde{R}_{bb}(\overline{E}) = \langle b \mid V \frac{Q_o}{\overline{E} - H_o} V \mid b \rangle$$

Or le niveau $\mid a > = \mid n+1, - >$ est relié au 1er ordre aux niveaux $\mid n, + >$ et $\mid n+2, + >$. Le niveau intermédiaire dans le calcul de $\widetilde{R}_{aa}(\overline{E})$ doit être différent de $\mid b >$. Ce ne peut donc être que $\mid n+2, + >$ d'énergie $(n+2)\omega + \frac{\omega_o}{2}$

$\simeq (n+\frac{5}{2})\hbar\omega$.

On a donc

$$\widetilde{R}_{aa}(\overline{E}) = \lambda^2 \langle n+1, - \mid J_x(a+a^+) \mid n+2,+ \rangle \langle n+2,+ \mid J_x(a+a^+) \mid n+1,- \rangle$$

$$(n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega - (n+\tfrac{5}{2})\hbar\omega$$

$$= -\frac{\lambda^2}{4}\frac{n+2}{2\hbar\omega} \simeq -\frac{\lambda^2 \overline{N}}{8\hbar\omega} = \frac{-(\hbar\omega_1)^2}{32\hbar\omega}$$

On trouve de même $\widetilde{R}_{bb}(\overline{E}) = \frac{(\hbar\omega_1)^2}{32\hbar\omega}$

et finalement, d'après (52), on trouve

$$\overline{P_{ab}} = \frac{\omega_1^2/8}{\Gamma^2 + \frac{\omega_1^2}{4} + \left[(\omega_o - \omega) + \frac{\omega_1^2}{16\omega}\right]^2} \tag{53}$$

Nous retrouvons les différentes propriétés de la transition à un quantum : la largeur, $\sqrt{\Gamma^2 + \frac{\omega_1^2}{4}}$ qui est égale à Γ pour les faibles valeurs de ω_1 augmente lorsqu'on augmente H_1 et est proportionnelle à ω_1 pour les fortes valeurs de ω_1 ;

.../...

la résonance, centrée en $\omega_o = \omega - \frac{\omega_1^2}{16\omega}$ subit un déplacement radiatif en H_1^2 vers les faibles valeurs du champ : c'est le shift de Bloch et Siegert dont nous avons donné ici un calcul particulièrement simple.

Lorsqu'on augmente H_1, l'intensité à résonance croît en ω_1^2 pour les faibles valeurs de H_1.

6°) Transition à trois quanta : ($\omega_o = 3\omega$) :

Nous prenons pour états $|\ a\ >$ et $|\ b\ >$ les états

$|\ a\ > = |\ n+3\ -\ >$

$|\ b\ > = |\ n\ +\ >$

Les deux niveaux d'énergie correspondant se coupent pour $\omega_o = 3\omega$ et pour une énergie $\overline{E} = (n + \frac{3}{2})\ \hbar\omega$.

Nous avons d'autre part $E_b - E_a = \hbar\ (\omega_o - 3\omega)$.

α) Calcul de $\widetilde{R}_{ba}(\overline{E})$:

La relation (46) nous montre que pour aller de $<\ n\ +\ |$ à $|\ n+3\ -\ >$ il faut passer par deux états intermédiaires :

$$\widetilde{R}_{ba}(\overline{E}) = <\ n+|\mathcal{H}_I|n+1\ -\ > \frac{1}{\overline{E}-E_{n+1,-}} <\ n+1\ -|\ \mathcal{H}_I|n+2\ +\ > \frac{1}{\overline{E}-E_{n+2,+}} <\ n+2,+|\mathcal{H}_I|n+3\ -\ >$$

$$= \frac{\lambda^3}{8}\ \sqrt{n+3}\ \sqrt{n+2}\ \sqrt{n+1} \times \frac{1}{2\hbar\omega} \times \frac{1}{-\ 2\hbar\omega}$$

$$\simeq -\ \frac{\lambda^3\ \overline{N}^{3/2}}{32\ \hbar^2\ \omega^2} = -\ \frac{1}{256}\ \frac{(\hbar\omega_1)^3}{\hbar^2\ \omega^2}$$

β) Calcul de $\widetilde{R}_{aa}(\overline{E})$ et $\widetilde{R}_{bb}(\overline{E})$

Il s'effectue comme pour la transition à un quantum :

$$\widetilde{R}_{aa}(\overline{E}) = <\ a\ |\ V\ \frac{Q_o}{\overline{E} - H_o}\ V\ |\ a\ >$$

$$\widetilde{R}_{bb}(\overline{E}) = <\ b\ |\ V\ \frac{Q_o}{\overline{E} - H_o}\ V\ |\ b\ >$$

.../...

Or le niveau $| a > = | n+3, - >$ est relié au premier ordre aux niveaux $| n+2, + >$, d'énergie $(n+2)\omega + \frac{\omega_o}{2} \simeq (n + \frac{7}{2}) \hbar\omega$ et $| n+4, + >$, d'énergie $(n+4)\omega + \frac{\omega_o}{2} \simeq (n + \frac{11}{2}) \hbar\omega$ qui sont tous les deux différents de $| b > = | n + >$.

On a donc

$$\widetilde{R}_{aa}(\overline{E}) = \lambda^2 \left\{ \frac{< n+3,-|J_x\,(a+a^+)\ |\ n+2,+ >< n+2,+\ |\ J_x(a+a^+)\ |\ n+3 - >}{(n+\frac{3}{2})\hbar\omega - (n+\frac{7}{2})\hbar\omega} \right.$$

$$\left. + \frac{< n+3,-\ |J_x(a+a^+)\ |\ n+4,+ >< n+4,+\ |\ J_x(a+a^+)\ |\ n+3 - >}{(n+\frac{3}{2})\hbar\omega - (n+\frac{11}{2})\hbar\omega} \right\}$$

$$= \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{n+3}{-2\hbar\omega} + \frac{n+4}{-4\hbar\omega} \right) \simeq \frac{-3\lambda^2 \overline{N}}{16\hbar\omega} = \frac{-3\,(\hbar\omega_1)^2}{64\hbar\omega}$$

De même on montre que

$$\widetilde{R}_{bb}(\overline{E}) = \frac{3(\hbar\omega_1)^2}{64\hbar\omega}$$

et finalement, d'après (52), on obtient

$$\overline{P_{ab}} = \frac{2\,(\frac{1}{256})^2 \quad \frac{(\hbar\omega_1)^6}{(\hbar\omega)^4}}{\hbar^2\Gamma^2 + 4\,(\frac{1}{256})^2 \frac{(\hbar\omega_1)^6}{(\hbar\omega)^4} + \left[\hbar\omega_o - 3\hbar\omega + \frac{3}{32} \frac{(\hbar\omega_1)^2}{\hbar\omega} \right]^2}$$

ou encore

$$\overline{P_{ab}} = \frac{2\,(\frac{1}{256})^2 \quad \frac{\omega_1^6}{\omega^4}}{\Gamma^2 + 4\,(\frac{1}{256})^2 \frac{\omega_1^6}{\omega^4} + \left[\omega_o - 3\omega + \frac{3}{32} \frac{\omega_1^2}{\omega} \right]^2} \qquad (54)$$

.../...

(54) nous fournit les principales propriétés de la transition à trois quanta : la largeur de la résonance, $\sqrt{\Gamma^2 + 4\,(\frac{1}{256})^2\,\frac{\omega_1^6}{\omega^4}}$, qui tend vers Γ lorsque ω_1 tend vers zéro, est proportionnelle à ω_1^3 lorsque ω_1 devient suffisamment grand.

L'intensité à résonance croît en ω_1^6 pour les faibles valeurs de H_1 puis se sature.

Enfin la résonance, centrée en $\omega_o = 3\omega - \frac{3}{32}\frac{\omega_1^2}{\omega}$ subit un déplacement radiatif en ω_1^2 vers les faibles valeurs du champ.

On peut très facilement calculer les formes de raie pour les transitions à (2n+1) quanta et trouver des formules analogues à (53) et (54). On montrerait notamment que la résonance à (2n+1) quanta a une intensité proportionnelle à $H_1^{2(2n+1)}$ pour des valeurs suffisamment faibles de H_1, une largeur proportionnelle à $H_1^{(2n+1)}$ (pour des valeurs pas trop faible de H_1) et subit un déplacement radiatif en H_1^2 vers les faibles valeurs du champ.

.../...

III - DUREE DE VIE D'UN ETAT INSTABLE

A. Introduction.

1°) Position du problème :

La théorie que nous allons développer dans ce chapitre va nous permettre de préciser et d'étudier la notion de durée de vie d'un état quantique préparé à un instant donné et évoluant irréversiblement, sous l'effet d'une interaction donnée, vers les états d'un "continuum" d'énergie avec lequel il est couplé.

C'est par exemple le cas de la désintégration d'une particule élémentaire :

méson π → méson μ + neutrino

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu$$

ou encore celui de l'évolution irréversible d'un état atomique excité sous l'effet du couplage avec le champ électromagnétique : l'émission spontanée.

On peut, en général, poser le problème de la durée de vie de la façon suivante : un système physique (qui peut, par exemple, être composé de deux parties) possède un hamiltonien $H_o + V$ (H_o décrivant éventuellement l'énergie des deux parties en présence et V l'interaction qui existe entre elles).

Le hamiltonien H_o possède un spectre continu, c'est-à-dire un spectre dans lequel l'énergie varie continuement à partir d'une valeur ϵ_o, les états propres correspondants a', b', n'étant pas normés *. Superposé à ce spectre con-

.../...

* Leur norme n'est pas finie. Ils sont cependant "normés" au sens de la distribution de Dirac.

tinu, le hamiltonien H_o possède un spectre discret, c'est-à-dire qu'il existe

des états propres de H_o, $|\ a\ >$, $|\ b\ >$ etc.., de norme finie dont l'énergie, prenant des valeurs discrètes coïncide avec certaines valeurs du spectre continu.

On suppose qu'à l'instant $t = 0$, on peut, par un procédé quelconque, préparer le système dans l'un de ces états, $|\ b\ >$ par exemple.

$|\ b\ >$, état propre de H_o, n'est pas un état propre de H. Sous l'effet de l'interaction V, le système va évoluer, l'état $|\ b\ >$ se vidant au profit des états du continuum d'énergie avec lesquels il se trouve couplé.

Les deux questions qui se posent alors sont :

Comment l'état instable $|\ b\ >$ se vide-t-il ?

Comment les autres états se remplissent-ils ?

C'est la réponse à ces deux questions qui va constituer l'étude de la durée de vie de l'état instable $|\ b\ >$.

Nous pouvons déjà leur fournir une réponse qualitative par un raisonnement élémentaire .

L'état instable $|\ b\ >$ est couplé par V à un continuum d'énergie. Il existe donc, à l'instant initial, une probabilité de transition par unité de temps vers le continuum que l'on peut calculer à l'aide de la règle d'or de Fermi : il suffit de sommer sur les états finaux le carré de l'élément de matrice d'interaction V en ayant pris soin de multiplier par une distribution de Dirac assurant la conservation de l'énergie. L'existence de cette probabilité de transition par unité de temps implique une décroissance de la probabilité

.../...

de présence dans l'état initial qui acquiert ainsi une durée de vie finie $\tau = \hbar/\Gamma$.

Cette durée de vie finie de l'état instable initial conduit à une indétermination dans l'énergie de cet état, donc à une dispersion, de l'ordre de Γ, en énergie des états finaux résultant de la disparition de l'état initial.

Toutes ces conclusions, établies par un calcul au premier ordre, seront confirmées par le raisonnement rigoureux que nous allons faire dans ce chapitre. Nous allons nous servir une fois de plus des techniques de la résolvante afin de calculer les amplitudes de probabilité $< b \mid U(t) \mid b >$ pour que le système créé dans l'état b à l'instant 0 y soit encore à l'instant t, et $< a' \mid U(t) \mid b >$ pour que le système soit à l'instant t dans un état a' du spectre continu de H_o. Nous devrons pour cela calculer les éléments de matrice de la résolvante G_{bb} et $G_{a'b}$ dont l'étude nous permettra ainsi de répondre aux deux questions que nous nous sommes posées. L'intérêt de la résolvante est qu'elle permet de mener jusqu'au bout des calculs rigoureux et d'en tirer des conclusions rigoureuses sur le phénomène physique étudié, les approximations indispensables au calcul pratique n'étant faites qu'en tout dernier lieu.

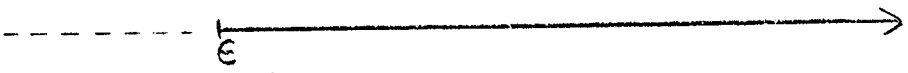
Nous devons enfin dire que la façon dont nous abordons ici le problème des états instables peut ne pas toujours être justifiée : nous avons en effet admis implicitement que l'on pouvait préparer instantanément, à l'instant $t = 0$, un état $\mid b >$ du système non perturbé H_o. Physiquement, cela veut dire que le temps de préparation est très court devant la durée de vie de l'état instable.

Dans le cas de l'émission spontanée, par exemple, la préparation du système peut se faire par excitation à partir de l'état fondamental de l'atome à l'aide d'un train d'onde lumineux. Il faut donc que ce train d'onde ait une dispersion en énergie Δ très grande devant la largeur Γ de l'état excité étudié.

.../...

Une façon beaucoup plus générale d'aborder le problème, et qui lève cette restriction est d'étudier non plus le spectre et les états propres de H_o, qui n'ont pas une évolution simple, mais plutôt le spectre et les états propres de $H = H_o + V$.

Nous allons en effet montrer que le spectre de H est continu et ne présente plus d'états discrets (sauf éventuellement l'état fondamental), le spectre d'énergie partant d'une valeur ϵ



Les états propres de H sont donc des états stationnaires de collision et le problème se ramène à un problème de diffusion. Dans le cas de l'émission spontanée, il s'agit de la diffusion de photons par un atome.

Si le spectre de H ne possède plus d'état discret, au voisinage de l'emplacement des états discrets du spectre de H_o, il reste en quelque sorte "un souvenir" du spectre de H_o et les éléments de matrice de collision et de réaction S et R subissent des variations très importantes pour les énergies correspondantes. Il en résulte une variation résonnante pour ces valeurs de la section efficace de diffusion.

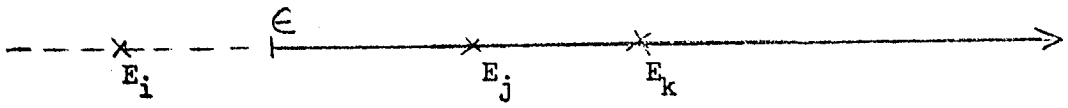
Le problème des <u>états instables</u> se trouve donc également lié de façon étroite à celui de la diffusion résonnante et constitue ainsi en quelque sorte un intermédiaire entre le problème des états liés et celui des états stationnaires de collision du spectre continu.

2°) <u>Propriétés analytiques de la résolvante</u> :

Avant d'aborder le problème qui nous intéresse ici, nous allons étudier les propriétés analytiques de la résolvante.

.../...

Nous nous plaçons dans le cas, tout à fait général, d'un hamiltonien H possédant un spectre réel continu partant d'une valeur ϵ et un spectre discret, d'énergie E_i, dont une partie peut éventuellement être superposée au spectre continu.



En appelant γ un ensemble de nombres quantiques, discrets ou continus, servant à distinguer les états de même énergie, on peut écrire la relation de fermeture sous la forme très générale d'une somme sur tous les états discrets et d'une intégrale sur le spectre continu :

$$(1) \qquad \sum_i | E_i > < E_i | + \iint d\gamma \, dE' \, | \gamma E' > < E' \gamma | = 1$$

Soit $| u >$ un état normé. On se propose d'étudier les propriétés analytiques de l'élément de matrice de la résolvante :

$$G_u(z) = < u | G(z) | u > = < u | \frac{1}{z - H} | u >$$

qui peut s'écrire, à l'aide de la relation de fermeture

$$(2) \qquad G_u(z) = \sum_i \frac{|< u | E_i >|^2}{z - E_i} + \int dE' \frac{\int d\gamma \, |< u | \gamma E' >|^2}{z - E'}$$

Plusieurs cas peuvent se présenter, suivant les valeurs de z :

1) z est strictement différent de l'une des valeurs propres de H

Il est alors clair que $| z - E_i |$ et $| z - E' |$ sont minorés par un nombre Δ positif représentant la distance de z à la valeur propre la plus

.../...

voisine :

$$| z - E_i |, | z - E' | \geqslant \Delta$$

Tous les numérateurs intervenant dans $G_u(z)$ étant positifs, on peut majorer $| G_u(z) |$:

$$| G_u(z) | \leqslant \frac{1}{\Delta} \left[\sum_i < u|E_i > < E_i|u > + \int dE' \int d\gamma < u|\gamma E' > < \gamma E' | u > \right]$$

et d'après la relation de fermeture (1) :

$$| G_u(z) | < \frac{< u|u >}{\Delta} = \frac{1}{\Delta} \qquad (| u > \text{ est normé})$$

Il en résulte que $G_u(z)$ est borné, tant que $| z - E_i |, | z - E' | \geqslant \Delta$.

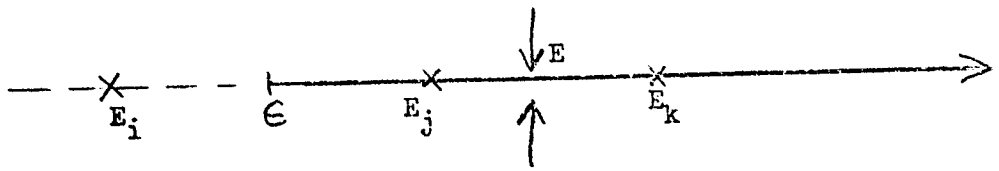
On montre également très facilement que la dérivée $G'_u(z)$ reste bornée dans les mêmes conditions. Il en résulte que $G_u(z)$ est <u>analytique</u> dans toute région du plan complexe ne contenant pas le spectre de H.

2) <u>z tend vers une des valeurs propres du spectre discret E_i de H</u>

Le terme prépondérant dans la somme (2) est alors $\frac{|< u|E_i >|^2}{z - E_i}$ qui tend vers l'infini :

Les valeurs propres du spectre discret de H sont donc en général (sauf si $< u|E_i > = 0$) des pôles de $G_u(z)$ admettant $|< u|E_i >|^2$ pour résidus. Tous ces résultats ont déjà été obtenus au chapitre précédent.

3) <u>z tend vers une valeur du spectre continu</u> en un point E qui n'est pas confondu avec un état du spectre discret, soit dans le demi-plan supérieur, soit dans le demi-plan inférieur.



.../...

Nous devons calculer $\lim_{\varepsilon \to 0_+} G_u(E \pm i\varepsilon)$

avec

$$G_u(E \pm i\varepsilon) = \sum_i \frac{|\langle u|E_i\rangle|^2}{E \pm i\varepsilon - E_i} + \int dE' \frac{f_u(E')}{E - E' \pm i\varepsilon} \tag{3-a}$$

en posant

$$f_u(E') = \int d\gamma \langle u \mid \gamma E' \rangle \langle \gamma E' \mid u \rangle \tag{3-b}$$

Le premier terme du second membre de (3-a) tend simplement, lorsque $\varepsilon \to 0$, vers $\sum_i \frac{|\langle u|E_i\rangle|^2}{E - E_i}$, ce qui est une grandeur réelle.

Quant au deuxième terme du second membre, il tend comme nous l'avons déjà vu à plusieurs reprises, lors $\varepsilon \to 0$, vers

$$\langle \mathcal{P} \frac{1}{E-E'}, f_u(E') \rangle \mp i\pi \langle \delta(E - E'), f_u(E') \rangle \tag{4}$$

$$= \langle \mathcal{P} \frac{1}{E - E'}, f_u(E') \rangle \mp i\pi f_u(E)$$

Les limites de $G_u(E \pm i\varepsilon)$ lorsque $\varepsilon \to 0_+$ existent donc mais ne sont pas les mêmes, suivant que l'on tend vers l'axe réel dans le demi-plan supérieur ou dans le demi-plan inférieur (à condition que $f(E) \not\equiv 0$) : on dit que la fonction analytique $G_u(z)$ présente une coupure le long du spectre continu de H. Le point où commence la coupure, ε, s'appelle le point de branchement.

La notion de coupure intervient pour toutes les fonctions analytiques à déterminations multiples : par exemple la fonction Log z augmente de $2i\pi$ à chaque tour autour de l'origine. Le demi-axe $(0 + \infty)$ peut donc être considéré comme une coupure, les valeurs prises de part et d'autre par la fonction différant de $2i\pi$.

.../...

Dans le cas présent, les valeurs prises par la fonction $G_u(z)$ de part et d'autre de la coupure sont complexes conjuguées l'une de l'autre. Il est facile de s'en assurer sur les expressions (3-a) et (4).

Lorsqu'une fonction analytique est définie dans une partie du plan complexe, on peut, sous certaines conditions, la prolonger par continuité en une fonction analytique dans une partie plus grande du plan complexe : c'est le principe du prolongement analytique.

La fonction $G_u(z)$ est analytique dans le demi-plan supérieur. On peut la prolonger au delà de la coupure en une fonction analytique dans le demi-plan inférieur. La valeur prise par la fonction prolongée par continuité est différente de la valeur prise au même point par la détermination initiale de la fonction, puisque la coupure introduit justement une discontinuité dans cette détermination : on dit qu'on a prolongé $G_u(z)$ dans le deuxième feuillet de Riemann, le plan complexe initial, constituant le premier feuillet de Riemann.

On aurait pu également prolonger la détermination du demi-plan inférieur au delà de la coupure dans le demi-plan supérieur.

Pour nous résumer, la fonction $G_u(z)$ est analytique dans le plan complexe privé des valeurs du spectre discret de H qui constituent des pôles, et du spectre continu de H qui constitue une coupure. Il est possible de prolonger analytiquement $G_u(z)$ au delà de la coupure dans le deuxième feuillet de Riemann, ce qui constitue une deuxième détermination de $G_u(z)$. Cette deuxième détermination peut posséder des pôles et nous allons voir que l'étude de ces pôles va se révéler extrêmement utile dans le problème de la durée de vie des états instables.

3°) Exemple choisi. Notations :

Nous allons illustrer notre théorie de la durée de vie sur l'exemple très important de l'émission spontanée. Ce problème présente des difficultés

.../...

inhérentes au fait que nous traitons l'interaction d'un système matériel avec un champ : certaines des grandeurs que nous allons être amenés à définir seront infinies car elles correspondront à des intégrales divergentes. Ces divergences ne pourront être écartées que dans le cadre d'une théorie de la renormalisation. Cependant, comme ces difficultés ne sont pas liées à la théorie de la durée de vie elle-même, elles n'infirmeront en rien les résultats généraux obtenus et nous les laisserons de côté pour l'instant. *

Le système envisagé est donc celui d'un atome couplé au champ électromagnétique.

Les états d'énergie de l'atome sont des états discrets $| a >$, $| b > \ldots$, d'énergie E_a, $E_b < 0$ et des états du spectre continu pour $E > 0$.

Les états d'énergie du champ s'obtiennent par action des opérateurs de création sur l'état du vide $| 0 >$. Nous prendrons le vide normé :

$$< 0 | 0 > = 1 \tag{5}$$

et nous appellerons $a_\lambda^+ (\vec{k})$ et $a_\lambda (\vec{k})$ respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de polarisation $\vec{\epsilon}_\lambda$ perpendiculaire à $\vec{k}$.

Nous prendrons des modes continus, avec pour relations de commutation :

$$\left[a_\lambda (\vec{k}), a_\mu^+ (\vec{k}') \right] = \delta\lambda\mu \ \delta (\vec{k} - \vec{k}') \tag{6}$$

Nous obtenons donc pour états propres d'énergie du système combiné "atome-photons" en l'absence de l'interaction électromagnétique entre les atomes et le champ, les états à zéro photon

$$| a, 0 >, | b, 0 > \text{ etc}\ldots$$

les états à un photon

$$| a, \vec{k}_\lambda >, | b \vec{k}_\lambda > \text{ etc}$$

les états à deux photons

$$| a, \vec{k}_\lambda, \vec{k}'_{\lambda'} > \ldots \text{ et ainsi de suite.}$$

.../...

* On peut montrer que si l'on prend pour masse et charge de l'électron les masse et charge expérimentales, c'est-à-dire les masses et charges "habillées" par les fluctuations électromagnétiques du vide, on élimine les divergences. C'est ce que nous ferons dans la suite de ce chapitre.

$|\ a >$ étant l'état fondamental de l'atome, le spectre de H_o est un spectre continu qui part de l'état fondamental $|\ a, 0 >$ sur lequel se surimposent des états discrets $|\ a, 0 >$, $|\ b, 0 >$, $|\ c, 0 >$ etc...

Le vide de photons étant normé (relation 5), les états $|\ a, 0 >$ etc... sont en effet des états normés alors que les états à un, deux, etc.. n photons ne le sont pas : on a, en effet, par exemple

$$< b\ \vec{k}, \lambda\ |\ a\ \vec{k}'\ \lambda' > = < b\ 0\ |\ a_\lambda (\vec{k})\ a^+_{\lambda'} (\vec{k}')\ |\ a\ 0 >$$

$$= < b\ 0\ |\ a_\lambda (k)\ a^+_{\lambda'} (\vec{k}') - a^+_{\lambda'} (\vec{k}')\ a_\lambda (\vec{k})\ |\ a\ 0 >$$

(car le 2e opérateur n'a pas d'élément de matrice entre deux états à zéro photon)

et finalement $< b\ \vec{k}\ \lambda\ |\ a\ \vec{k}'\ \lambda' > = < b\ 0\ |\ \left[a_\lambda (\vec{k}), a^+_{\lambda'} (\vec{k}') \right]\ |\ a\ 0 >$

$$= \delta_{ab}\ \delta_{\lambda\lambda'}\ \delta (\vec{k} - \vec{k}')$$

d'après (6)

Il en résulte que l'état $|\ a, \vec{k}\ \lambda >$, contrairement à l'état $|\ b\ 0 >$, n'est pas normé. *

Nous sommes donc ramenés à étudier, comme nous l'avions annoncé dans l'introduction, l'évolution d'un état $|\ b\ 0 >$, normé, superposé avec un continuum d'états non normés, $|\ a\ \vec{k}\ \lambda >$ etc..., avec lesquels il est couplé par une interaction.

.../...

---

* Voir note de la page 226.

Appelons $G^o(z)$ la résolvante de l'hamiltonien H_o :

Nous avons $G_b^o(z) = \langle b\ 0 \mid \frac{1}{z - H_o} \mid b\ 0 \rangle = \frac{1}{z - E_b}$

et $G_b^o(z)$ présente un pôle au point E_b correspondant à l'état instable $\mid b\ 0 \rangle$ étudié.

Introduisons maintenant l'interaction entre l'atome et le champ : le hamiltonien du système devient $H = H_o + \mathcal{H}_I$.

Nous allons voir que le pôle au point $z = E_b$ qui existait dans la résolvante $G_b^o(z)$ disparaît dans $G_b(z)$.

Cependant $G_b(z)$ va subir une variation rapide au voisinage de $z = E_b$, ce qui constitue en quelque sorte un souvenir du pôle qui existait en ce point sur $G_b^o(z)$. C'est l'étude de cette variation qui va nous permettre de définir la notion de durée de vie de l'état instable $\mid b\ 0 \rangle$.

D'une façon plus précise, nous allons étudier dans une première partie (§ B) un modèle simple dans lequel on supposera que l'interaction $\mathcal{H}_I$ ne connecte que l'état instable $\mid b\ 0 \rangle$ et l'état fondamental en présence d'un seul photon $\vec{k}_\lambda$, $\mid a, \vec{k}\ \lambda \rangle$.

Ce modèle, que nous pourrons traiter rigoureusement jusqu'au bout, nous permettra de dégager les principaux résultats de la théorie : notion de durée de vie et de déplacements radiatifs de l'état instable. Nous étudierons ensuite, toujours dans ce modèle simple, les produits de désintégration de l'état instable, ce qui nous permettra notamment de prévoir les formes de raie d'émission.

Nous rattacherons ensuite le problème à l'étude de la diffusion résonnante des photons par un atome et nous montrerons que chaque état instable correspond à une résonance dans la section efficace de diffusion. Nous envisagerons enfin la préparation de l'état instable, ce qui nous permettra de préciser dans quelles conditions il est possible de donner un sens à la notion de durée de vie.

.../...

Nous passerons ensuite dans une seconde partie (§ C) à l'étude du cas général où l'interaction $\mathcal{H}_I$ a d'autres éléments de matrice que $< a, \vec{k}\ \lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b\ 0 >$. Nous verrons comment l'introduction de tous les autres éléments de matrice conduit à "habiller" les états atomiques et l'interaction électromagnétique et nous corrigerons ainsi les résultats du § B (déplacement de l'état fondamental, influence de la désintégration de b vers des états autres que l'état fondamental).

Enfin, dans une dernière partie (§ D), nous appliquerons les techniques développées dans les parties précédentes à l'étude de la diffusion résonnante au voisinage d'un croisement de niveaux d'énergie (effet Hanle - effet Franken).

B. Etude d'un modèle simple.

1°) Hypothèse simplificatrice :

Faisons l'hypothèse que les seuls éléments non nuls de $\mathcal{H}_I$ sont les éléments $< a\ \vec{k}\ \lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b\ 0 >$ qui joignent l'état excité dans le vide $\mid b\ 0 >$ à l'état fondamental en présence d'un seul photon $\mid a\ \vec{k}\ \lambda >$.

L'étude de l'évolution de l'état $\mid b\ 0 >$ est donc un problème circonscrit à l'espace $\mathcal{E}_o$ sous tendu par les vecteurs $\mid b\ 0 >$ et $\mid a\ k\ \lambda >$, vecteurs propres de H_o avec les énergies respectives E_b et $E_a + \hbar ck$.

2°) Etude de $G_b(z) = < b\ 0 \mid G(z) \mid b\ 0 >$:

L'état $\mid b\ 0 >$ étant un état normé, tous les résultats sur la résolvante et sur ses éléments de matrice que nous avons établis dans le chapitre précédent et au § A 2°) de ce chapitre sont valables.

a) Calcul de $G_b(z)$

On peut, en reprenant la formule 16 p. 197, écrire

$$G_b(z) = \frac{1}{z - E_b - T_b(z)} \tag{7}$$

.../...

en posant, d'après la formule 29 p. 202 :

$$(8)\quad T_b(z) = \langle b\,0 \mid \mathcal{H}_I \mid b\,0 \rangle + \langle b\,0 \mid \mathcal{H}_I\, Q_b \frac{1}{z - H_o - Q_b \mathcal{H}_I Q_b}\, Q_b\, \mathcal{H}_I \mid b\,0 \rangle$$

Q_b étant le projecteur $1 - \mid b\,0 \rangle \langle b\,0 \mid$.

Mais, d'après les hypothèses simplificatrices du 1°) :

$$\begin{cases} \langle b\,0 \mid \mathcal{H}_I \mid b\,0 \rangle = 0 \\ Q_b\, \mathcal{H}_I\, Q_b = 0 \\ Q_b\, \mathcal{H}_I \mid b\,0 \rangle = \mathcal{H}_I \mid b\,0 \rangle \end{cases}$$

Si bien que finalement, (8) peut s'écrire :

$$(9)\quad T_b(z) = \langle b\,0 \mid \mathcal{H}_I \frac{1}{z - H_o} \mathcal{H}_I \mid b\,0 \rangle$$

$$= \sum_\lambda \int d\vec{k}\, \frac{\left| \langle b\,0 \mid \mathcal{H}_I \mid a\,\vec{k}\,\lambda \rangle \right|^2}{z - E_a - \hbar c k}$$

où la sommation est étendue aux états de polarisation et aux vecteurs d'onde des photons $a\,\vec{k}\,\lambda$.

Afin de préciser les propriétés analytiques de $G_b(z)$, nous allons d'abord étudier $T_b(z)$.

b) Etude de $T_b(z)$

- En conjuguant la relation (9), nous obtenons la relation importante

$$(10)\quad T_b(z)^* = T_b(z^*)$$

- D'autre part, nous voyons immédiatement que l'expression (9) de $T_b(z)$ est analogue à l'expression (2) que nous avons donnée de $G_u(z)$ au § A 2°). Il en résulte de la même façon que $T_b(z)$ est analytique dans le plan complexe coupé de la demi droite $\left] E_a, + \infty \right[$.

.../...

Remarque : D'après la relation (7), il est évident que $G_b(z)$ présente également une coupure admettant le même point de branchement E_a que $T_b(z)$: appelons en effet E'_a le point de branchement de la coupure de $G_b(z)$; par définition au-delà de E'_a, il y a une discontinuité entre $G_b(E + i\varepsilon)$ et $G_b(E - i\varepsilon)$ et au-delà du point de branchement E_a, il y a une discontinuité entre $T_b(E + i\varepsilon)$ et $T_b(E - i\varepsilon)$. D'après (7), la discontinuité de $T_b(z)$ est une condition nécessaire et suffisante de celle de $G_b(z)$. On a donc $E'_a = E_a$. *

- Afin de préciser les propriétés de la coupure de $T_b(z)$, nous allons étudier la limite lorsque z tend vers l'axe réel de $T_b(z)$ et plus précisément calculer

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} T_b(E \pm i\varepsilon) = T_b^{\pm}(E)$$

Pour cela, nous allons réécrire (9) sous une forme plus condensée en séparant les intégrations sur l'angle solide et sur le module de $\vec{k}$ en posant

$$(11) \qquad f(k) = k^2 \sum_{\lambda} \int d\Omega \, | < b\,0 \mid \mathcal{H}_I \mid a\,\vec{k}\,\lambda > |^2$$

.../...

---

* D'après les résultats généraux de § A 2°), la coupure de $G_b(z)$ s'étend sur le spectre continu de H et le point de branchement correspond à l'énergie fondamentale du système; il correspond ici avec l'énergie fondamentale du système non perturbé E_a. Si nous voulons tenir compte du déplacement d'énergie de l'état fondamental, il faut traiter un modèle plus complet dans lequel l'état $| a\,0 >$ se trouve lié à d'autres états par la perturbation. C'est ce que nous faisons au § C.

Il vient alors

$$T_b(z) = \int \frac{f(k)}{z - E_a - \hbar ck} \, dk \tag{12}$$

et on obtient alors sans difficulté

$$T_b^{\pm}(E) = \Delta(E) \mp \frac{i\Gamma(E)}{2} \tag{13}$$

en posant

$$\begin{cases} \Delta(E) = \langle \mathcal{P} \frac{1}{E - E_a - \hbar ck}, f(k) \rangle & (14\text{-a}) \\ \Gamma(E) = 2\pi \langle \delta(E - E_a - \hbar ck), f(k) \rangle & (14\text{-b}) \end{cases}$$

Nous voyons, d'après (14-b), que $\Gamma(E)$ est nul pour $E < E_a$ car alors l'argument de la distribution δ est négatif. $f(k)$ étant strictement positif d'après (11) dès que $k > 0$, $\Gamma(E)$ est strictement positif dès que $E > E_a$. Nous retrouvons ainsi le fait que la fonction $T_b(z)$ présente une coupure s'étendant de E_a à l'infini, les valeurs prises par la fonction de part et d'autre de la coupure étant complexes conjuguées l'une de l'autre, ce qui est d'ailleurs évident d'après la relation (10).

Nous sommes maintenant en mesure de préciser complètement les propriétés analytiques de $G_b(z)$.

c) Propriétés analytiques de $G_b(z)$

Nous savons déjà que $G_b(z)$ présente une coupure coïncidant avec la demi-droite $]E_a, +\infty[$.

Nous savons également d'après A 2°) que les pôles éventuels de $G_b(z)$ ne peuvent être que les énergies propres discrètes de l'Hamiltonien H, ou plus précisément de $P_o H P_o$, P_o étant le projecteur sur l'espace $\mathcal{E}_o$ dans lequel notre problème est circonscrit. Ces pôles éventuels sont donc réels (à cause de l'hermiticité de H) et nécessairement situés sur la coupure (car le point de branchement E_a correspond à l'état fondamental de H).

.../...

Mais s'il y avait un pôle au point $E > E_a$, on aurait d'après (7)

$$E = E_b + T_b^{\pm}(E) = E_b + \Delta(E) \mp \frac{i\Gamma(E)}{2}$$

ce qui est impossible car, pour $E > E_a$, $\Gamma(E)$ est strictement positif. $G_b(z)$ n'ayant pas de pôle sur la coupure n'en a nulle part et le spectre de $P_o H P_o$ est entièrement continu. *

En conclusion, $G_b(z)$, contrairement à $G_b^{\circ}(z)$, n'admet aucun pôle dans le plan complexe et est donc analytique dans le plan privé de la coupure $]E_a, +\infty]$.

Cependant, au voisinage du point $E = E_b$, pôle de $G_b^{\circ}(z)$, $G_b(z)$ subit une variation importante.

Il résulte en effet de l'expression (12) que $T_b(z)$ est une expression du second ordre en $\mathcal{H}_I$, donc petite. Elle variera donc peu avec z lorsque z variera autour de E_b dans le demi-plan supérieur et compte tenu de (7), on peut écrire au voisinage de E_b dans le demi-plan supérieur :

.../...

---

* Une façon directe de voir que $G_b(z)$ n'a aucun pôle dans le plan complexe et de reprendre l'expression (12) de $T_b(z)$ en explicitant les parties réelles et imaginaires de z : $T_b(z) = T_b(x + iy) = \int \frac{dk\ f(k)}{(x-E_a-\hbar ck)^2 + y^2} \left[x-E_a-\hbar ck-iy \right]$

On en déduit immédiatement :

$\mathrm{Im}\left[T_b(z)\right] = -y \int \frac{dk\ f(k)}{(x-E_a-\hbar ck)^2+y^2}$ qui est de signe opposé à $y = \mathrm{Im}(z)$.

Il en résulte que l'équation $\left(G_b(x+iy)\right)^{-1} = x+iy-E_b-T_b(x+iy) = 0$ ne peut avoir de solution pour $y \neq 0$. Nous avons vu qu'elle n'a pas de solution pour $y \to 0$. $G_b(z)$ n'a donc pas de pôles dans le plan complexe.

(15) $$G_b(z) \sim \frac{1}{z - E_b - \Delta(E_b) + \frac{i\Gamma(E_b)}{2}}$$

On a de même dans le voisinage de E_b, dans le demi-plan inférieur

(16) $$G_b(z) \sim \frac{1}{z - E_b - \Delta(E_b) - \frac{i\Gamma(E_b)}{2}}$$

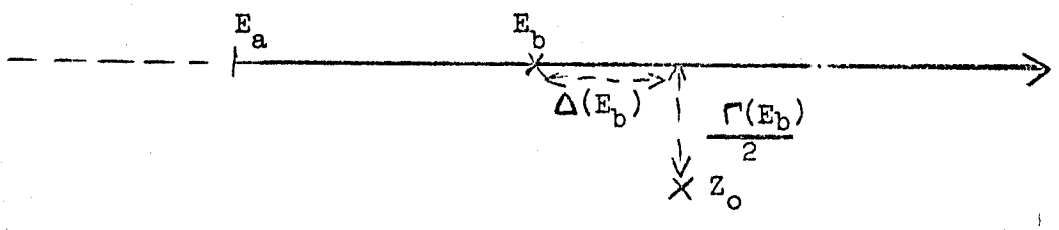
Comme nous l'avons déjà vu, ces expressions ne possèdent pas de pôle et il est facile de s'en rendre compte directement.

Prolongeons maintenant analytiquement, dans le demi-plan inférieur $G_b(z)$ en partant du demi-plan supérieur. Le prolongement analytique se faisant par continuité, $T_b(z)$ restera pratiquement égal à $T_b^+(E_b)$ et nous obtiendrons dans le deuxième feuillet de Riemann une détermination $\overline{G_b}(z)$ dont nous pouvons écrire la valeur approchée :

$$\overline{G_b}(z) = \frac{1}{z - E_b - \Delta(E_b) + \frac{i\Gamma(E_b)}{2}}$$

Le signe de Im (z) ayant changé à la traversée de la coupure, on prévoit ainsi l'existence dans le deuxième feuillet de Riemann d'un pôle de $\overline{G_b}(z)$, z_o, dont la valeur est sensiblement

(17) $$z_o \sim E_b + \Delta(E_b) - \frac{i\Gamma(E_b)}{2}$$



.../...

L'effet du couplage $\mathcal{H}_I$ a donc été de déplacer le pôle de $G_b^{\circ}(z)$ qui était en E_b, dans le deuxième feuillet de Riemann. La présence de ce pôle va affecter $G_b^{+}(E)$ qui va varier rapidement au voisinage du point $E_b + \Delta(E_b)$.

Remarque : On aurait pu tout aussi bien prolonger $G_b(z)$ en partant du demi-plan inférieur. On aurait alors obtenu un pôle à la position complexe conjuguée de z_o.

Le raisonnement que nous venons de faire est resté qualitatif. L'essentiel est qu'il prévoit la présence du pôle z_o.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que la partie imaginaire de ce pôle est liée à la durée de vie de l'état instable $|\, b\ 0 >$ alors que sa partie réelle nous fournit le déplacement en énergie de ce même niveau.

3°) Evolution de l'état instable :

a) Calcul de $< b\ 0 \mid U(t) \mid b\ 0 >$

Connaissant $G_b(z)$, on calcule $< b\ 0 \mid U(t) \mid b\ 0 >$, amplitude de probabilité pour que l'atome créé dans l'état b à l'instant $t = 0$, y soit encore à l'instant t par l'intégration

$$< b\ 0|U(t)|b\ 0 > = \frac{1}{2\pi i} \int_C G_b(z)\, e^{-izt/\hbar}\, dz \qquad (18)$$

Nous calculerons l'intégrale (17) par les résidus en fermant convenablement le contour d'intégration C qui représente l'axe orienté $(+\infty + i\varepsilon,\ -\infty + i\varepsilon)$.

Pour les instants $t > 0$, il faut fermer le contour d'intégration dans le demi-plan inférieur de façon à ce que la contribution de $e^{-izt/\hbar}$ tende vers zéro. Mais il est indispensable que $G_b(z)$ soit continue le long du contour d'intégration. Il faut donc, au point $+\infty + i\varepsilon$, passer dans le deuxième feuillet de Riemann et adopter la deuxième détermination $\overline{G_b}(z)$ de $G_b(z)$. Enfin, de façon à raccorder par continuité les deux arcs de cercle qui partent de $+\infty + i\varepsilon$ et $-\infty + i\varepsilon$, il est nécessaire de contourner à l'aide d'un lacet le point de branchement E_a. On réalise ainsi un contour $\mathcal{C}$ représenté sur la figure ci-dessous qui comprend :

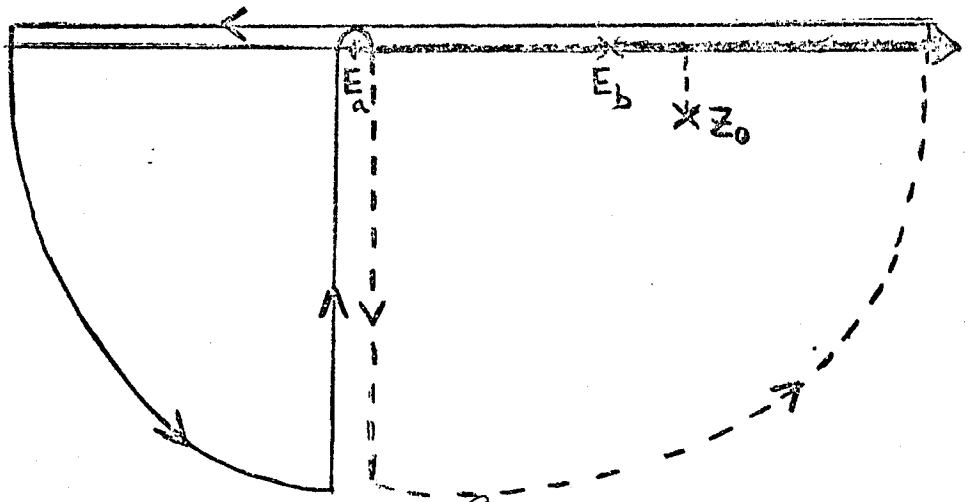
.../...

1°) La droite C

2°) Un quart de cercle dans le demi-plan inférieur du premier feuillet de Riemann (en trait plein)

3°) Un quart de cercle dans le demi-plan inférieur du deuxième feuillet de Riemann (en trait pointillé)

4°) Un lacet C' qui permet de raccorder les deux quarts de cercles et de passer du premier au second feuillet de Riemann en tournant autour du point de branchement



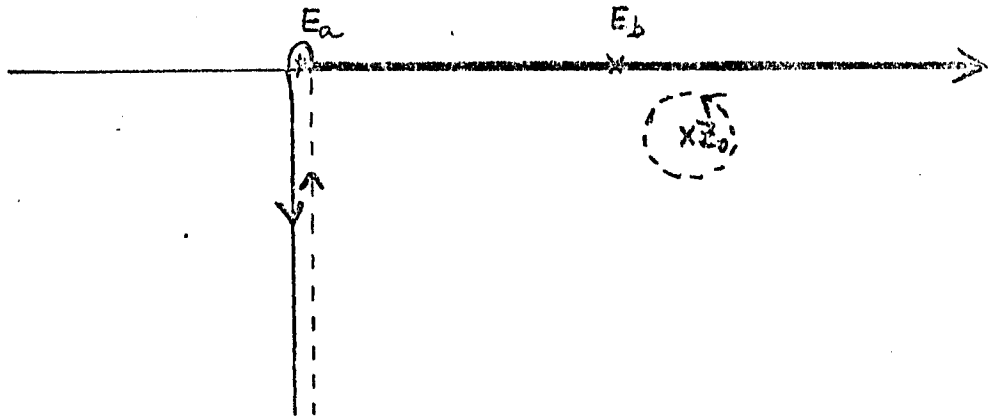
Le long de ce contour $\mathcal{C}$, $G_b(z)$ est continu et on peut appliquer le théorème des résidus. Or les seuls pôles de $G_b(z)$ ne peuvent, d'après § B 2°), se trouver que dans le deuxième feuillet de Riemann. Nous avons montré l'existence d'un pôle z_o, situé sensiblement à la distance $\frac{\Gamma(E_b)}{2}$ de l'axe réel. Nous supposerons dans la suite que ce pôle est bien le seul. On peut alors compléter le contour $\mathcal{C}$ à l'aide d'un petit cercle orienté autour de z_o et écrire, à la limite où le rayon des quarts de cercle tend vers l'infini et en explicitant l'intégrale du lacet :

.../...

$$(19)\quad \frac{1}{2\pi i}\int_C G_b(z)\, e^{-\frac{izt}{\hbar}}\, dz = \underbrace{\frac{1}{2\pi i}\int_{E_a-i\infty}^{E_a} \overline{G_b}(z)\, e^{-\frac{izt}{\hbar}}\, dz + \frac{1}{2\pi i}\int_{E_a}^{E_a-i\infty} G_b(z) e^{-\frac{izt}{\hbar}}\, dz}_{\text{Intégrale le long du lacet}}$$

$$+ \text{Résidu en } z_o \left\{ \overline{G_b}(z)\, e^{-\frac{izt}{\hbar}} \right\}$$

le contour d'intégration correspondant étant représenté par la figure ci-dessous



b) Calcul approché :

Nous justifierons plus bas que la contribution à l'expression (19) du lacet C' est en général négligeable. Nous n'en tiendrons pas compte pour commencer et nous calculerons la contribution prépondérante du résidu :

Soit $\overline{T_b}(z)$ la détermination de $T_b(z)$ dans le deuxième feuillet de Riemann. Nous avons

.../...

$$\overline{G_b}(z) = \frac{1}{z - E_b - \overline{T_b}(z)}$$

et

$$(20) \quad \text{Résidu en } z_o \left\{ \overline{G_b}(z)\, e^{-\frac{izt}{\hbar}} \right\} = \frac{1}{1 - \left.\frac{d\,\overline{T_b}(z)}{dz}\right|_{z_o}}\, e^{-\frac{i\, z_o t}{\hbar}}$$

L'expression (20) est rigoureuse. $\overline{T_b}(z)$ est peu différent de $T_b^{\dagger}(E_b)$. C'est une quantité du deuxième ordre en $\mathcal{H}_1$ dont les variations sont très faibles et $\left.\frac{d\,\overline{T_b}(z)}{dz}\right|_{z_o}$ est absolument négligeable devant 1, si bien que l'on peut écrire, si on néglige la contribution du lacet

$$(21) \quad \langle b\ 0|U(t)|b\ 0\rangle = \frac{1}{2\pi i}\int_C G_b(z)\, e^{-\frac{izt}{\hbar}}\, dz = e^{-\frac{i\, z_o t}{\hbar}}$$

$$= e^{-i\frac{\mathcal{R}e(z_o)t}{\hbar}}\ e^{-\frac{\mathcal{I}m(z_o)t}{\hbar}}$$

Nous prévoyons ainsi, rigoureusement, et non plus par un calcul au premier ordre du type "règle d'or de Fermi", que dans l'hypothèse de notre modèle simple, l'état $|\ b\ 0\ \rangle$ disparaît avec une constante de temps égale à $\frac{\hbar}{2\,\mathcal{I}m(z_o)}$ et voit son énergie déplacée de la quantité $\mathcal{R}e\,(z_o) - E_b$.

Nous pouvons maintenant, à une excellente approximation, remplacer z_o par son expression (17) et écrire

$$(22) \quad \langle\ b\ 0|U(t)|b\ 0\rangle = e^{-i\frac{(E_b+\Delta(E_b)t}{\hbar}}\ e^{-\frac{\Gamma(E_b)t}{2\hbar}}$$

.../...

$\Delta(E_b)$ et $\Gamma(E_b)$ étant donnés par les expressions (14-a) et (14-b) :

$$(23\text{-a}) \quad \Delta(E_b) = \langle \mathcal{P} \frac{1}{E_b - E_a - \hbar ck} \cdot k^2 \sum_\lambda \int d\Omega \mid \langle b\ 0 | \mathcal{H}_I | a\ \vec{k}\ \lambda \rangle |^2 \rangle$$

$$(23\text{-b}) \quad \Gamma(E_b) = 2\pi \langle \delta(E_b - E_a - \hbar ck) \cdot k^2 \sum_\lambda \int d\Omega \mid \langle b\ 0 | \mathcal{H}_I | a\ \vec{k}\ \lambda \rangle |^2 \rangle$$

Remarques : - la formule (23-b) n'est autre que celle que nous aurions obtenue pour la durée de vie de l'état $\mid b\ 0 >$ en appliquant la règle d'or de Fermi. Le traitement que nous donnons ici nous permet cependant de prévoir la décroissance exponentielle rigoureuse à tous les ordres et l'existence d'un déplacement radiatif du niveau instable.

- l'intégrale (23-a) permettant de calculer $\Delta(E_b)$ est divergente (terme croissant en k à l'infini). Cette divergence est due au fait que nous traitons un système en interaction avec un champ (voir remarque de la page 234) et disparaît si nous prenons pour la masse et la charge de l'électron les masse et charge expérimentales.

c) Ordre de grandeur de l'erreur faite en négligeant le lacet

Revenons maintenant à l'intégrale le long du lacet intervenant dans (19). Elle s'écrit :

$$(24) \quad A = \frac{1}{2\pi i} \int_{E_a}^{E_a - i\infty} e^{-\frac{izt}{\hbar}} dz \left[\frac{1}{z - E_b - T_b(z)} - \frac{1}{z - E_b - \overline{T_b}(z)} \right]$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_{E_a}^{E_a - i\infty} e^{-\frac{izt}{\hbar}} \frac{T_b(z) - \overline{T_b}(z)}{\left(z - E_b - T_b(z)\right)\left(z - E_b - \overline{T_b}(z)\right)} dz$$

.../...

les quantités $T_b(z)$ et $\overline{T_b}(z)$ sont des quantités petites du second ordre en $\mathcal{H}_I$, de l'ordre de Γ_b (nous posons $\Gamma(E_b) = \Gamma_b$). D'autre part, $e^{-\frac{izt}{\hbar}}$ décroît très vite lorsque $|\ \mathrm{Im}(z)\ |$ augmente le long du lacet et on peut majorer de façon très sévère $e^{-\frac{izt}{\hbar}}$ par 1. On a alors une majoration de A :

$$A << \frac{1}{2\pi i} \int_{E_a}^{E_a - i\infty} \frac{\Gamma_b}{(z-E_b)^2}\, dz = \frac{1}{2\pi i}\ \frac{\Gamma_b}{E_a - E_b}$$

Deux cas peuvent alors se présenter :

α) Le temps t n'est pas trop long devant $\hbar/\Gamma_b$: la contribution du résidu à l'amplitude $< b\ 0|U(t)|b\ 0 >$ est de l'ordre de 1. L'erreur commise en négligeant le lacet est alors négligeable dès que $\frac{\Gamma_b}{E_a - E_b} << 1$, c'est-à-dire dès que la largeur naturelle du niveau b, Γ_b, est petite devant l'énergie de la transition optique, ce qui est le cas la plupart du temps.

β) Le temps t est très grand : la contribution du résidu, en $e^{-\frac{\Gamma_b t}{2}}$, devient très petite et la condition $\frac{\Gamma_b}{E_a - E_b} << 1$ n'est plus suffisante pour assurer que la correction apportée par le lacet à la loi de la décroissance exponentielle est négligeable.

De façon plus précise, lorsque t est très grand, seules les portions du contour d'intégration pour lesquelles Im (z) est voisin de zéro interviennent de façon notable, c'est-à-dire d'après la figure de la page 245 , la partie du lacet voisine du point E_a.

Alors que pour le pôle z_o, $|\ \mathrm{Im}(z)\ |$ est égal à Γ_b, on peut trouver sur le lacet des points tels que $|\ \mathrm{Im}(z)\ |$ soit aussi petit que l'on veut. Pour t très grand, le facteur $e^{-\frac{izt}{\hbar}}$ atténue la contribution du pôle beaucoup plus que celle du lacet. Il est donc intéressant dans ce cas d'étudier le comportement de la contribution du lacet.

.../...

La partie la plus importante de cette contribution correspondra à $y = \mathrm{Im}\,(z)$ très petit. Les deux déterminations de $T_b(z)$ diffèrent alors pratiquement uniquement par leur partie imaginaire et on peut écrire

$$T_b(z) - \overline{T}_b(z) \sim 2\,\mathrm{Im}\; T_b\,(E_a + iy)$$

Or, d'après (12) :

$$T_b\,(E_a + iy) = \int_o^\infty \frac{f(k)\,dk}{iy - \hbar ck}$$

et $$2\,\mathrm{Im}\; T_b\,(E_a + iy) = -2y \int_o^\infty \frac{f(k)\,dk}{y^2+\hbar^2c^2k^2}$$

Or d'après (11), $f(k)$ varie comme k^2,

$\int_o^\infty \frac{f(k)\,dk}{y^2+\hbar^2c^2k^2}$ se comporte comme $\int \frac{k^2\,dk}{y^2+\hbar^2c^2k^2}$

Soit, en faisant le changement de variable $u = k/y$,

comme $y \int \frac{du}{1+\hbar^2c^2u^2}$

On en conclut donc que $\mathrm{Im}\; T_b\,(E_a+iy)$ varie comme $-y^2$.

D'autre part, comme pour t très grand, la contribution la plus importante à A dans (24) provient de z voisin de E_a, on peut dans les dénominateurs remplacer z par E_a. On a alors

$$A \sim \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{(E_a-E_b)^2} \int_o^{-\infty} e^{-\frac{yt}{\hbar}}\; 2\,\mathrm{Im}\,(T_b\,(E_a+iy))\,dy,$$

quantité qui varie donc comme $\int e^{-\frac{yt}{\hbar}}\; y^2\,dy$.

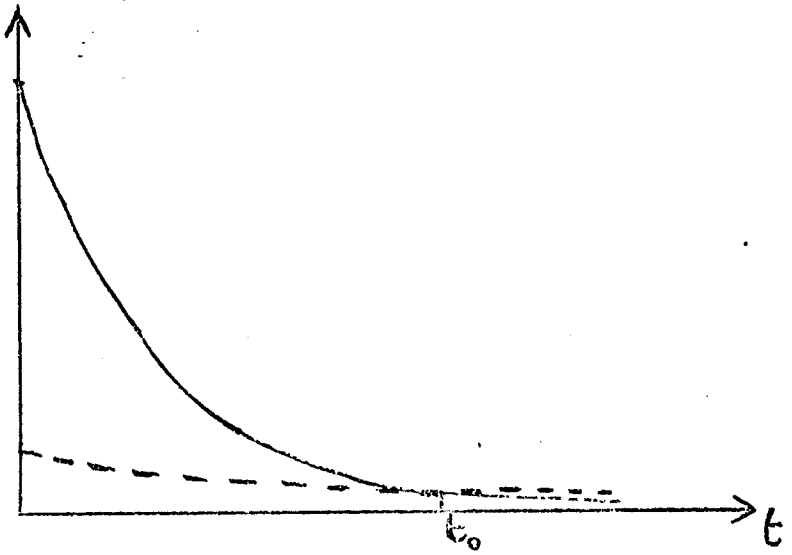
.../...

En faisant enfin le changement de variable $v = ty$, on a

$\int e^{-\frac{yt}{\hbar}} y^2 \, dy = \frac{1}{t^3} \int e^{-v/\hbar} v^2 \, dv$ et on montre ainsi que, pour t très grand, la contribution du lacet varie en $1/t^3$. *

Elle diminue donc beaucoup moins vite que la contribution du résidu qui varie en $e^{-(\Gamma_b t)/2\hbar}$.

On peut résumer les résultats précédents, en fonction du temps, sur la figure ci-dessous. On a porté en ordonnée le module de la contribution à $< b\ 0|U(t)|b\ 0 >$ du résidu (exponentielle en trait plein) et du lacet (en trait pointillé).



.../...

---

* On trouverait une contribution du lacet en $1/t^{3/2}$ au lieu de $1/t^3$ si on étudiait la durée de vie d'un système sous l'effet de désintégration produisant des particules ayant une masse différente de zéro, et non des photons de masse nulle, comme c'est le cas dans l'émission spontanée.

On voit que cette dernière part, pour $t = 0$, d'une quantité de l'ordre de $\frac{\Gamma}{E_a - E_b}$ et décroît pour t très grand en $1/t^3$. Pour un certain temps t_o très grand, elle devient plus importante que celle de l'exponentielle. Mais alors $U_b(t)$ est pratiquement nul et la désintégration est pour ainsi dire terminée.

En d'autres termes, la loi de décroissance exponentielle de l'état instable n'est pas théoriquement vérifiée pour des temps très longs. Elle l'est cependant tant que l'on est pratiquement capable d'observer le processus de la désintégration.

Conclusion : La contribution à l'évolution de l'état instable du pôle au point z_o est de loin la plus importante. Elle nous a permis de prévoir une durée de vie et un déplacement radiatif de l'énergie de cet état. On néglige en général la contribution du lacet introduit par la méthode des résidus, ce qui revient à remplacer $G_b(z)$ par

$$\frac{1}{z - E_b - T_b^+(E_b)},$$

fonction analytique qui n'a plus de coupure mais qui présente un pôle au voisinage de z_o, au point $E_b + \Delta(E_b) - i\frac{\Gamma(E_b)}{2}$:

$$\frac{1}{z - E_b - T_b^+(E_b)} = \frac{1}{z - E_b - \Delta_b + i(\Gamma_b/2)} \tag{25}$$

en posant $\Delta(E_b) = \Delta_b$ et $\Gamma(E_b) = \Gamma_b$.

4°) Produits de désintégration de l'état instable :

Nous allons maintenant étudier les produits de la désintégration de l'état $| b\ 0 >$. Pour cela, il nous faut calculer l'amplitude de probabilité $< a\ \vec{k}\ \lambda\ |U(t)|\ b\ 0 >$ pour que le système dans l'état $| b\ 0 >$ à l'instant $t = 0$ se trouve dans l'état $| a\ \vec{k}\ \lambda >$ représentant l'atome dans l'état fondamental a en présence d'un photon $\vec{k}\lambda$, à l'instant t. Nous allons d'abord calculer la quantité $< a\ \vec{k}\ \lambda\ |\ G(z)\ |\ b\ 0 >$.

.../...

a) Etude de $< a \vec{k} \lambda \mid G(z) \mid b\ 0 > = G_{a\vec{k}\lambda,\ b0}$

Nous partons de la relation

$$G(z) = G_o(z) + G_o(z)\ \mathcal{H}_I\ G(z)$$

Etant donnée l'hypothèse simplificatrice, seuls les éléments de matrice $< a \vec{k} \lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b\ 0 >$ sont non nuls et on a, en adoptant l'expression (25) pour $G_b(z)$

$$(26) \quad G_{a\vec{k}\lambda,b0}(z) = \frac{1}{z-E_a-\hbar ck} < a \vec{k} \lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b\ 0 > \frac{1}{z-E_b-\Delta_b+i\Gamma_b/2)}$$

b) Etude de $< a \vec{k} \lambda \mid U(t) \mid b\ 0 >$

On calcule l'expression

$$< a \vec{k} \lambda \mid U(t) \mid b\ 0 > = \frac{1}{2\pi i} \int_c e^{-\frac{izt}{\hbar}}\ G_{a\vec{k}\lambda,b0}(z)\ dz$$

par la méthode des résidus.

La quantité $G_{a\vec{k}\lambda,\ b0}(z)$ possède deux pôles, l'un au point $E_a+\hbar ck$, l'autre au point $E_b + \Delta_b - i\,(\Gamma_b/2)$ et l'intégration par les résidus donne :

$$(27) \quad <a\vec{k}\lambda|U(t)|b0> = <a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0> \left[\frac{e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck)t}{\hbar}} - e^{-i\frac{(E_b+\Delta(E_b))t}{\hbar}}\ e^{-\frac{\Gamma_b t}{2\hbar}}}{\hbar ck - (E_b+\Delta_b-E_a) + i\frac{\Gamma_b}{2}}\right]$$

Pour des temps t grands devant $\hbar/\Gamma_b$, la première exponentielle de (27), de module 1, est prépondérante et la probabilité de trouver un photon $\vec{k}\lambda$ émis est alors

$$(28) \quad P_{\vec{k}\lambda} = \frac{|< a \vec{k} \lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b\ 0 > |^2}{\left[\hbar ck - (E_b+\Delta_b-E_a)\right]^2 + \frac{\Gamma_b^2}{4}}$$

.../...

La formule (28) nous donne les propriétés de la raie d'émission spontanée à partir du niveau b :

- L'élément de matrice $< a \vec{k} \lambda | \mathcal{H}_I | b\ 0 >$ qui donne l'intensité de la raie, décrit la "force" de la transition et contient toute l'information sur le diagramme d'émission (direction et polarisation des photons émis).

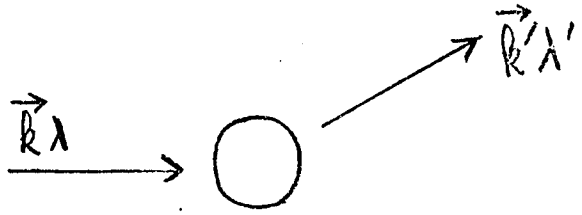
- Le dénominateur d'énergie indique que la raie est lorentzienne, centrée pour une énergie du photon égale à la différence de l'énergie de l'état excité corrigée par le déplacement radiatif Δ_b et de l'état fondamental, de largeur Γ_b, inverse de la durée de vie de l'état excité. Tous ces résultats sont en accord avec le principe de conservation de l'énergie et la relation d'incertitude.

5°) Etude de la diffusion résonnante :

Nous allons maintenant rattacher l'étude de l'évolution de l'état instable à celle de la diffusion résonnante des photons par un atome.

a) Position du problème :

Nous allons calculer la section efficace différentielle de diffusion d'un photon par un atome, l'interaction électromagnétique entre l'atome et les photons ne possédant, suivant l'hypothèse simplificatrice que nous avons faite, que les éléments de matrice du type $< a \vec{k} \lambda | \mathcal{H}_I | b\ 0 >$ non nuls. Dans ces conditions, la diffusion $\vec{k}\lambda$, $\vec{k}'\lambda'$ ne peut s'effectuer que par le passage de l'atome de l'état a à l'état b par absorption du photon $\vec{k}\lambda$ et la retombée de l'état b à l'état a avec émission d'un photon $\vec{k}'\lambda'$, suivant le schéma ci-dessous :



.../...

Il est donc naturel de s'attendre à des phénomènes résonnants lorsque l'énergie du photon incident sera de l'ordre de la différence d'énergie $E_b - E_a$.

Nous allons tout d'abord calculer l'élément de matrice de la résolvante $< a\,\vec{k}'\,\lambda' \mid G(z) \mid a\,\vec{k}\,\lambda > = G_{a\vec{k}'\lambda', a\vec{k}\lambda}$. Nous pourrons alors évaluer l'amplitude de probabilité $< a\,\vec{k}'\,\lambda' \mid U(t) \mid a\,\vec{k}\,\lambda >$ pour que l'atome dans l'état fondamental a en présence d'un photon $\vec{k}\lambda$ à l'instant $-\frac{t}{2}$ ait diffusé à l'instant t/2 un photon $\vec{k}'\lambda'$.

Nous avons vu (étude de la matrice S, page 149 et suivantes) que, pour $t \to \infty$, cette amplitude de probabilité n'admet pas de limite au sens usuel, mais que si on passe en "représentation d'interaction" $< a\,\vec{k}'\,\lambda' \mid \tilde{U}(t) \mid a\,\vec{k}\,\lambda >$ admet comme limite <u>au sens des distributions</u> sur les fonctions de $\vec{k}$, l'élément de matrice $S_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$.

Ayant calculé ainsi $S_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$, nous en déduirons l'élément de la matrice de réaction $\mathcal{R}_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$ et la section efficace de diffusion.

b) <u>Calcul de $G_{a\vec{k}'\lambda', a\vec{k}\lambda}$</u>

Partons des deux relations équivalentes

$$\begin{cases} G = G_o + G_o \mathcal{H}_I G \\ G = G_o + G \mathcal{H}_I G_o \end{cases}$$

qui, combinées, donnent

$$G = G_o + G_o \mathcal{H}_I G_o + G_o \mathcal{H}_I G \mathcal{H}_I G_o \tag{29}$$

On obtient alors :

$$G_{a\vec{k}'\lambda', a\vec{k}\lambda} = \frac{\delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\lambda\lambda'}}{z - E_a - \hbar ck} + \frac{< a\vec{k}'\lambda' \mid \mathcal{H}_I \mid b0 > G_b(z) < b0 \mid \mathcal{H}_I \mid a\vec{k}\lambda >}{(z-E_a-\hbar ck')(z-E_a-\hbar ck)}$$

.../...

Soit, en remplaçant $G_b(z)$ par son expression approchée (25) :

$$(30)\qquad G_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda} = \frac{\delta(k-k')\delta_{\lambda\lambda'}}{z-E_a-\hbar ck} + \frac{< a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 > < b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda >}{(z-E_a-\hbar ck')(z-E_a-\hbar ck)(z-E_b-\Delta_b+i(\Gamma_b/2))}$$

c) <u>Calcul de $< a\vec{k}'\lambda' | U(t) | a\vec{k}\lambda >$ et de la matrice S</u>

Comme nous l'avons vu aux pages 149 et suivantes, il faut, afin de calculer la matrice S, évaluer la limite au sens des distributions pour $t \to \infty$ de $\tilde{U}(t/2, -t/2)$, le signe $\sim$ dénotant la représentation d'interaction.

Or, nous avons, d'après la relation (82), page 144 :

$$(31)\qquad \tilde{U}(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) = e^{i\frac{H_o t}{2\hbar}} \; U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) \; e^{i\frac{H_o t}{2\hbar}}$$

Nous devons donc commencer par calculer les éléments de matrice de $U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2})$.

Nous savons d'autre part que $U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) = e^{-i\frac{H}{\hbar}(\frac{t}{2}+\frac{t}{2})} = e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} = U(t,0)$

Nous sommes donc ramenés au calcul de l'élément de matrice $< a\vec{k}'\lambda' | U(t) | a\vec{k}\lambda >$ que nous évaluerons par les résidus à partir de la relation

$$< a\vec{k}'\lambda' | U(t) | a\vec{k}\lambda > = \frac{1}{2\pi i}\int_c e^{-\frac{izt}{\hbar}} G_{a\vec{k}'\lambda', a\vec{k}\lambda}(z)\, dz$$

La contribution du premier terme du second membre de (30) donne immédiatement

$$e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck)t}{\hbar}} \; \delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\lambda\lambda'}.$$

Comme nous allons être amenés à prendre la limite pour $t \to \infty$ de l'expression obtenue, nous pouvons dans la contribution du second terme de (30) négliger le résidu du pôle $z_o = E_b + \Delta_b - i\frac{\Gamma_b}{2}$ dont le module décroît en

.../...

$e^{-\frac{\Gamma_b t}{2\hbar}}$. On ne tiendra compte finalement que des résidus des pôles $z = E_a + \hbar ck$ et $z = E_a + \hbar ck'$.

On obtient alors

$$(32\text{-a}) \quad \langle a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda\rangle = \delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\lambda\lambda'}\, e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck)t}{\hbar}} + \langle a\vec{k}'\lambda'|\mathcal{H}_I|b0\rangle\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle \left[\frac{e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck)t}{\hbar}}}{\hbar c\,(k-k')} \frac{1}{\hbar ck+E_a-E_b-\Delta_b+i(\Gamma_b/2)} - \frac{e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck')t}{\hbar}}}{\hbar c\,(k-k')} \frac{1}{\hbar ck'+E_a-E_b-\Delta_b+i(\Gamma_b/2)} \right]$$

La relation (32-a) s'écrit, en remarquant que l'on peut, dans le premier terme, en raison de la distribution $\delta(\vec{k}-\vec{k}')$, remplacer $e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck)t}{\hbar}}$ par $e^{-\frac{i}{\hbar}\left[E_a+\hbar c\frac{(k+k')t}{2}\right]}$ et que

$$\begin{cases} E_a + \hbar ck = E_a + \hbar c\,\dfrac{(k+k')}{2} + \hbar c\,\dfrac{(k-k')}{2} \\ E_a + \hbar ck' = E_a + \hbar c\,\dfrac{(k+k')}{2} + \hbar c\,\dfrac{(k'-k)}{2} \end{cases}$$

.../...

$$(32\text{-}b)\quad \langle a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda\rangle = \langle a\vec{k}'\lambda'|U(\tfrac{t}{2}, -\tfrac{t}{2})|a\vec{k}\lambda\rangle$$

$$= \exp -\frac{i}{\hbar}\left[E_a+\hbar c\,\frac{(k+k')}{2}\,t\right]\delta(k-k')\delta_{\lambda\lambda'}$$

$$+ \exp -\frac{i}{\hbar}\left[E_a+\hbar c\,\frac{(k+k')}{2}\,t\right]\langle a\vec{k}'\lambda'|\mathcal{H}_I|b0\rangle\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle \times$$

$$\times\left[\frac{e^{-i\,\hbar c\,\frac{(k-k')}{2\hbar}\,t}}{\hbar c\,(k-k')}\;\frac{1}{\hbar ck+E_a-E_b-\Delta_b+i(\Gamma_b/2)}\right.$$

$$\left.-\frac{e^{i\,\hbar c\,\frac{(k-k')}{2\hbar}\,t}}{\hbar c\,(k-k')}\;\frac{1}{\hbar ck'+E_a-E_b-\Delta_b+i(\Gamma_b/2)}\right]$$

Passons maintenant en représentation d'interaction. (31) s'écrit :

$$\langle a\vec{k}'\lambda'|\tilde{U}(\tfrac{t}{2}, -\tfrac{t}{2})|a\vec{k}\lambda\rangle = e^{\frac{i}{2\hbar}\left[E_a+\hbar ck'\right]t}\langle a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda\rangle\, e^{\frac{i}{2\hbar}\left[E_a+\hbar ck\right]t}$$

$$= \exp\frac{i}{\hbar}\left[E_a+\hbar c\,\frac{(k+k')}{2}\right]t\,\langle a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda\rangle$$

Le passage en représentation d'interaction revient donc à supprimer le terme de phase $\exp -\frac{i}{\hbar}\left[E_a + \hbar c\,\frac{(k+k')}{2}\right]t$ qui est en facteur dans l'expression (32-b) et on obtient finalement :

$$(33)\quad \langle a\vec{k}'\lambda'|\tilde{U}\,(\tfrac{t}{2}, -\tfrac{t}{2})|a\vec{k}\lambda\rangle = \delta\,(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\lambda\lambda'}$$

$$+ \langle a\vec{k}'\lambda'|\mathcal{H}_I|b0\rangle\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle\left[\frac{e^{-i\,\hbar c\,\frac{(k-k')}{2\hbar}\,t}}{\hbar c(k-k')}\;\frac{1}{\hbar ck+E_a-E_b-\Delta_b+i\,(\Gamma_b/2)}\right.$$

$$\left.-\frac{e^{i\,\hbar c\,\frac{(k-k')}{2\hbar}\,t}}{\hbar c\,(k-k')}\;\frac{1}{\hbar ck'+E_a-E_b-\Delta_b+i\,(\Gamma_b/2)}\right]$$

.../...

Séparons dans le crochet du second membre de (33) les parties réelles et imaginaires des exponentielles. Le terme associé aux parties réelles, A, s'écrit :

$$A = \frac{\cos c \frac{(k-k')}{2} t}{\hbar c (k - k')} \left[\frac{1}{\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2}} - \frac{1}{\hbar ck' + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2}} \right]$$

$$= - \cos c \frac{(k-k')}{2} t \times \frac{1}{(\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2})(\hbar ck' + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2})}$$

C'est une fonction de k et k' qui reste bornée quel que soit t. Lorsque t augmente indéfiniment, sa période, $4\pi/ct$, tend vers zéro et la fonction oscille de plus en plus vite. L'intégrale de son produit par une autre fonction sommable tend donc vers zéro lorsque $t \to \infty$ et A tend vers zéro au sens des distributions sur les fonctions de k et k' :

$$\lim_{t \to \infty} A = 0 \qquad (34\text{-a})$$

Le terme associé aux parties imaginaires, B, s'écrit :

$$B = -i \frac{\sin c \frac{(k-k')}{2\hbar} t}{\hbar c (k - k')} \left[\frac{1}{\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2}} + \frac{1}{\hbar ck' + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2}} \right] \qquad (34\text{-b})$$

Or, nous savons (d'après p. 152 et 153) que la limite au sens des distributions lorsque $t \to \infty$ de $\frac{\sin c (k-k') t/2}{\hbar c (k-k')}$ est égale à $\pi\delta (\hbar ck - \hbar ck')$.

La présence de la distribution δ permettant de poser $k = k'$ dans (34-b), on a finalement

$$\lim_{t \to \infty} B = - 2i\pi\delta (\hbar ck - \hbar ck') \frac{1}{\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b + i \frac{\Gamma_b}{2}} \qquad (34\text{-c})$$

.../...

On a donc, d'après (33), (34-a) et (34-c) :

$$(35)\qquad \lim_{t\to\infty} \langle a\vec{k}'\lambda' | \tilde{U}(\tfrac{t}{2},-\tfrac{t}{2}) | a\vec{k}\lambda \rangle = S_{\vec{k}'\lambda',\,\vec{k}\lambda}$$

$$= \delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{\lambda\lambda'} - 2i\pi\delta(\hbar ck-\hbar ck') \frac{\langle a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 \rangle \langle b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda \rangle}{\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b + i\frac{\Gamma_b}{2}}$$

(35) nous donne pour l'élément de la matrice S une relation strictement équivalente à la relation (28), page 107 :

On en déduit immédiatement l'élément de matrice de réaction :

$$(36)\qquad \mathcal{R}_{\vec{k}'\lambda',\,\vec{k}\lambda} = \frac{\langle a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 \rangle \langle b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda \rangle}{\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b + i\frac{\Gamma_b}{2}}$$

Remarque : la relation (36) pouvait s'établir beaucoup plus rapidement en partant de la relation qui définit la matrice de réaction :

$$\langle \phi_j | \mathcal{R} | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | \mathcal{H}_I | \psi_i^+ \rangle$$

et en prenant pour $| \psi_i^+ \rangle$ la forme explicite :

$$| \psi_i^+ \rangle = | \phi_i \rangle + \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} V | \phi_i \rangle$$

On obtient alors

$$(37)\qquad \mathcal{R} = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_I \frac{1}{E - H + i\varepsilon} \mathcal{H}_I$$

Or $\frac{1}{E - H + i\varepsilon}$ n'est autre que $G_b^+(E)$. Nous avons donc

$$(38)\qquad \mathcal{R}_{\vec{k}'\lambda',\vec{k}\lambda} = \langle a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 \rangle G_b^+(E) \langle b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda \rangle$$

Si on prend pour G_b^+ la forme approchée (25), (38) redonne (36).

.../...

d) Calcul de la section efficace de diffusion

$\mathcal{R}_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$ permet de calculer la probabilité de transition $W_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$ par unité de temps de l'état $\vec{k}\lambda$ à l'état $\vec{k}'\lambda'$ (cf formules (68) p. 136 ou (107) p. 158).

$$W_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta \left(\hbar ck' - \hbar ck \right) \left| \mathcal{R}_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda} \right|^2 \tag{39}$$

La probabilité de transition par unité de temps et d'angle solide $W(\Omega k')$ s'obtient en sommant sur le module du vecteur d'onde k' (cf formule (69) p. 137) :

$$W(\Omega_{k'}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \mathcal{R}_{\vec{k}', \lambda', \vec{k}\lambda} \right|^2 \int k'^2 \, dk' \, \delta \left(\hbar ck - \hbar ck' \right) \tag{40}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2 c} \, k^2 \left| \mathcal{R}_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda} \right|^2$$

Le flux du photon incident est $\frac{c}{(2\pi)^3}$, et la section efficace de diffusion s'écrit, compte tenu de (36) et (40) :

$$\sigma(\Omega_{k'}) = (2\pi)^4 \frac{k^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\left| < a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 > < b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda > \right|^2}{(\hbar ck + E_a - E_b - \Delta_b)^2 + \frac{\Gamma_b^2}{4}} \tag{41}$$

Nous voyons ainsi que les éléments de matrice S (formule 35), $\mathcal{R}$ (formule 36) et la section efficace différentielle de diffusion (formule 41) subissent une résonance lorsque l'énergie du photon incident est égale à la différence des énergies de l'état excité corrigée par le déplacement radiatif Δ_b et de l'état fondamental. La courbe de résonance de la section efficace est lorentzienne, de largeur Γ_b égale à la largeur naturelle de l'état excité.

.../...

Nous avons vu également que l'énergie du photon diffusé est égale à celle du photon incident (à cause de la fonction δ) ce qui correspond au principe de conservation de l'énergie.

Le diagramme d'impulsion et de polarisation du rayonnement diffusé est fourni par le produit des éléments de matrice d'interaction

$$|< a\vec{k}'\lambda' |\ \mathcal{H}_I | b0 >< b0 |\ \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda >|^2$$

6°) Préparation de l'état instable :

Nous avons, grâce au calcul de $G_b(z)$ et $G_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$, commencé par étudier l'émission spontanée à partir d'un niveau instable b, responsable de la durée de vie de cet état. Puis, grâce au calcul de $G_{a\vec{k}'\lambda', a\vec{k}\lambda}$, nous avons étudié la diffusion des photons par un atome à deux niveaux a et b. Afin que notre étude soit complète, il nous faut maintenant étudier l'absorption d'un photon par l'atome passant de l'état fondamental à l'état excité b. Cette étude fait intervenir le dernier élément de matrice non calculé de la résolvante, $G_{b,\ a\vec{k}\lambda}$. Elle est importante car elle nous décrit la préparation de l'état excité et nous montre dans quelles conditions il est possible de séparer la préparation de l'état instable de sa désintégration et donc de donner un sens à la notion de durée de vie de l'état excité.

Nous envoyons sur l'atome un "paquet d'onde de photons" de polarisation λ et d'impulsion centrée autour d'une valeur $\underline{k}$ avec une dispersion Δk que l'on peut noter

$$|\ \psi >_{\underline{k},\lambda} = \int f(k)\ dk\ |\ \vec{k},\ \lambda >$$

$f(k)$ est une fonction centrée en $\underline{k}$, de largeur Δk qui représente le profil de la raie excitatrice. Nous envisageons ici uniquement une dispersion en module du vecteur d'onde, et non en direction.

A l'instant $t = 0$, l'atome est dans l'état fondamental a en présence du paquet d'onde $|\ \psi >_{\underline{k}\ \lambda}$.

.../...

L'amplitude de probabilité pour qu'il soit à l'instant t dans l'état $|\ b\ 0\ >$ est

$$(42)\qquad < b\ 0|U(t)|a\psi >_{\underline{k},\lambda} = \int < b0|U(t)|a\vec{k}\lambda > f(k)\ dk$$

Or nous avons

$$(43)\qquad < b0|U(t)|a\vec{k}\lambda > = \frac{1}{2\pi i}\int_c G_{b0,a\vec{k}\lambda}\ e^{-\frac{izt}{\hbar}}\ dz$$

et $G_{b0,a\vec{k}\lambda}$ se calcule comme $G_{a\vec{k}\lambda,b0}$: (cf p. 252 , formule 26)

$$(44)\qquad G_{b0,a\vec{k}\lambda} = \frac{1}{z - E_a - \hbar ck} < b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda > \frac{1}{z-E_b - \Delta_b + i\frac{\Gamma_b}{2}}$$

Faisons l'hypothèse que l'élément de matrice $< b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda >$ varie peu le long du profil de la raie excitatrice et calculons $< b0|U(t)|a\psi >_{\underline{k},\lambda}$ compte tenu de (42), (43) et (44) à l'aide de la méthode des résidus. Il vient finalement

$$(45)\qquad < b0|U(t)|a\psi >_{\underline{k}\lambda} = < b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda > \left[e^{-i\frac{(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2})t}{\hbar}} \int \frac{f(k)\ dk}{E_b+\Delta_b-E_a-\hbar ck-i\frac{\Gamma_b}{2}} - \int \frac{f(k)dk\ e^{-i\frac{(E_a+\hbar ck)}{\hbar}t}}{E_b+\Delta_b - E_a - \hbar ck - i\frac{\Gamma_b}{2}} \right]$$

Afin de rendre l'expression (45) plus maniable, nous allons définir la transformée de Fourier de la fonction f (k) par la relation

$$(46)\qquad \phi\ (t) = \mathcal{F}\left(f(k)\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\ dk\ e^{-ickt}$$

$$= \int_0^{\infty} f(k)\ dk\ e^{-ickt}$$

car nous pouvons toujours supposer que f(k) est identiquement nulle pour $k < 0$.

.../...

On a de même :

$$(47)\quad \mathcal{F}\left[\frac{1}{E_b+\Delta_b-E_a-\hbar ck-i\frac{\Gamma_b}{2}}\right] = \frac{2i\pi}{c\hbar}\,\theta(t)\,\exp -\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)t$$

($\theta(\tau)$ étant la fonction échelon : $\theta(\tau) = \begin{cases} 1 \text{ si } \tau > 0 \\ 0 \text{ si } \tau < 0 \end{cases}$)

comme il est facile de s'en rendre compte en intégrant par la méthode des résidus. On peut alors considérer les deux intégrales intervenant dans (45) comme des transformées de Fourier prises aux instants 0 et t d'un produit de fonction de k et en se servant du fait que la transformée de Fourier d'un produit est égale au produit de convolution des transformées de Fourier, on montre aisément la relation :

$$(48)\quad \int \frac{f(k)dk\, e^{-ickt}}{E_b+\Delta_b-E_a-\hbar ck-i\frac{\Gamma_b}{2}} = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\tau)\,\theta(t-\tau)\exp -\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)(t-\tau)\,d\tau$$

qui pour t = 0 s'écrit :

$$(49)\quad \int \frac{f(k)\,dk}{E_b+\Delta_b-E_a-\hbar ck-i\frac{\Gamma_b}{2}} = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\tau)\,\theta(-\tau)\exp\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)\tau d\tau$$

A l'aide de (48) et (49), (45) s'écrit :

$$\langle b0|U(t)|a\psi\rangle_{\underline{k}\lambda} = \frac{i}{\hbar}\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)t}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\tau)\,\left(\theta(t-\tau)-\theta(-\tau)\right)\exp+\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)\tau d\tau$$

ou encore

$$(50)\quad \langle b0|U(t)|a\psi\rangle_{\underline{k}\lambda} = \frac{i}{\hbar}\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)t}\int_0^t \phi(\tau)\exp\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)\tau d\tau$$

$\phi(\tau)$ étant donné par la relation (46).

.../...

Lorsque t = 0, les deux bornes de l'intégrale de (50) sont égales à zéro : on retrouve le fait évident que l'amplitude de probabilité d'excitation est nulle à l'instant t = 0.

Afin d'étudier comment cette amplitude de probabilité varie avec le temps, nous allons distinguer deux cas fondamentalement différents :

a) Excitation "Narrow-line" : la largeur de la raie excitatrice Δk est très petite devant Γ_b : on excite à l'aide d'une raie très fine. On peut alors considérer que f(k) est la distribution $\delta(k-\underline{k})$. On a alors

$$\phi(\tau) = \int \delta(k-\underline{k})\, e^{-ick\tau}\, dk = e^{-ic\underline{k}\tau}$$

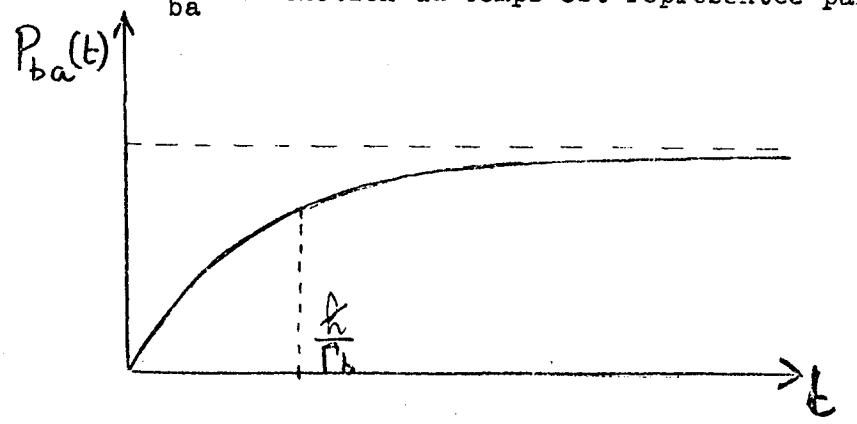
ce qui reporté dans (50) nous donne pour amplitude de probabilité :

$$(51)\qquad \langle b0|U(t)|a\psi\rangle_{\underline{k}\lambda} = \frac{\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle}{E_b+\Delta_b-E_a-i\frac{\Gamma_b}{2}-\hbar c\underline{k}}\left[e^{-i\frac{E_a t}{\hbar}} - e^{-\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)t}\right]$$

Après un régime transitoire durant un temps de l'ordre de $\hbar/\Gamma_b$, la deuxième exponentielle du crochet de (51) devient négligeable devant la première dont le module est égal à 1 et on peut alors écrire la probabilité P_{ba} de trouver l'atome dans l'état excité b :

$$(52)\qquad \begin{cases} P_{ba} = |\langle b0|U(t)|a\psi\rangle_{\underline{k}\lambda}|^2 = \dfrac{|\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle|^2}{(E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k})^2+\dfrac{\Gamma_b^2}{4}} \\ t \gg \dfrac{\hbar}{\Gamma_b} \end{cases}$$

La variation de P_{ba} en fonction du temps est représentée par la figure ci-dessous :



.../...

Après un régime transitoire durant un temps de l'ordre de $\hbar/\Gamma_b$, la probabilité de trouver l'atome dans l'état excité prend une valeur constante d'autant plus grande que la fréquence du photon est plus proche de la fréquence atomique $\frac{E_b + \Delta_b - E_a}{\hbar}$. On ne peut pas parler de durée de vie de l'état excité.

Ceci se comprend très aisément : la raie d'excitation étant très fine, le temps de passage du photon devant l'atome (donné par la largeur de la transformée de Fourier $\phi(\tau)$) est très grand : en termes classiques, l'atome voit passer une onde plane qui, après un régime transitoire durant le temps $\hbar/\Gamma_b$, met le dipôle électrique atomique en vibration forcée. La probabilité de trouver l'atome dans l'état excité est alors une constante qui devient très importante lorsque l'excitation du dipôle est résonnante, c'est-à-dire lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence propre atomique.

b) Excitation "Broad-line" :

Supposons maintenant, au contraire, que la largeur de la raie excitatrice Δk est très grande devant la largeur naturelle : $\hbar c \Delta k \gg \Gamma_b$.

Corrélativement, la transformée de Fourier du profil de la raie d'excitation, $\phi(\tau)$, aura une largeur très faible, T, de l'ordre de $\frac{1}{c\Delta k} \ll \frac{\hbar}{\Gamma_b}$. T représente physiquement le temps de passage du train d'onde sur l'atome.

On peut toujours écrire $\phi(\tau)$ en introduisant la fréquence moyenne $\underline{k}$ de la raie d'excitation

$$\phi(\tau) = e^{-ic\underline{k}\tau}\, g(\tau)$$

où $g(\tau)$ a la largeur T de $\phi(\tau)$.

(50) s'écrit alors

$$(53)\quad \langle b0|U(t)|a\psi\rangle_{\underline{k}\lambda} = \frac{i}{\hbar}\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2})t} \int_0^t g(\tau)\, \exp\frac{i}{\hbar}(E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k}-i\frac{\Gamma_b}{2})\tau d\tau$$

.../...

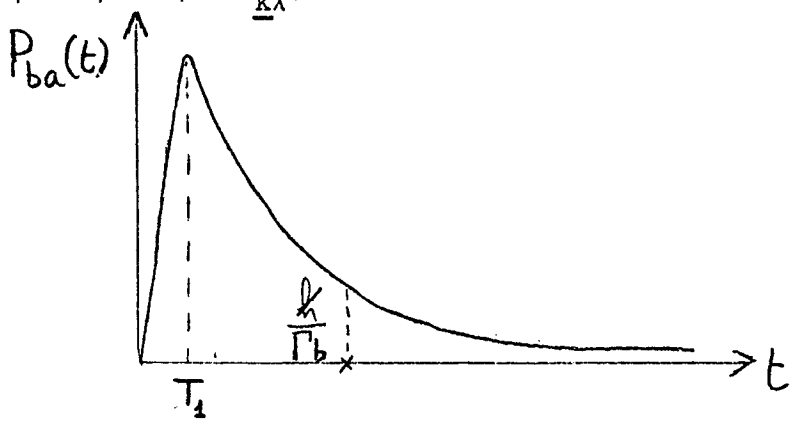
Dès que t devient égal à un certain instant T_1 tel que $\frac{\hbar}{\Gamma_b} >> T_1 >> T$, $g(\tau)$ est sensiblement nul et l'intégrale de l'expression (53) peut être remplacée par l'intégrale définie

$$\int_0^{T_1} g(\tau) \exp \frac{i}{\hbar} \left(E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k}-i\frac{\Gamma_b}{2}\right) \tau \, d\tau$$, laquelle, puisque $T_1 << \frac{\hbar}{\Gamma_b}$ est sensiblement égale à

$I = \int_0^{T_1} g(\tau) \exp \frac{i}{\hbar} \left(E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k}\right) \tau \, d\tau$. Cette intégrale est indépendante du temps et le seul facteur dépendant du temps dans $< bO|U(t)|a\psi >_{\underline{k}\lambda}$ reste alors le facteur $e^{-\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)t}$ dont le module décroît en $e^{-\frac{\Gamma_b t}{2\hbar}}$.

D'autre part l'intégrant de l'intégrale définie I est le produit de $g(\tau)$, de largeur T par un facteur de phase de fréquence $\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k}\right)$. Il sera donc une fonction de $\underline{k}$ maximum pour $\hbar c\underline{k} = E_b+\Delta_b-E_a$ et qui s'annulera lorsque le nombre d'oscillations du facteur oscillant sur la largeur T de $g(\tau)$ sera très grand, c'est-à-dire dès que $\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k}\right) T >> 1$: I sera donc une fonction de $\underline{k}$ centrée en $\frac{E_b+\Delta_b-E_a}{\hbar c}$, de largeur $\frac{1}{cT} = \Delta k$.

Afin de résumer les résultats précédents, les variations de $P_{ba}(t) = |< bO|U(t)|a\psi >_{\underline{k}\lambda}|^2$ sont schématisées sur la figure ci-dessous :



.../...

On voit que pendant un temps de l'ordre de T à partir de t = 0 (temps de passage du train d'onde sur l'atome) la probabilité augmente, ce qui correspond à l'excitation de l'atome par le train d'onde. Puis, la probabilité passe par un maximum et décroît exponentiellement avec une constante de temps $\hbar/\Gamma_b$, ce qui correspond à la phase de désintégration de l'état excité sous l'effet de l'émission spontanée.

Le maximum de la probabilité d'excitation est lui-même une fonction de la fréquence moyenne $\underline{k}$ du train d'onde excitateur, maximale lorsque la fréquence $\underline{k}$ est égale à la fréquence atomique $\frac{E_b+\Delta_b-E_a}{\hbar}$ et de largeur sensiblement égale à Δk, largeur de la raie excitatrice.

Tous ces résultats sont en accord avec le principe de conservation de l'énergie et la relation d'incertitude.

En résumé, l'excitation "broad-line" est une excitation "en pulse" qui permet de séparer les phases de préparation et de désintégration de l'état excité. Ce n'est qu'avec une telle préparation qu'il est possible de donner un sens à la notion de durée de vie de l'état excité.

Remarque : Il est possible de calculer entièrement le modèle d'excitation "broad line" en prenant pour profil de la raie excitatrice une raie de Lorentz centrée en $\underline{k}$ de largeur Δk. On a alors

$$g(\tau) = e^{-c\Delta k|\tau|}$$

et on peut calculer rigoureusement l'expression (53) :

On trouve, en négligeant Γ_b devant Δk dans le dénominateur résonnant :

$$\langle b0|U(t)|\psi\rangle_{\underline{k}\lambda} = \frac{\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle}{E_b+\Delta_b-E_a-\hbar c\underline{k}+i\hbar c\Delta k}\left[\exp -i\frac{E_a t}{\hbar}\exp -c\Delta k t - \exp -\frac{i}{\hbar}\left(E_b+\Delta_b-i\frac{\Gamma_b}{2}\right)t\right]$$

.../...

Le dénominateur d'énergie nous montre que le maximum de probabilité d'excitation (varie) suivant un profil de Lorentz centré en $\underline{k} = \frac{E_b+\Delta_b-E_a}{\hbar c}$, de largeur Δk.

Le premier terme du crochet est un terme de "préparation" qui disparaît après un temps de l'ordre de $T = \frac{1}{c\Delta k}$. Le second est le terme de désintégration de l'état excité.

Tous ces résultats illustrent les considérations générales faites à propos de l'excitation "broad-line".

C. Etude du cas général.

1°) Introduction :

Dans le traitement que nous avons présenté au § B, l'hypothèse que seuls les éléments de matrice $< a\ \vec{k}\ \lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b0 >$ sont différents de zéro nous a permis de nous limiter au sous-espace $\mathcal{E}_0$ sous-tendu par $\mid b\ 0 >$ et $\mid a\ \vec{k}\ \lambda >$ et le calcul des éléments de matrice de G(z) revenait à inverser dans ce sous-espace la matrice z - H :

	$\mid b,0 >$	$\mid a\ \vec{k}\ \lambda >$
$\mid b,0 >$	$z-E_b$	$- < b0 \mid \mathcal{H}_I \mid a,\vec{k}\ \lambda >$
$\mid a\ \vec{k}\ \lambda >$	$-<a\vec{k}\lambda \mid \mathcal{H}_I \mid b0>$	$z-E_a-\hbar ck$; 0 ; 0

.../...

En fait $\mathcal{H}_I$ possède d'autres éléments de matrice que $< a\vec{k}\lambda | \mathcal{H}_I | b0 >$.

D'une part, $| b0 >$ peut être lié à des états $| c\vec{k}\lambda >$, (c étant un état atomique autre que a); les processus correspondants seront importants si l'énergie de l'état c se trouve comprise entre celles des états b et a, et il y aura possibilité d'émission spontanée de b vers c.

D'autre part, l'état $| a\vec{k}\lambda >$ pourra être lié à des états à deux photons du type $| c\vec{k}\lambda, \vec{k}'\lambda' >$, ce couplage étant la cause d'un déplacement d'énergie de l'état fondamental par émission et réabsorption virtuelles de photons.

Pour tenir compte de tous ces couplages, nous allons utiliser une méthode analogue à celle qui nous a permis de généraliser la formule de Rabi dans le chapitre sur les états discrets (cf p. 210).

Nous allons considérer la restriction $\tilde{G}$ de G au sous-espace $\mathcal{E}_0$ sous-tendu par $| b0 >$ et $| a\vec{k}\lambda >$ et montrer que $\tilde{G}$ est l'inverse d'un opérateur de ce sous-espace, $z - H_0 - \tilde{R}$. L'opérateur $\tilde{R}$ contient les effets du couplage des vecteurs d'état de $\mathcal{E}_0$ avec tous les autres vecteurs. Ce couplage a pour effet d' "habiller" les états $| b0 >$ et $| a\vec{k}\lambda >$, et donc modifie leurs énergies. Il modifie également le couplage entre les états de $\mathcal{E}_0$ en "habillant" les éléments de matrice d'interaction.

Nous commençons par définir, de façon analogue au chapitre sur les états discrets (p. 210), des opérateurs F et R relatifs au sous-espace $\mathcal{E}_0$, ce qui nous permet de donner une forme condensée de $\tilde{G}(z)$ (C-2°).

Puis nous étudions à l'aide d'une représentation diagrammatique la restriction $\tilde{R}$ de R à l'espace $\mathcal{E}_0$ (C-3°).

Enfin, nous reprenons point par point, en indiquant les modifications apportées, l'étude que nous avons faite au § B de l'évolution de l'état instable (§ C-4°), de la raie d'émission spontanée vers l'état fondamental (§ C-5°) et de la diffusion résonnante (§ C-6°).

.../...

2°) Définition des opérateurs F et R. Calcul de $\tilde{G}(z)$:

a) Définitions

Rappelons d'abord la définition des projecteurs P_o et Q_o sur $\mathcal{E}_o$ et sur l'espace complémentaire :

$$\begin{cases} P_o = | b0 > < b0 | + \sum_\lambda \int d\vec{k} \; | a,\vec{k}\lambda > < a,\vec{k}\lambda | \\ Q_o = 1 - P_o \end{cases}$$

Nous procédons ensuite exactement comme à la page 210 :

Nous posons

$$\tilde{G}(z) = P_o \, G(z) \, P_o \tag{54}$$

Nous définissons ensuite F(z) par la relation

$$G(z) \, P_o = F(z) \, \tilde{G}(z) \, P_o \tag{55-a}$$

$\tilde{G}(z)$ commutant avec P_o, on peut écrire

$$F(z) \, P_o = G(z) \, \left(\tilde{G}(z) \right)^{-1} P_o \tag{55-b}$$

De (55-b), on déduit

$$P_o \, F(z) \, P_o = P_o \tag{56}$$

Nous définissons alors $R(z) \, P_o$ par la relation

$$R(z) \, P_o = \mathcal{H}_I \, F(z) \, P_o \tag{57}$$

et nous appelons $\tilde{R}(z)$ la projection de R(z) dans le sous-espace $\mathcal{E}_o$:

$$\tilde{R}(z) = P_o \, R(z) \, P_o \tag{58}$$

b) Calcul de F(z) et R(z)

Nous calculons $F(z) \, P_o$ comme à la page 212 et nous en déduisons d'après la relation (44) de cette page :

$$F(z) \, P_o = P_o + \frac{Q_o}{z - H_o} \, \mathcal{H}_I \, F(z) \, P_o \tag{59}$$

.../...

(53) se développe en série de puissance de $\mathcal{H}_I$:

$$F(z)\,P_o = P_o + \frac{Q_o}{z - H_o}\,\mathcal{H}_I\,P_o + \ldots + \left(\frac{Q_o}{z - H_o}\,\mathcal{H}_I\right)^n P_o + \ldots \tag{60}$$

On a de même (relation 45, p. 212) :

$$R(z)\;P_o = \mathcal{H}_I\,P_o + \mathcal{H}_I\,\frac{Q_o}{z - H_o}\,R(z)\,P_o \tag{61}$$

d'où l'on peut déduire le développement de Wigner-Brillouin de $\tilde{R}(z)$:

$$\tilde{R}(z) = P_o\,\mathcal{H}_I\,P_o + P_o\mathcal{H}_I\,\frac{Q_o}{z-H_o}\,\mathcal{H}_I\,P_o + P_o\mathcal{H}_I\,\frac{Q_o}{z-H_o}\,\mathcal{H}_I\,\frac{Q_o}{z-H_o}\,\mathcal{H}_I\,P_o + \ldots \tag{62}$$

c) Calcul de $\tilde{G}(z)$

On montre comme à la page 211, relation 42 :

$$P_o\,\left(z - H_o - \tilde{R}(z)\right)\,\tilde{G}(z) = P_o \tag{63}$$

(63) signifie que dans le sous-espace $\mathcal{E}_o$, l'opérateur $\tilde{G}(z)$ est l'inverse de $z - H_o - \tilde{R}(z)$.

Dans le modèle simple du § B, G(z) était l'inverse de $z - H_o - \mathcal{H}_I$. Nous sommes donc ramenés à un problème analogue à celui du § B, circonscrit au sous-espace $\mathcal{E}_o$, à condition de remplacer $\mathcal{H}_I$ par $\tilde{R}(z)$.

3°) Etude de R(z) :

a) Représentation diagrammatique des éléments de matrice de $\tilde{R}(z)$

Le développement de $\tilde{R}(z)$ en série des puissances de $\mathcal{H}_I$ est représenté par la formule (62). Nous voyons que pour calculer à un ordre n déterminé l'élément de matrice de $\tilde{R}(z)$ entre deux états de $\mathcal{E}_o$, il faut passer par n-1 états intermédiaires situés en dehors de $\mathcal{E}_o$ et diviser par les dénominateurs d'énergie correspondants.

Nous pouvons représenter chaque terme du développement d'un élément de matrice de $\tilde{R}(z)$ par des diagrammes qui permettront de "visualiser" le processus physique correspondant à ce terme.

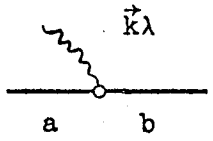
.../...

Donnons-en quelques exemples :

Soit à représenter l'élément de matrice $< a\vec{k}\lambda|\tilde{R}(z)|b0 >$

Le terme du 1er ordre est, d'après (62)

$< a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0 >$ que nous représentons par le diagramme



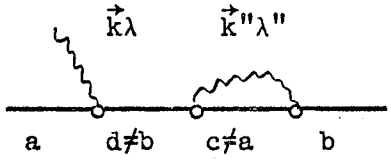
Le terme du 3e ordre comprend par exemple l'expression :

$$(64\text{-a}) \quad \sum_{c\neq a} \sum_{d\neq b} \sum_{\lambda''} \int d\vec{k}'' \frac{< a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|d0 >\ < d0|\ \mathcal{H}_I|c\vec{k}''\lambda'' >\ < c\vec{k}''\lambda''|\ \mathcal{H}_I|b0 >}{(z - E_c - \hbar ck'')\ (z - E_d)}$$

(Ce n'est pas là la seule contribution au terme du 3e ordre. On doit, par exemple, également envisager les expressions dans lesquelles interviennent des états intermédiaires à deux photons.)

Cependant, nous représentons l'expression (64-a) par le diagramme

(64-b)



Ces deux exemples nous montrent clairement comment les diagrammes sont construits et nous permettent de préciser les règles suivantes :

- Chaque diagramme correspond à une expression intervenant dans le terme à un ordre déterminé du développement d'un élément de matrice de $\tilde{R}(z)$ suivant l'expression (62).
- Le diagramme se lit dans le même sens que l'élément de matrice correspondant.
- Les états atomiques sont représentés par des traits horizontaux et les photons par des "tortillons".
- Les extrémités du diagramme sont les mêmes que celles de l'élément de matrice.

.../...

- Chaque élément de matrice de $\mathcal{H}_I$ correspondant à une interaction est représenté par un rond.
- Les états intermédiaires sont les mêmes que ceux de l'expression représentée, c'est-à-dire qu'ils doivent être tous extérieurs à $\mathcal{E}_o$.
- Pour obtenir l'expression correspondante à chaque diagramme, il faut diviser le produit des éléments de matrice par autant de dénominateurs d'énergie qu'il y a d'états intermédiaires dans le diagramme (chaque dénominateur d'énergie s'écrivant z - E, E étant l'énergie de l'état intermédiaire envisagé) et sommer sur tous les états intermédiaires possibles (c'est-à-dire sur tous les états intermédiaires extérieurs à $\mathcal{E}_o$ et représentés sur le diagramme).

Pour obtenir les éléments de matrice de $\tilde{R}(z)$, il faut sommer tous les diagrammes possibles à un ordre déterminé et à tous les ordres.

Cette représentation diagrammatique permet d'écrire de façon condensée les éléments de matrice de $\tilde{R}(z)$ et surtout d'expliciter les processus physiques correspondant à un élément de matrice et à un ordre déterminés. Ainsi, pour le diagramme (64-b), l'atome dans l'état b émet un photon k"λ" et passe dans l'état c≠a; puis il réabsorbe ce photon et passe dans l'état d≠b; enfin il émet un photon kλ en passant dans l'état a.

L'hypothèse simplificatrice du § B revenait à remplacer $\tilde{R}(z)$ par son expression au premier ordre, $P_o \mathcal{H}_I P_o$.

Nous allons ici nous attacher à étudier la correction au 2e ordre aux résultats simples obtenus. Ceci nous permettra de dégager des résultats physiques simples et intéressants. Le calcul aux ordres supérieurs, quoique plus long, ne présente pas de difficultés et s'effectuerait de la même manière.

Nous allons commencer par expliciter le développement de $\tilde{R}(z)$ au 2e ordre inclus en $\mathcal{H}_I$.

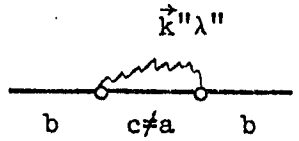
.../...

b) Développement de $\tilde{R}(z)$ au 2e ordre inclus en $\mathcal{H}_I$

$\tilde{R}(z)$ présente quatre types différents d'éléments de matrice : $\tilde{R}_{bb}(z)$, $\tilde{R}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$, $\tilde{R}_{b,a\vec{k}\lambda}(z)$, $\tilde{R}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)$.

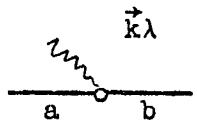
Au deuxième ordre inclus :

$R_{bb}(z)$ est représenté par



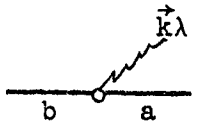
(1)

$\tilde{R}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$ "



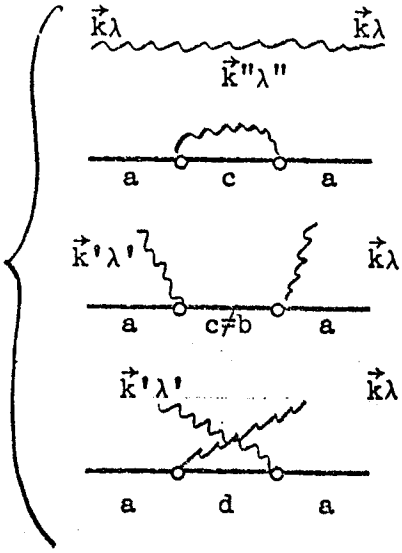
(2)

$\tilde{R}_{b,a\vec{k}\lambda}(z)$ "



(3)

$\tilde{R}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}$ "



(4) (si $\vec{k}=\vec{k}'$, $\lambda=\lambda'$)

(5), (6) : k, k', λ, λ' quelconques

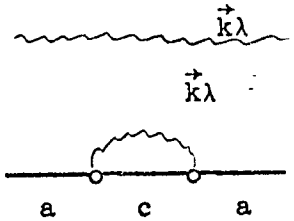
Il est facile de voir qu'au second ordre inclus, seuls les six diagrammes précédents sont possibles. Nous pouvons faire plusieurs remarques :

.../...

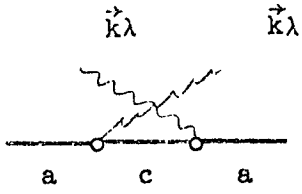
α) Seuls les diagrammes représentant $\widetilde{R}_{a\vec{k}\lambda,b}$ et $\widetilde{R}_{b,a\vec{k}\lambda}$ sont au premier ordre : c'étaient eux qui intervenaient dans le traitement du § B.

β) Le diagramme (4) n'est possible que si les photons extrêmes sont identiques. Le photon $\vec{k}\lambda$ joue alors le rôle de "spectateur" et n'intervient pas dans les processus d'interaction. Les diagrammes (5) et (6) sont possibles quels que soient les photons $\vec{k}\lambda$ et $\vec{k}'\lambda'$.

γ) Les photons de même $\vec{k}$ et λ, en tant que bosons, sont des particules indiscernables. Or il n'a pas été tenu compte de l'indiscernabilité pour établir les diagrammes précédents. Il est évident notamment que les diagrammes



et



correspondant au même processus physique sont équivalents et ne doivent être comptés qu'une fois. Nous verrons au c) comment résoudre cette difficulté.

c) Séparation de $\widetilde{R}(z)$ en deux parties

- Définition de $\widetilde{R}'(z)$ et $\widetilde{R}''(z)$

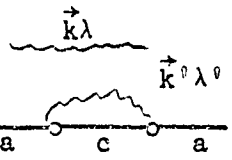
Posons par définition

(65)
$$\begin{cases} \widetilde{R}'(z) = |b0\rangle\langle b0| \left(\text{b} \;\; \overset{\vec{k}\lambda}{\frown} \;\; \text{c}\neq\text{a} \;\; \text{b}\right) + \sum_{\lambda} \int d\vec{k} \, |a\vec{k}\lambda\rangle\langle a\vec{k}\lambda| \left(\overset{\vec{k}\lambda}{\frown} \overset{\vec{k}'\lambda'}{\frown} \; \text{a} \;\; \text{c} \;\; \text{a}\right) \\ \widetilde{R}''(z) = \widetilde{R}(z) - \widetilde{R}'(z) \end{cases}$$

Nous avons ainsi séparé $\widetilde{R}(z) = \widetilde{R}'(z) + \widetilde{R}''(z)$ en deux parties, dont l'une, $\widetilde{R}'(z)$, est diagonale.

.../...

- Etude de $\tilde{R}'(z)$



Nous allons montrer que les éléments de matrice sont reliés très simplement à des quantités intervenant dans le calcul de la self énergie de l'état fondamental.

Etudions pour cela la modification apportée par le couplage électromagnétique à l'état fondamental $| a0 >$ et à son énergie.

Nous sommes amenés, comme nous l'avons fait dans le chapitre sur les états discrets, à définir les projecteurs $P_a = | a0 > < a0 |$ et $Q_a = 1 - P_a$ sur l'état normé $| a0 >$ et dans l'espace complémentaire, puis à définir l' "Opérateur Shift" $\mathcal{R}$ dont le développement de Wigner Brillouin est

$$\mathcal{R}_a(z) = P_a \mathcal{R}(z) P_a = P_a \mathcal{H}_I P_a + P_a \mathcal{H}_I \frac{Q_a}{z - H_o} \mathcal{H}_I P_a + \ldots \tag{66}$$

ce qui, à l'ordre le plus bas, donne

$$\mathcal{R}_a(z) = \sum_c \sum_{\lambda'} \int d\vec{k}' \frac{| <c\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | a0 > |^2}{z - E_c - \hbar c k'} \tag{67}$$

On montre aisément, comme nous l'avons fait au § B que

$$\mathcal{R}_a(z^*) = \mathcal{R}_a(z)^* \tag{68}$$

et que $\mathcal{R}_a(z)$ est une fonction analytique dans tout le plan complexe privé d'une coupure partant de $z = E_{c_1}$, E_{c_1} étant l'énergie atomique la plus basse au-dessus de l'état fondamental. E_a étant inférieur à E_{c_1}, $\mathcal{R}_a(z)$ est analytique au point E_a, et par (68), on voit tout de suite que $\mathcal{R}_a(E_a)$ est réel). Il est même négatif, car on voit sur l'expression (67) que tous les dénominateurs d'énergies $E_a - E_c - \hbar c k'$ sont négatifs.

.../...

On peut alors calculer l'élément de matrice de la résolvante $G_a(z) = \langle a0|G(z)|a0\rangle$:

$$G_a(z) = \frac{1}{z - E_a - \mathcal{R}_a(z)} \tag{69}$$

Les pôles de $G_a(z)$ vérifient l'équation implicite

$$\mathcal{E}_\lambda - E_a - \mathcal{R}_a(\mathcal{E}_\lambda) = 0 \tag{70}$$

Il existe notamment une valeur propre $\mathcal{E}_a$ voisine de E_a qui vérifie l'équation

$$\mathcal{E}_a = E_a + \mathcal{R}_a(\mathcal{E}_a)$$

dans laquelle on peut, à une bonne approximation, remplacer

$$\mathcal{R}_a(\mathcal{E}_a) \text{ par } \mathcal{R}_a(E_a)$$

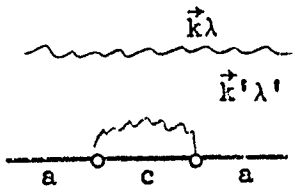
On obtient alors

$$\mathcal{E}_a \simeq E_a + \mathcal{R}_a(E_a) = E_a + \delta_a \tag{71}$$

ce qui montre que sous l'effet de l'interaction électromagnétique, l'état fondamental se trouve "habillé" par des photons virtuels et que son énergie est abaissée d'une quantité réelle, $|\delta_a|$: c'est le "Lamb-shift" de l'état fondamental.

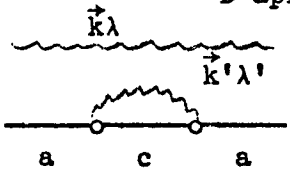
Revenons maintenant au calcul au second ordre de $\tilde{R}'(z)$ et calculons plus précisément

$\tilde{R}'_{a\vec{k}\lambda, a\vec{k}\lambda}(z) =$



.../...

D'après les conventions que nous avons faites sur les diagrammes

(72) 

$= \sum_{\lambda'} \sum_{c} \int d\vec{k}' \; \frac{| < a\vec{k}\lambda | \mathcal{H}_I | c\vec{k}\lambda, \vec{k}'\lambda' > |^2}{z - E_c - \hbar ck - \hbar ck'}$

Deux cas différents peuvent alors se présenter :

α) $\vec{k}'\lambda' \neq \vec{k}\lambda$: les deux photons $\vec{k}'\lambda'$ et $\vec{k}\lambda$ sont discernables et on a alors $< a\vec{k}\lambda | \mathcal{H}_I | c\vec{k}\lambda, \vec{k}'\lambda' > = < a0 | \mathcal{H}_I | c\vec{k}\lambda >$.

L'intégrant de l'expression (66) est alors égal à celui de l'expression (61), à cela près qu'au dénominateur, z est remplacé par $z-\hbar ck$.

β) $\vec{k}'\lambda' \equiv \vec{k}\lambda$: les deux photons $\vec{k}'\lambda'$ et $\vec{k}\lambda$ sont indiscernables :

On sait alors que

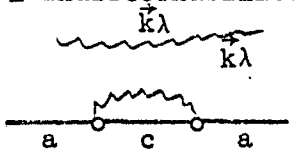
$$a^{+}_{\vec{k}\lambda} \; | \; \vec{k}\lambda > = \sqrt{2} \; | \; \vec{k}\lambda, \vec{k}\lambda >$$

$$a_{\vec{k}\lambda} \; | \; \vec{k}\lambda, \vec{k}\lambda > = \sqrt{2} \; | \; \vec{k}\lambda >$$

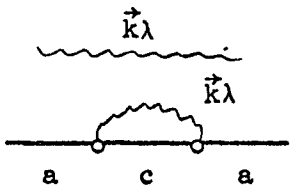
Les opérateurs de création et d'annihilation de bosons qui sont contenus dans l'opérateur $\mathcal{H}_I$ font intervenir des coefficients $\sqrt{2}$. On a donc

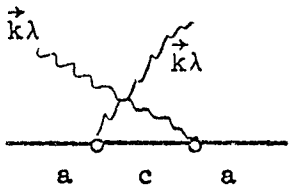
(73) $$| < a\vec{k}\lambda | \mathcal{H}_I | c\vec{k}\lambda, \vec{k}\lambda > |^2 = 2 | < a0 | \mathcal{H}_I | c\vec{k}\lambda > |^2$$

l'indiscernabilité des photons introduit donc le facteur 2 dans le diagramme



. Mais il faut également ne tenir compte qu'une fois des deux diagrammes indiscernables



et


.../...

qui ont la même contribution. Il revient manifestement au même de ne pas tenir compte du facteur $\sqrt{2}$ et de faire intervenir séparément les deux diagrammes équivalents ci-dessus.

On peut généraliser ce résultat à un ordre quelconque et ajouter à nos conventions sur les diagrammes la règle suivante :

- On tient compte séparément de tous les diagrammes équivalents dont la géométrie est différente.
- On ne tient pas compte de la statistique des bosons, c'est-à-dire que pour le calcul des diagrammes, on admet que

$$a^+_{\vec{k}\lambda} \mid \underbrace{\vec{k}\lambda, \vec{k}\lambda \ldots \vec{k}\lambda}_{\text{n fois}} > = \mid \underbrace{\vec{k}\lambda, \vec{k}\lambda \ldots \vec{k}\lambda}_{\text{n+1 fois}} >$$

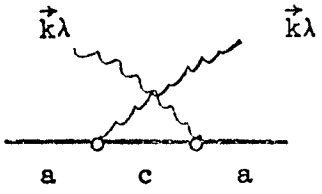
Cet artifice de calcul revient à ne pas symétriser les fonctions d'ondes de bosons indiscernables et à remplacer le principe de symétrisation par un principe d'addition des amplitudes de probabilités associées à des chemins "classiques" indiscernables quantiquement. Nous avons vu un résultat équivalent pour des fermions, lorsque nous avons étudié à l'aide de la matrice S, les sections efficaces de diffusion d'électrons : il fallait alors retrancher les amplitudes de probabilités associées aux chemins "classiques" indiscernables.

Avec cette convention supplémentaire, les intégrants des expressions (67) et (73) deviennent les mêmes (à cela près qu'au dénominateur, z est remplacé par z - ℏck), que $\vec{k}\lambda$ et $\vec{k}'\lambda'$ soient identiques ou non. On a donc

$$\tilde{R}'_{a\vec{k}\lambda, a\vec{k}\lambda}(z) = \mathcal{R}_a (z - \hbar ck) \tag{74}$$

.../...

Mais il ne faut pas oublier qu'il faut alors, dans $\tilde{R}''(z)$, faire intervenir le diagramme



Ainsi, si $\tilde{R}'(z)$ est uniquement diagonal, $\tilde{R}''(z)$ possède également une partie diagonale : pour nous résumer, $\tilde{R}'(z)$ fait intervenir les diagrammes diagonaux (1) et (4) de la page 274, $R''(z)$ les diagrammes (2), (3), (5) et (6).

Ceci étant, nous pouvons poser

$$(75)\quad \tilde{G}(z) = \frac{P_o}{z - H_o - \tilde{R}'(z) - \tilde{R}''(z)}$$

$$(76)\quad \tilde{G}_o(z) = \frac{P_o}{z - H_o - \tilde{R}'(z)}$$

Nous avons alors la relation bien connue

$$(77)\quad \tilde{G}(z) = \tilde{G}_o(z) + \tilde{G}_o(z)\,\tilde{R}''(z)\,\tilde{G}(z)$$

Nous pouvons maintenant reprendre les différentes études que nous avons faites sur le modèle simple du § B :

4°) Evolution de l'état instable :

a) Calcul de $\tilde{G}_{bb}(z)$

En itérant (77), on obtient :

$$\tilde{G}(z) = \tilde{G}_o(z) + \tilde{G}_o(z)\,\tilde{R}''(z)\,\tilde{G}_o(z) + \tilde{G}_o(z)\,\tilde{R}''(z)\,\tilde{G}_o(z)\,\tilde{R}''(z)\,\tilde{G}(z)$$

ce qui nous donne :

.../...

$$(78)\quad \widetilde{G}_{bb}(z) = \frac{1}{z - E_b - \widetilde{R'}_{bb}(z)}$$

$$+ \frac{1}{z-E_b-\widetilde{R'}_{bb}(z)} \sum_{\lambda} \int d\vec{k}\, \widetilde{R''}_{b,a\vec{k}\lambda} \frac{1}{z-E_a-\hbar ck-\widetilde{R'}_{a\vec{k}\lambda,a\vec{k}\lambda}} \widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,b}\, \widetilde{G}_{bb}(z)$$

$$+ \frac{1}{z-E_b-\widetilde{R'}_{bb}(z)} \sum_{\lambda}\sum_{\lambda'} \int d\vec{k}d\vec{k}'\, \widetilde{R''}_{b,a\vec{k}\lambda} \frac{1}{z-E_a-\hbar ck-\widetilde{R'}_{a\vec{k}\lambda,a\vec{k}\lambda}} \widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,a\vec{k}'\lambda'}\, \widetilde{G}_{a\vec{k}'\lambda',b}(z)$$

Pour calculer explicitement $\widetilde{G}_{bb}(z)$ en ne faisant intervenir que les corrections à l'ordre deux, il suffit de ne tenir compte que des deux premiers termes du second membre de (78). Le dernier terme, en effet, fait intervenir $\widetilde{G}_{ak'\lambda',b}(z)$ et pour faire apparaître à nouveau $G_{bb}(z)$, il faut développer $\widetilde{G}_{ak'\lambda',b}$ au premier ordre, ce qui fait intervenir des termes d'ordre supérieur à deux dans l'équation fournissant $G_{bb}(z)$.

Finalement, en explicitant au 2e ordre inclus :

$$\widetilde{R''}_{b,a\vec{k}\lambda}(z) = \widetilde{R}_{b,a\vec{k}\lambda}(z) = \langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle$$

$$\widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,b}(z) = \widetilde{R}_{a\vec{k}\lambda,b}(z) = \langle a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0\rangle$$

$$\widetilde{R'}_{a\vec{k}\lambda,a\vec{k}\lambda}(z) = \mathcal{R}_a(z - \hbar ck)$$

$$(79)\quad \widetilde{R'}_{bb}(z) = \sum_{c\neq a} \sum_{\lambda} \int \frac{d\vec{k}\,|\langle ck\lambda|\mathcal{H}_I|b0\rangle|^2}{z - E_c - \hbar ck}$$

On obtient :

$$(80)\quad \widetilde{G}_{bb}(z) = \frac{1}{z - E_b - \widetilde{R'}_{bb}(z) - T'_{bb}(z)} \qquad \text{avec}$$

$$(81)\quad T'_{bb}(z) = \sum_{\lambda} \int \frac{d\vec{k}\,|\langle a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0\rangle|^2}{z-E_a-\hbar ck-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)}$$

$\widetilde{R'}_{bb}(z)$ étant donné par la formule (79).

.../...

On montre aisément, comme au paragraphe B, que $G_{bb}(z)$ est une fonction analytique qui présente une coupure sur l'axe réel* et qui possède un pôle z_o situé dans le deuxième feuillet de Riemann. La partie réelle de ce pôle donne le déplacement radiatif de l'état instable $|\, b0 >$ et sa partie imaginaire, la durée de vie finie de cet état.

Tout comme au § B, on peut, pour étudier l'évolution de l'état instable, remplacer dans (80) la quantité petite $R'_{bb}(z) + T'_{bb}(z)$ par sa valeur au point $E_b + i\varepsilon$. On obtient alors

$$(82)\qquad \widetilde{G_{bb}}(z) \underset{\sim}{} \frac{1}{z - E_b - \widetilde{R'_{bb}}(E_b+i\varepsilon) - T'_{bb}(E_b+i\varepsilon)}$$

Evaluons séparément les quantités $T'_{bb}(E_b+i\varepsilon)$ et $\widetilde{R'_{bb}}(E_b+i\varepsilon)$.

α) $T'_{bb}(E_b+i\varepsilon)$:

On peut, dans l'expression (81), négliger la quantité du deuxième ordre en $\mathcal{H}_I, \mathcal{R}_a(z - \hbar ck)$ et écrire

$$(83\text{-a})\qquad T'_{bb}(E_b+i\varepsilon) = \sum_{\lambda} \int \frac{d\vec{k}\ |< a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0>|^2}{E_b+i\varepsilon - E_a - \hbar ck}$$

L'expression (83-a) est alors identique à l'expression $T_b(E_b+i\varepsilon) = T_b^{+}(E_b)$ que nous avons été amenés à calculer au § B, si bien que l'on a

$$(83\text{-b})\qquad T'_{bb}(E_b+i\varepsilon) = T_b^{+}(E_b) = \Delta_b - i\frac{\Gamma_b}{2}$$

$T'_{bb}(E_b+i\varepsilon)$ représente donc la contribution à la durée de vie et au déplacement du niveau b du couplage avec l'état fondamental a.

.../...

* Le point de branchement de la coupure correspond au point de branchement de la coupure de $T'_{bb}(z)$, lequel est $E_a - \mathcal{R}_a(E_a)$. Alors que dans le modèle simple du § B, le point de branchement de $G_b(z)$ correspondait à l'énergie non perturbée E_a de l'état fondamental, il correspond ici à l'énergie vraie, corrigée par le Lamb-shift de l'état fondamental.

β) $\widetilde{R'}_{bb}(E_b+i\varepsilon)$

On a, d'après (79)

$$(84)\qquad \widetilde{R'}_{bb}(E_b+i\varepsilon) = \sum_{c\neq a}\sum_{\lambda}\int \frac{d\vec{k}\ |<c\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0>|^2}{E_b+i\varepsilon - E_c - \hbar ck}$$

Chacun des termes de la somme sur c≠a de l'expression (84) est analogue, au remplacement de a par c près, à l'expression (83-a).

$\widetilde{R'}_{bb}(E_b+i\varepsilon)$ représente donc la contribution à la durée de vie et au déplacement du niveau b, du couplage avec tous les états c autres que l'état fondamental.

De façon plus précise, nous avons

$$(85)\qquad \left\{ \sum_{\lambda}\int \frac{d\vec{k}\ |<c\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0>|^2}{E_b+i\varepsilon - E_c - \hbar ck} = \Delta'_{b,c} - i\frac{\Gamma'_{b,c}}{2} \right.$$

$$\left. c \neq a \right.$$

avec

$$(86\text{-a})\qquad \Delta'_{b,c} = <\mathcal{P}\frac{1}{E_b-E_c-\hbar ck}, \sum_{\lambda} k^2 \int d\Omega\ |<c\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0>|^2>$$

$$(86\text{-b})\qquad \Gamma'_{b,c} = 2\pi <\delta\left(E_b-E_c-\hbar ck\right), \sum_{\lambda} k^2 \int d\Omega\ |<c\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0>|^2>$$

et enfin

$$(87)\qquad \widetilde{R'}_{bb}(E_b+i\varepsilon) = \sum_{c\neq a}\left(\Delta'_{bc} - i\frac{\Gamma'_{bc}}{2}\right) = \Delta'_b - \frac{i\Gamma'_b}{2}$$

En réunissant (82), (84-b) et (87), nous obtenons :

$$(88)\qquad \widetilde{G}_{bb}(z) \simeq \frac{1}{z - E_b - (\Delta_b+\Delta'_b) + \frac{i}{2}(\Gamma_b+\Gamma'_b)}$$

.../...

b) Calcul de $U_{bb}(t)$

On obtient immédiatement $U_{bb}(t)$ par intégration par les résidus à partir de l'expression (88) de $\tilde{G}_{bb}(z)$:

$$U_{bb}(t) = e^{-i\frac{(E_b+\delta_b)t}{\hbar}} \; e^{-\frac{\gamma_b t}{2\hbar}} \tag{89}$$

avec

$$\begin{cases} \delta_b = \Delta_b + \Delta'_b & (90\text{-a}) \\ \gamma_b = \Gamma_b + \Gamma'_b & (90\text{-b}) \end{cases}$$

Nous voyons ainsi que sous l'effet de l'interaction électromagnétique, le niveau b acquiert une largeur naturelle γ_b qui est la somme de deux termes :

l'un Γ_b, est dû à l'émission spontanée vers l'état fondamental a et est fourni par le modèle simple étudié au § B;

l'autre Γ'_b, est dû à l'émission spontanée vers les niveaux c autres que a. Seuls y contribuent d'ailleurs les niveaux c tels que Γ'_{bc} est différent de zéro, c'est-à-dire d'après (86-b) les niveaux pour lesquels l'argument de la distribution $\delta\left(E_b - E_c - \hbar ck\right)$ peut s'annuler et qui sont les niveaux $E_c < E_b$: l'émission spontanée n'est possible que vers les niveaux c d'énergie inférieure à celle de b.

Le niveau b subit de plus un déplacement radiatif qui est dû au couplage avec tous les états (Δ_b dû au couplage avec l'état fondamental a et Δ'_b dû au couplage avec tous les états $c \neq a$).

5°) Etude de la désintégration de b vers l'état fondamental :

Tout comme au § B, nous devons partir du calcul de la quantité $\tilde{G}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$.

.../...

a) Calcul de $\widetilde{G}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$

La relation (77) nous permet d'écrire immédiatement

$$(91)\quad \widetilde{G}_{a\vec{k}\lambda,b} = \frac{1}{z-E_a-\hbar ck-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)}\left[\widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)\,\widetilde{G}_{bb}(z) + \sum_{\lambda'}\int d\vec{k}'\ \widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,a\vec{k}'\lambda'}(z)\,\widetilde{G}_{a\vec{k}'\lambda',b}(z)\right]$$

Le second terme du crochet de (91) est un terme d'ordre supérieur. En effet $\widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,\,a\vec{k}'\lambda'}$ est un terme du second ordre et si on développe $\widetilde{G}_{ak'\lambda',b}(z)$ suivant (91) de façon à rendre l'expression de $\widetilde{G}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$ explicite, on obtiendra un terme du troisième ordre que nous négligeons dans cette étude. En explicitant $\widetilde{R''}_{a\vec{k}\lambda,b}(z)$ et en remplaçant $\widetilde{G}_{bb}(z)$ par l'expression (88), on obtient alors :

$$(92)\quad \widetilde{G}_{a\vec{k}\lambda,b}(z) = \frac{1}{z-E_a-\hbar ck-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)}\ \frac{\langle a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0\rangle}{z-E_b-\delta_b+i\frac{\gamma_b}{2}}$$

Cette quantité présente un pôle au voisinage du point $z = E_a+\hbar ck$. La quantité $\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)$, du second ordre, est négligeable loin du pôle et peut être remplacée près de celui-ci par sa valeur au point $z = E_a+\hbar ck$. On peut donc partout remplacer à une bonne approximation $\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)$ par $\mathcal{R}_a(E_a) = \delta_a$, "Lamb-shift" de l'état fondamental et remplacer (92) par

$$(93)\quad \widetilde{G}_{a\vec{k}\lambda,b}(z) \simeq \frac{1}{z-E_a-\delta_a-\hbar ck}\ \frac{\langle a\vec{k}\lambda|\mathcal{H}_I|b0\rangle}{z-E_b-\delta_b+i\frac{\gamma_b}{2}}$$

.../...

b) Etude de la probabilité de transition vers l'état $|\, a\vec{k}\lambda >$

L'expression (93) est analogue à l'expression (26) de la page 252 . On en déduit que la probabilité de trouver un photon $\vec{k}\lambda$ émis, l'atome étant dans l'état fondamental a, à un instant t grand devant $\hbar/\gamma_b$ est, par simple analogie avec la formule (28) :

$$P_{\vec{k}\lambda} = \frac{|< a\vec{k}\lambda |\mathcal{H}_I| b0 >|^2}{\left(\hbar ck - (E_b+\delta_b-E_a-\delta_a) \right)^2 + \frac{\gamma_b^2}{4}} \qquad (94)$$

La raie d'émission spontanée vers l'état fondamental est lorentzienne avec un maximum correspondant à une énergie du photon égale à la différence des énergies de l'état excité et de l'état fondamental, chacune d'entre elles étant corrigée par la self énergie globale des niveaux (rappelons que dans le modèle simple du § B, seul intervenait le déplacement radiatif Δ_b du niveau b sous l'effet du couplage avec l'état fondamental).

La largeur de la raie est égale à la largeur naturelle totale du niveau b, γ_b (et non pas seulement à la largeur Γ_b due au processus d'émission vers l'état fondamental). Sur une transition particulière b → a, on voit donc la largeur due à toutes les transitions possibles b → c, ce qui est en accord avec la quatrième relation d'incertitude : l'état b évolue sous l'effet de tous les processus d'émission spontanée possibles vers les niveaux c d'énergie inférieure à b. Son énergie n'est pas déterminée à mieux que γ_b près et il est normal que la mesure de cette énergie sur une transition déterminée (par exemple b → a) donne une dispersion d'énergie γ_b.

Quant à l'intensité et au diagramme d'émission de la raie, ils sont déterminés par le carré de l'élément de matrice $|< a\vec{k}\lambda |\mathcal{H}_I| b0 >|^2$ et sont les mêmes que pour le modèle simple du § B.

.../...

6°) Etude de la diffusion résonnante :

Nous allons maintenant reprendre le problème de la diffusion résonnante déjà étudié avec le modèle simple du § B (§ B-5°).

Nous calculons d'abord $\widetilde{G}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)$, puis $< a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda >$ et nous étudions la limite $t \to \infty$. Nous verrons alors dans quelle mesure il est possible de définir une matrice S qui nous permette de calculer la section efficace de collision et de mettre en évidence les différences avec le modèle élémentaire du § B.

a) Calcul de $\widetilde{G}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)$:

Nous partons de la relation analogue à la relation (29):

$$\widetilde{G}(z) = \widetilde{G}_o(z) + \widetilde{G}_o(z)\,\widetilde{R}''(z)\,\widetilde{G}_o(z) + \widetilde{G}_o(z)\,\widetilde{R}''(z)\,\widetilde{G}(z)\,\widetilde{R}''(z)\,\widetilde{G}_o(z) \tag{95}$$

qui nous donne :

$$G_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z) = \frac{1}{z-E_a-\hbar ck'-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck')}\left[\delta_{\lambda\lambda'}\,\delta(\vec{k}-\vec{k}') + \frac{\widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)}{z-E_a-\hbar ck-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)}\right. \tag{96}$$

$$\left. + \frac{\widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',b}(z)\,R''_{b,a\vec{k}\lambda}(z)}{z-E_b-\delta_b+i\,(\gamma_b/2)}\;\frac{1}{z-E_a-\hbar ck-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)}\right.$$

$$\left. + \text{termes d'ordre supérieur}\right]$$

On a tout de suite, dans (96), remplacé $\widetilde{G}_{bb}(z)$ par son expression (88). Les termes d'ordre supérieur que nous avons négligés sont ceux qui feraient apparaître dans le développement explicite de $G_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)$ des termes d'ordre supérieur à 2 en $\mathcal{H}_I$.

.../...

Les quantités du type $\dfrac{1}{z-E_a-\hbar ck-\mathcal{R}_a(z-\hbar ck)}$ ont un pôle près de $E_a+\hbar ck$. On peut, sans commettre une erreur importante, remplacer, dans les arguments des fonctions $\mathcal{R}_a$ et R", z par $E_a+\hbar ck$, ce qui fait notamment apparaître $\mathcal{R}_a(E_a) = \delta_a$, Lamb-shift de l'état fondamental. On peut alors réécrire (96) :

$$(97)\quad G_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z) \simeq \frac{1}{z-E_a-\delta_a-\hbar ck'}\ \delta_{\lambda\lambda'}\ \delta(\vec{k}-\vec{k}')$$

$$+\frac{1}{z-E_a-\delta_a-\hbar ck'}\ \frac{1}{z-E_a-\delta_a-\hbar ck}\ \Bigg[\widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(E_a+\hbar ck)$$

$$+\frac{<a\vec{k}'\lambda'|\mathcal{H}_I|b0><b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda>}{z-E_b-\delta_b+i\,(\gamma_b/2)}\Bigg]$$

$G_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)$ se présente ainsi comme la somme de trois termes. Au remplacement près de E_a par $E_a+\delta_a$, de Δ_b par δ_b et de Γ_b par γ_b, les 1er et 3e termes sont identiques à ceux de l'expression (30) du § B. Le deuxième terme, $\dfrac{1}{z-E_a-\delta_a-\hbar ck'}\ \dfrac{1}{z-E_a-\delta_a-\hbar ck}\ \widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(E_a+\hbar ck)$, du deuxième ordre en $\mathcal{H}_I$, est nouveau.

b) Calcul de $<a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda>$ et de la matrice S

Comme nous l'avons fait au § B, nous pouvons calculer $<a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda> = <a\vec{k}'\lambda'|U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2})|a\vec{k}\lambda>$ à partir de l'expression (97) de $G_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(z)$. On trouve alors, en négligeant le résidu au pôle $z = E_b+\delta_b-i\,\dfrac{\gamma_b}{2}$, qui décroît exponentiellement avec le temps, une expression analogue à l'expression (32-b) :

.../...

$$(98)\quad \langle a\vec{k}'\lambda'|U(t)|a\vec{k}\lambda\rangle = \exp -\frac{i}{\hbar}\left[E_a+\delta_a+\hbar c\left(\frac{k+k'}{2}\right)t\right]\left\{\delta(\vec{k}-\vec{k}')\,\delta_{\lambda\lambda'}\right.$$

$$+\frac{\langle a\vec{k}'\lambda'|\mathcal{H}_I|b0\rangle\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle}{\hbar c(k-k')}\left[\frac{e^{-i\hbar c\left(\frac{k-k'}{2\hbar}\right)t}}{\hbar ck+E_a+\delta_a-E_b-\delta_b+i\frac{\gamma_b}{2}}-\frac{e^{i\hbar c\left(\frac{k-k'}{2\hbar}\right)t}}{\hbar ck'+E_a+\delta_a-E_b-\delta_b+i\frac{\gamma_b}{2}}\right]$$

$$\left.+\frac{R''_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(E_a+\hbar ck)}{\hbar c\,(k-k')}\left[\exp -i\hbar c\left(\frac{k-k'}{2\hbar}\right)t-\exp i\hbar c\left(\frac{k-k'}{2\hbar}\right)t\right]\right\}$$

L'accolade comprend trois facteurs. Les deux premiers sont, aux changements déjà signalés près, rigoureusement analogues à ceux de l'expression (32-b); le troisième est nouveau.

Afin de calculer la matrice S, il faudrait maintenant passer en représentation d'interaction par rapport à H_o et calculer

$$\lim_{t\to\infty}\ \langle a\vec{k}'\lambda'|\widetilde{U}\left(\frac{t}{2},-\frac{t}{2}\right)|a\vec{k}\lambda\rangle .$$

Nous avons vu, (p. 257) que le passage en représentation d'interaction revient à multiplier l'élément de matrice (98) par l'exponentielle

$$\exp\frac{i}{\hbar}\left[E_a+\hbar c\left(\frac{k+k'}{2}\right)\right]t .$$

Nous avons donc

$$(99)\quad \langle a\vec{k}'\lambda'|\widetilde{U}\left(\frac{t}{2},-\frac{t}{2}\right)|a\vec{k}\lambda\rangle = \exp -\frac{i}{\hbar}\delta_a\,t\ \left\{\qquad\right\}$$

l'expression entre accolades étant la même que celle de la relation (98). Il est facile de voir, comme nous l'avons fait p. 259 , que l'expression entre accolades tend, au sens des distributions, lorsque $t\to\infty$, vers

$$(100)\quad S'_{k'\lambda',k\lambda} = \delta_{\lambda\lambda'}\,\delta(\vec{k}-\vec{k}') - 2i\pi\delta\left[\hbar ck-\hbar ck'\right]\times$$

$$\times\left[\frac{\langle a\vec{k}'\lambda'|\mathcal{H}_I|b0\rangle\langle b0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\lambda\rangle}{\hbar ck-(E_b+\delta_b-E_a-\delta_a)+i\,(\gamma_b/2)}+\widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(E_a+\hbar ck)\right]$$

.../...

Mais, en raison du facteur oscillant $\exp -\frac{i}{\hbar}\delta_a t$ de l'expression (99), nous voyons que $< a\vec{k}'\lambda' | \widetilde{U}(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) | a\vec{k}\lambda >$ n'admet pas de limite au sens des distributions lorsque $t \to \infty$. Ceci semble en contradiction avec les résultats de la théorie formelle des collisions. En fait, la contradiction n'est qu'apparente. En effet, nous avons pris comme hypothèse de départ dans l'étude de la théorie des collisions le fait que l'interaction entre les deux systèmes décroît suffisamment vite à l'infini, ce qui correspond à l'hypothèse physique qu'à un instant suffisamment éloigné dans le passé ou dans le futur, les deux systèmes n'interagissent pas et que les états et les énergies non perturbés sont bien adaptés à l'étude du problème physique et sont, par suite de "bons états" et de "bonnes énergies".

Dans le cas où l'un des deux systèmes est un champ, cette hypothèse n'est manifestement pas vérifiée. Nous savons que même si le photon diffusé est loin de l'atome, l'atome interagit toujours avec les "fluctuations du vide" et que son énergie se trouve déplacée d'une quantité δ_a qui constitue le "Lamb-shift" de l'état fondamental.

Les "bons états" et les "bonnes énergies" du problème physique de diffusion envisagé ne sont donc pas les états propres et les énergies propres de l'Hamiltonien non perturbé $\mathcal{H}_o$, mais ces états propres et ces énergies propres corrigés par l'effet des "fluctuations du vide". A l'ordre le plus bas, la correction intervient sur les énergies, mais ne modifie pas les états propres, si bien que l'on peut prendre pour état représentant le système physique, longtemps avant ou après la collision, les états $| a\vec{k}\lambda >$, d'énergie $E_a + \hbar ck + \delta_a$ et $| a\vec{k}'\lambda' >$ d'énergie $E_a + \hbar ck' + \delta_a$.

La "représentation" d'interaction qu'il faut choisir ne doit donc pas être prise par rapport à l'Hamiltonien non perturbé H_o, mais par rapport à l'Hamiltonien non perturbé H_o corrigé par le Lamb-shift de l'état

.../...

fondamental. Nous la distinguerons de la précédente par la notation $\approx$.
On a alors :

(101) $$< a\vec{k}'\lambda' | \approx U(\tfrac{t}{2}, -\tfrac{t}{2}) | a\vec{k}\lambda > = \exp \tfrac{i}{\hbar} \delta_a t < a\vec{k}'\lambda' | \tilde{U}(\tfrac{t}{2}, -\tfrac{t}{2}) | a\vec{k}\lambda >$$

$$= \left\{ \qquad \right\}$$

$< a\vec{k}'\lambda' | \approx U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) | a\vec{k}\lambda >$ admet donc pour limite lorsque $t \to \infty$

$S'_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$ donné par la formule (100).

$S'_{\vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$ représente l'élément de la matrice S pour le problème de diffusion des photons par l'atome. Il permet d'effectuer le calcul de la matrice de réaction et de la section efficace des diffusions.

Nous allons maintenant en faire une étude plus détaillée.

c) Etude de la matrice S

Les deux premiers termes de l'expression (100) qui s'écrivent

$$S'_{1\ \vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda} = \delta_{\lambda\lambda'}\, \delta(\vec{k}-\vec{k}') - 2i\pi\delta \left[\hbar ck - \hbar ck'\right] \frac{< a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 > < b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda >}{\hbar ck - (E_b + \delta_b - E_a - \delta_a) + i(\gamma_b/2)}$$

sont en exacte analogie avec l'expression (35) de la page 259 relative au modèle simple. Le deuxième terme résonne au voisinage de $\hbar ck = E_b - E_a$.

Nous verrons plus loin que le troisième terme, nouveau par rapport à la formule (35), est très petit au voisinage de cette fréquence. Les principales propriétés de la diffusion résonnante au voisinage de $ck = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ découlent donc des propriétés de $S'_{1\ \vec{k}'\lambda', \vec{k}\lambda}$.

.../...

Nous voyons donc que la section efficace de diffusion subit une résonance lorsque l'énergie du photon incident est égale à la différence des énergies de l'état excité corrigé par le déplacement radiatif total δ_b et de l'état fondamental corrigé par le Lamb-shift (rappelons que dans le modèle simple du § B, seul intervenait le déplacement radiatif Δ_b du niveau b sous l'effet du couplage avec l'état fondamental).

La résonance est lorentzienne et sa largeur est égale à la largeur naturelle totale du niveau γ_b (et non pas seulement à la largeur Δ_b due au processus d'émission vers l'état fondamental).

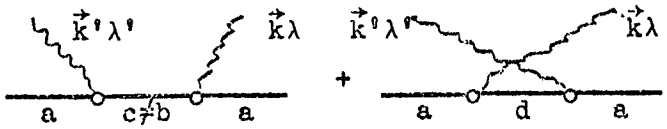
Le diagramme d'impulsion et de polarisation du rayonnement diffusé, fourni par le produit des éléments de matrice d'interaction $< a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | b0 > < b0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda >$ est le même que dans le cas du modèle simple du § B.

Etudions maintenant la correction apportée par le troisième terme de l'expression (100) :

$$S'_2{}_{\vec{k}\lambda,\vec{k}'\lambda'} = -2i\pi\delta\left[\hbar ck - \hbar ck'\right] \widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(E_a + \hbar ck)$$

D'après la définition que nous avons donnée de R", nous avons

(102)
$$\widetilde{R''}_{a\vec{k}'\lambda',a\vec{k}\lambda}(E_a+\hbar ck) =$$



$$= \sum_{c\neq b} \frac{< a\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | c0 > < c0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda >}{E_a - E_c + \hbar ck}$$

$$+ \sum_{d} \frac{< a0 | \mathcal{H}_I | d\vec{k}\lambda > < d\vec{k}'\lambda' | \mathcal{H}_I | a0 >}{E_a - E_d - \hbar ck'}$$

.../...

Le premier terme de l'expression (102) (cela est très clair sur la représentation diagrammatique) correspond à la diffusion de l'état $| a\vec{k}\lambda >$ à l'état $| a\vec{k}'\lambda' >$ par l'intermédiaire d'un état c différent de b. C'est au voisinage de $\hbar\omega_k = E_a - E_b$ un petit terme correctif qui représente les ailes des résonances de la section efficace de diffusion associées aux états instables c différents de b. *

Le deuxième terme de l'expression (102) (voir sa représentation diagrammatique) correspond au processus physique dans lequel l'atome émet le second photon $\vec{k}'\lambda'$ avant d'avoir absorbé le premier. L'énergie n'est manifestement pas conservée dans l'état intermédiaire et un tel terme sera nécessairement très petit. C'est ce que montre son expression explicite dans laquelle on voit que le dénominateur $E_a - E_d - \hbar\omega_{k'}$ ne peut jamais être nul. Ce terme que l'on pourrait considérer comme représentant l'aile d'une résonance correspondant à une fréquence négative du photon incident est ce qu'on appelle le terme "antirésonnant" de la formule de dispersion.

En résumé, l'étude de l'interaction électromagnétique que nous venons de faire au second ordre nous a permis de corriger et de préciser les résultats du modèle simple au premier ordre étudié au § B.

Nous avons vu qu'en ce qui concerne les intensités et les diagrammes de rayonnement, l'étude au second ordre confirme les résultats du premier ordre.

.../...

---

* Il est évident que l'espace $\mathcal{E}_0$ dans lequel nous avons circonscrit notre problème est adapté à l'étude des résonances $a \to b$ et que dans un traitement de perturbation les autres résonances $a \to c \neq b$ ne peuvent intervenir que comme des corrections. Si on voulait étudier la résonance $a \to c \neq b$, il faudrait adapter le problème au sous-espace $\mathcal{E}'_0$ sous-tendu par les vecteurs $| a\vec{k}\lambda >$ et $| c0 >$.

En ce qui concerne les déplacements radiatifs, nous avons pu introduire le Lamb-shift de l'état fondamental et nous avons montré que le déplacement des états excités est dû non seulement au couplage avec l'état fondamental, mais au couplage avec tous les autres états.

En ce qui concerne la durée de vie, nous avons vu que la largeur naturelle d'un état instable est due non seulement à l'émission spontanée vers l'état fondamental, mais à l'émission spontanée vers tous les états d'énergie plus basse.

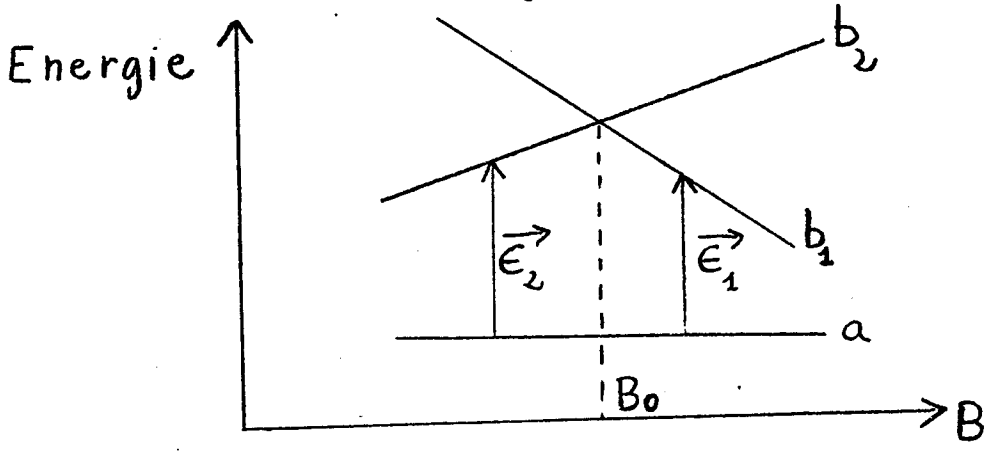
Nous avons enfin montré comment on peut, sur une résonance de diffusion, tenir compte des corrections apportées par les ailes des autres résonances et les termes antirésonnants.

D. Application : Diffusion résonnante au voisinage d'un croisement de niveaux : Effet Hanle; effet Franken.

Une application intéressante de la théorie précédente est l'étude de la diffusion résonnante au voisinage d'un croisement de deux niveaux d'énergie atomiques.

1°) Description de l'expérience :

Considérons un atome dont les niveaux d'énergie sont fonction linéaire d'un paramètre, par exemple du champ magnétique $\vec{B}$. Appelons a l'état fondamental que nous supposons diamagnétique et b_1 et b_2 deux niveaux qui se croisent pour une valeur B_o de B (voir figure).



.../...

Soient $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_2$ deux polarisations orthogonales qui permettent d'exciter sélectivement les raies b_1-a et b_2-a : en d'autres termes, l'interaction électromagnétique $\mathcal{H}_I$ n'a pas d'élément de matrice entre $|\, b_1 0 >$ et $|\, a; \vec{k}\, \vec{\epsilon}_2 >$ et entre $|\, b_2 0 >$ et $|\, a; \vec{k}\, \vec{\epsilon}_1 >$

$$(103) \qquad <b_1 0|\mathcal{H}_I|a; \vec{k}\, \vec{\epsilon}_2 > = < b_2 0|\mathcal{H}_I|a; \vec{k}\, \vec{\epsilon}_1 > = 0$$

Par exemple si b_1 et b_2 sont des états propres de la composante le long de B du moment cinétique de valeurs propres respectives +1 et -1, $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_2$ ne sont autres que les polarisations σ_+ et σ_- le long de B.

Si maintenant la polarisation du photon n'est ni $\vec{\epsilon}_1$ ni $\vec{\epsilon}_2$, mais une superposition linéaire $\vec{\epsilon}$ de $\vec{\epsilon}_1$ et de $\vec{\epsilon}_2$:

$$\vec{\epsilon} = \alpha_1 \vec{\epsilon}_1 + \alpha_2 \vec{\epsilon}_2$$

on dit que l'on a une polarisation cohérente : les éléments de matrice de $\mathcal{H}_I$ entre $|\, a; \vec{k}\, \vec{\epsilon} >$ et $|\, b_1; 0 >$ d'une part, entre $|\, a; \vec{k}\, \vec{\epsilon} >$ et $|\, b_2; 0 >$ d'autre part, sont tous les deux différents de zéro : il est possible à l'aide de la polarisation $\vec{\epsilon}$ d'exciter simultanément les deux niveaux b_1 et b_2 qui se croisent.

Supposons maintenant que l'on irradie cet atome avec un faisceau lumineux de polarisation cohérente $\vec{\epsilon}$, de répartition spectrale u(k) (la largeur de u(k), Δk, est supposée grande devant les largeurs naturelles des niveaux b_1 et b_2). Etudions pour un champ B voisin de B_o la lumière diffusée dans une certaine direction, avec une polarisation cohérente $\vec{\epsilon}'$

$$\vec{\epsilon}' = \alpha'_1 \vec{\epsilon}_1 + \alpha'_2 \vec{\epsilon}_2$$

.../...

On constate que l'intensité de cette diffusion passe, lorsqu'on balaie le champ B, par une résonance centrée en B_o, dont la largeur dépend de la somme des largeurs naturelles des niveaux b_1 et b_2 qui se croisent.

L'intensité(ainsi que la forme) de la résonance dépend naturellement de la position de la fréquence moyenne de la raie excitatrice u(k) par rapport à la fréquence de la transition atomique a - b_1, b_2, mais elle dépend aussi des direction et polarisation de la lumière incidente (directions et polarisation d'excitation) et des directions et polarisation de la lumière diffusée (directions et polarisation de détection).

On peut observer le phénomène précédent soit dans le cas où les deux niveaux b_1 et b_2 sont deux sous-niveaux Zeeman d'un même niveau atomique excité qui se coupent en champ B_o nul (on l'appelle alors l'effet Hanle), soit dans le cas où les deux niveaux b_1 et b_2 sont deux sous-niveaux appartenant à des niveaux atomiques différents qui peuvent se couper dans un champ différent de zéro (effet Franken).

Les résonances que nous venons de décrire ont des applications très importantes. La mesure de leur position permet de déterminer les valeurs des champs correspondant à des croisements de niveaux d'énergie et d'en déduire par suite les valeurs de structures fines, hyperfines... La mesure de leur largeur fournit très simplement la largeur naturelle d'un niveau excité.

Afin d'en donner une interprétation théorique, nous allons tout d'abord calculer la section efficace pour un photon monochromatique de polarisation cohérente (§ 2°), puis nous calculerons le signal détecté physiquement en pondérant la section efficace par le profil de la raie excitatrice u(k) (§ 3°).

.../...

2°) Calcul de la section efficace de diffusion (dans le cas d'une excitation monochromatique) :

Nous allons commencer par calculer l'amplitude de diffusion pour des photons monochromatiques $\vec{k}\,\vec{\epsilon}$ et $\vec{k}'\,\vec{\epsilon}'$, $S_{\vec{k}',\vec{\epsilon}',\vec{k}\,\vec{\epsilon}}$

Nous devons envisager ici deux états atomiques excités. La situation est cependant identique à celle que nous avons étudiée aux § B et C à condition de remplacer le sous-espace $\mathcal{E}_0$ par le sous-espace $\mathcal{E}$ sous-tendu par les vecteurs $|\, b_m 0 \,\rangle$ et $|\, a\,\vec{k}\,\vec{\epsilon}\,\rangle$ (m pouvant prendre les valeurs 1 et 2). Nous nous placerons dans l'hypothèse simplificatrice où les seuls éléments de matrice de $\mathcal{H}_I$ non nuls sont les éléments $\langle b_m 0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\lambda \rangle$. Toutes les relations démontrées au § B se transposent alors à condition de remplacer partout le projecteur $|\, b0 \,\rangle\langle\, b0 \,|$ par le projecteur $\sum_m |\, b_m 0 \,\rangle\langle\, b_m 0 \,| = |\, b_1 0 \,\rangle\langle\, b_1 0 \,| + |\, b_2 0 \,\rangle\langle\, b_2 0 \,|$.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse du modèle simple du § B parce qu'il est plus facile à traiter et contient tous les résultats essentiels. La seule modification notable qu'apporte le traitement complet est qu'il faut remplacer partout E_a par $E_a + \delta_a$, les déplacements radiatifs Δ_{b_m} par les déplacements complets δ_{b_m} et les largeurs naturelles Γ_{b_m} par les largeurs naturelles totales γ_{b_m}. Il suffira d'effectuer formellement ce remplacement dans tous les calculs.

En généralisant la formule (35), page 259, on obtient :

$$(104)\quad S_{\vec{k}',\vec{\epsilon}';\vec{k}\,\vec{\epsilon}} = \delta(\vec{k}-\vec{k}')\,\delta_{\vec{\epsilon},\vec{\epsilon}'} - 2i\pi\delta(\hbar ck - \hbar ck') \times \sum_m \frac{\langle a\vec{k}'\,\vec{\epsilon}' | \mathcal{H}_I | b_m 0\rangle\langle b_m 0 | \mathcal{H}_I | a\vec{k}\,\vec{\epsilon}\rangle}{\hbar ck + E_a - E_{b_m} - \Delta_{b_m} + i\,(\Gamma_{b_m}/2)}$$

.../...

D'où l'élément de matrice de réaction :

$$(105\text{-a}) \qquad \langle a\vec{k}'\,\vec{\epsilon}'|\,\mathcal{R}(E_a+\hbar ck)\,|a\vec{k}\,\vec{\epsilon}\rangle = A_1 + A_2$$

avec

$$(105\text{-b}) \qquad A_m = \frac{\langle a\vec{k}'\,\vec{\epsilon}'|\,\mathcal{H}_I\,|b_m 0\rangle\,\langle b_m 0|\,\mathcal{H}_I\,|a\vec{k}\,\vec{\epsilon}\rangle}{\hbar ck + E_a - E_{b_m} - \Delta_{b_m} + i\,(\Gamma_{b_m}/2)}$$

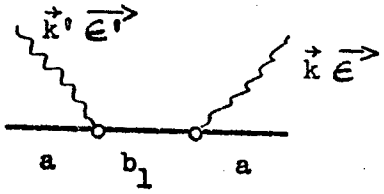
La section efficace est , d'après (41), égale à

$$\frac{(2\pi)^4 k^2}{\hbar^2 c^2}\;|\langle a\vec{k}'\,\vec{\epsilon}'|\,\mathcal{R}(E_a+\hbar ck)\,|a\vec{k}\vec{\epsilon}\rangle|^2$$

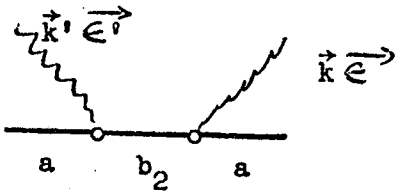
Elle est donc proportionnelle à $|\,A_1 + A_2|^2$. De façon précise :

$$(106) \qquad \sigma(\Omega_{k'}) = \frac{(2\pi)^4 k^2}{\hbar^2 c^2}\,(|A_1|^2 + |A_2|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,A_1 A_2^{*})$$

La formule (106) peut s'interpréter physiquement de façon très simple : deux chemins, représentés par les diagrammes ci-dessous sont possibles pour le processus de diffusion (et ces deux chemins <u>seulement</u> dans l'hypothèse du modèle simple choisie).



"chemin" 1



"chemin" 2

Le "chemin" 1 représente une absorption du photon $\vec{k}\,\vec{\epsilon}$ avec passage de l'atome dans l'état excité b_1, puis une émission du photon $\vec{k}'\,\vec{\epsilon}'$. Le"chemin" 2 représente un processus analogue, mais avec passage de l'atome dans l'état excité b_2.

.../...

A chaque "chemin" est associée une amplitude de probabilité (A_1 pour le "chemin" 1, A_2 pour le "chemin" 2). L'amplitude de probabilité associée au processus global est la somme A_1+A_2. La probabilité du processus global est le carré du module de cette somme. En plus des termes "carrés", il apparaît un terme "rectangle", $2\,\mathcal{R}e\ A_1A_2^*$, qui décrit l'interférence entre les deux chemins possibles. C'est ce terme interférence qui va être responsable de la variation de la section efficace au voisinage du point de croisement.

Remarque importante : A_1 et A_2 ne sont tous les deux différents de zéro simultanément que parce que $\vec{\epsilon}$ et $\vec{\epsilon}'$ sont tous les deux des superpositions linéaires de $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_2$ (voir relation 105-b).

Si $\vec{\epsilon}$ et $\vec{\epsilon}'$ n'étaient pas tous les deux des polarisations cohérentes, un seul des chemins 1 et 2 resterait "ouvert" et le phénomène d'interférence disparaîtrait.

3°) Calcul du signal détecté :

Nous avons calculé la section efficace de diffusion pour un photon monochromatique de vecteur d'onde $\vec{k}$.

En fait, la source n'est pas monochromatique : elle émet des photons dont la répartition en fréquence est donnée par la fonction u(k) de largeur Δk, grande devant $\Gamma_{b_m}/\hbar c$, autour d'une valeur $\underline{k}$ *.

.../...

* Ne pas confondre ce modèle dans lequel la source émet des photons incohérents entre eux avec une répartition en intensité u(k) et le modèle choisi pour traiter la préparation de l'état instable au § B-6°) dans lequel l'atome interagissait au cours d'un processus élémentaire avec un photon constitué par une superposition cohérente, pondérée par la fonction $f(\vec{k})$, de photons monochromatiques. Alors qu'il fallait pondérer par f(k) les amplitudes de probabilité (cf formule 42), nous devons ici pondérer la section efficace, donc la probabilité de diffusion par u(k).

Le photomultiplicateur ne discernant pas l'énergie, l'intensité diffusée dans la direction $\Omega_{k'}$ s'écrit, en considérant que k^2 varie peu le long du profil de la raie excitatrice, ce qui permet de sortir $\underline{k}^2$ de l'intégration :

$$(107)\quad I(\Omega_{k'}) = \frac{(2\pi)^4}{\hbar^2 c^2}\,\underline{k}^2 \int u(k)\,|A_1(k) + A_2(k)|^2\,dk$$

$$= \frac{(2\pi)^4}{\hbar^2 c^2}\,\underline{k}^2 \left[\int u(k)|A_1(k)|^2\,dk + \int u(k)|A_2(k)|^2\,dk + 2\mathcal{R}e \int u(k)\,A_1(k)\,A_2^{*}(k)\,dk\right]$$

Nous pouvons écrire

$$(108)\quad A_m(k) = \frac{B_m}{\hbar c(k-k_m) + i\,(\Gamma_{b_m}/2)}$$

avec

$$(109\text{-a})\quad \hbar c\,k_m = E_{b_m} + \Delta_{b_m} - E_a$$

$$(109\text{-b})\quad B_m = \langle a\vec{k}'\,\vec{\epsilon}'|\mathcal{H}_I|b_m 0\rangle \langle b_m 0|\mathcal{H}_I|a\vec{k}\,\vec{\epsilon}\rangle .$$

alors que $\dfrac{1}{\hbar c(k-k_m) + i\,(\Gamma_{b_m}/2)}$ varie rapidement avec k au voisinage de $k = k_m$, B_m ne dépend pratiquement pas de k et peut être sorti de l'intégration.

Calculons successivement les différents termes de l'expression (107). Nous pouvons écrire :

$$\int u(k)|A_1(k)|^2 = |B_1|^2 \int \frac{u(k)\,dk}{\hbar^2 c^2 (k-k_1)^2 + (\Gamma^2_{b_1}/4)}$$

La fonction $\dfrac{1}{\hbar^2 c^2 (k-k_1)^2 + (\Gamma^2_{b_1}/4)}$, de largeur Γ_b très faible devant Δk, se comporte dans l'intégration comme $\dfrac{2\pi}{\hbar c \Gamma_{b_1}}\,\delta(k-k_1)$ et on a finalement :

.../...

(110-a) $$\int u(k)|A_1(k)|^2\,dk \simeq \frac{2\pi}{\hbar c \Gamma_{b_1}}\ |B_1|^2\ u(k_1)$$

et de même

(110-b) $$\int u(k)|A_2(k)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar c \Gamma_{b_2}}\ |B_2|^2\ u(k_2)$$

Comme $\hbar c\,\Delta k$ est grand devant Γ_{b_m}, les expressions (110-a) et (110-b) varient peu avec k_1 et k_2 lorsqu'on varie k_1 ou k_2 autour du point de croisement des niveaux b_1 et b_2 d'une quantité de l'ordre de quelques $\hbar c \Gamma_{b_m}$.

Nous nous placerons dans la suite dans ces conditions et nous poserons, en appelant k_o la valeur commune de k_1 et de k_2 au croisement de niveaux :

(111-a) $$\int u(k)|A_1(k)|^2\,dk = \frac{2\pi}{\hbar c \Gamma_{b_1}}\ |B_1|^2\ u(k_o)$$

(111-b) $$\int u(k)|A_2(k)|^2\,dk = \frac{2\pi}{\hbar c \Gamma_{b_2}}\ |B_2|^2\ u(k_o)$$

Nous voyons que les deux termes carrés sont sensiblement constants au voisinage du croisement de niveaux. Il ne nous reste plus qu'à étudier le terme rectangle :

On peut écrire

(112) $$A_1(k)\,A_2^*(k) = \frac{B_1\,B_2^*}{\left[\hbar c(k-k_1) + i(\Gamma_{b_1}/2)\right]\left[\hbar c(k-k_2) - i(\Gamma_{b_2}/2)\right]}$$

$$= \frac{B_1\,B_2^*}{\hbar c(k_1-k_2) - \frac{i}{2}(\Gamma_{b_1}+\Gamma_{b_2})}\left[\frac{1}{\hbar c(k-k_1)+i(\Gamma_{b_1}/2)} - \frac{1}{\hbar c(k-k_2)-i(\Gamma_{b_2}/2)}\right]$$

et compte tenu de (112) :

(113) $$\int u(k)A_1(k)A_2^*(k)dk = \frac{B_1\,B_2^*}{\hbar c(k_1-k_2) - \frac{i}{2}(\Gamma_{b_1}+\Gamma_{b_2})}\left[\int \frac{u(k)\,dk}{\hbar c(k-k_1)+i\frac{\Gamma_{b_1}}{2}} - \int \frac{u(k)\,dk}{\hbar c(k-k_2)-i\frac{\Gamma_{b_2}}{2}}\right]$$

.../...

Γ_b étant petit devant $\hbar c\,\Delta k$, largeur de u(k), la fonction $\dfrac{1}{\hbar c(k-k_1)+i\frac{\Gamma_{b1}}{2}}$ se comporte comme $\frac{1}{\hbar c}\left[\mathcal{P}\left(\frac{1}{k-k_1}\right) - i\pi\delta\,(k-k_1)\right]$ vis à vis de l'intégration dans la formule (113). On a donc :

$$(114\text{-a}) \qquad \int \frac{u(k)\,dk}{\hbar c(k-k_1)+i\frac{\Gamma_{b1}}{2}} = \frac{1}{\hbar c}\left[<\mathcal{P}\frac{1}{k-k_1},\ u(k) > -i\pi\ u\,(k_1)\right]$$

On a de même

$$(114\text{-b}) \qquad \int \frac{u(k)\,dk}{\hbar c(k-k_1)-i\frac{\Gamma_{b2}}{2}} = \frac{1}{\hbar c}\left[<\mathcal{P}\frac{1}{k-k_2},\ u(k) > + i\pi\ u(k_1)\right]$$

Les deux parties principales qui interviennent dans les expressions (114-a) et (114-b) sont pratiquement égales si $k_1-k_2 \ll \Delta k$, hypothèse que nous avons admise en supposant que k_1 et k_2 ne varient que de quelques $\hbar c\,\Gamma_{b_m}$ autour du point de croisement. Les deux parties principales s'annulent donc dans l'expression (113) et on obtient en posant $u(k_1) = u(k_2) = u(k_o)$:

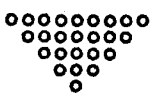
$$(115) \qquad \int u(k)A_1(k)A_2^*(k)\,dk = \frac{2\pi\ B_1B_2^*}{\hbar c}\,u(k_o)\,\frac{1}{\frac{\Gamma_{b1}+\Gamma_{b2}}{2}+i\hbar c(k_1-k_2)}$$

et finalement, compte tenu de (107), (111-a), (111-b) et (115), on a :

$$(116) \qquad I(\Omega_{k'}) = \frac{(2\pi)^5}{\hbar^3c^3}\,\underline{k}^2u(k_o)\left[\frac{|B_1|^2}{\Gamma_{b_1}} + \frac{|B_2|^2}{\Gamma_{b_2}} + 2\,\mathcal{R}e\left\{B_1B_2^*\ \frac{1}{\frac{\Gamma_{b1}+\Gamma_{b2}}{2}+i\hbar c(k_1-k_2)}\right\}\right]$$

.../...

Nous voyons sur la formule (116), que l'intensité diffusée dans une direction donnée est résonnante au point de croisement $k_1 = k_2$, la résonance apparaissant uniquement sur le terme d'interférence entre les deux chemins de diffusion possible. Le signal de résonance disparaît lorsque $\hbar c(k_1-k_2) >> \Gamma_{b_1} + \Gamma_{b_2}$, somme des largeurs naturelles des deux niveaux qui se croisent (ce qui justifie l'approximation que nous avons faite pour étudier le phénomène en posant $k_1 = k_2 = k_o$ dans $u(k)$).

L'intensité de la résonance dépend de la fréquence d'excitation moyenne $\underline{k}$ et elle est d'autant plus grande que k_o est plus proche de $\underline{k}$, valeur pour laquelle $u(k)$ est maximum. Elle dépend également des polarisations et des directions d'excitation et de détection par l'intermédiaire de $B_1 B_2^*$. Enfin, la forme de la raie de résonance, donnée par l'étude de

$$\mathcal{R}e \left\{ B_1 B_2^* \frac{1}{\frac{\Gamma_{b_1}+\Gamma_{b_2}}{2} + i\hbar c(k_1-k_2)} \right\},$$ est un mélange de courbes d'absorption et de dispersion, la proportion des deux formes dépendant encore de $B_1 B_2^*$ donc des polarisations et des directions d'excitation et de détection.