

# PHYSIQUE ATOMIQUE ET DU SOLIDE

## CHAPITRE II

### INTERACTION MATIERE - RAYONNEMENT

plus, en général, état propre de l'hamiltonien perturbé.  
On veut calculer la probabilité  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  de trouver à l'instant  $\tau$ , le système dans un autre état propre  $|\varphi_p\rangle$  de  $H_0$ . En d'autres termes, il s'agit d'étudier les transitions qui peuvent être induites par la perturbation  $V(t)$  entre les états stationnaires du système non perturbé.

Entre les instants 0 et  $\tau$  le système évolue conformément à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

sait.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle$$

La solution  $|\psi(t)\rangle$  de cette équation différentielle du premier ordre, correspondant à la condition initiale

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_m\rangle$$

est unique. La probabilité cherchée  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  s'écrit :

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = |\langle \varphi_p | \psi(\tau) \rangle|^2$$

Tout le problème consiste donc à trouver la solution  $|\psi(t)\rangle$  de l'équation de Schrödinger.

Un tel problème n'est pas en général soluble rigoureusement ; c'est pourquoi on a alors recours à des méthodes d'approximation.

## 2) Résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Probabilités de transition.

### a) Equation de Schrödinger en représentation $\{|\varphi_m\rangle\}$

La probabilité  $P_{m \rightarrow p}(T)$  fait intervenir explicitement les états propres  $|\varphi_m\rangle$  et  $|\varphi_p\rangle$  de  $H_0$ ; il est donc tout à fait indiqué de choisir la représentation  $\{|\varphi_m\rangle\}$

Soient  $c_m(t)$  les composantes du ket  $|\psi(t)\rangle$  dans la base  $\{|\varphi_m\rangle\}$  :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) |\varphi_m\rangle$$

avec :

$$c_m(t) = \langle \varphi_m | \psi(t) \rangle$$

et  $V_{mk}(t)$  les éléments de matrice de l'opérateur  $V(t)$  dans la même base :

$$\langle \varphi_m | V(t) | \varphi_k \rangle = V_{mk}(t)$$

On rappelle que  $H_0$  est représenté dans la base  $\{|\varphi_m\rangle\}$  par une matrice diagonale :

$$\langle \varphi_m | H_0 | \varphi_k \rangle = E_m \delta_{m,k}$$

Projetons les deux membres de l'équation de Schrödinger sur  $|\varphi_m\rangle$ ; pour cela, insérons la relation de fermeture :

$$\sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| = 1$$

Nous aurons :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_m | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_m | H_0 | \psi(t) \rangle + \langle \varphi_m | V(t) | \psi(t) \rangle$$

c'est à dire :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_m | \psi(t) \rangle = \sum_k \langle \varphi_m | H_0 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \psi(t) \rangle + \sum_k \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \psi(t) \rangle$$

donc :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) = \sum_k E_m \cdot J_{m,k} \cdot c_k(t) + \sum_k V_{mk}(t) \cdot c_k(t)$$

soit :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) = c_m(t) \cdot E_m + \sum_k c_k(t) V_{mk}(t)$$

L'ensemble de ces équations, écrites pour les diverses valeurs de  $m$ , constitue un système d'équations différentielles linéaires couplées, du premier ordre en  $t$ , permettant en principe de calculer les composantes  $c_m(t)$  de  $|\psi(t)\rangle$ . Le couplage entre ces équations provient uniquement de l'existence de la perturbation  $V(t)$  qui, par ses éléments de matrice non diagonaux  $V_{mk}(t)$ , relie l'évolution de  $c_m(t)$  à celle de tous les autres coefficients  $c_k(t)$ .

Lorsque  $V(t)$  est nulle les équations précédentes ne sont plus couplées, et leur solution est très simple. Elle s'écrit :

$$c_m^{\circ}(t) = a_m \cdot e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}}$$

où  $a_m$  est une constante dépendant des conditions ini-

tiales.

Si maintenant  $V(t)$  n'est pas nulle, tout en restant petite devant  $H_0$ , on s'attend à ce que la solution  $c_m(t)$  des équations précédentes soit assez voisine de la solution  $c_m^0(t)$ . En d'autres termes, si l'on effectue le changement de fonctions:

$$c_m(t) = a_m(t) \cdot e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}}$$

on peut prévoir que les  $a_m(t)$  seront des fonctions lentement variables du temps.

Nous pouvons écrire pour le ket  $|\Psi(t)\rangle$ :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t) \cdot e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}} |\varphi_m\rangle$$

Avant l'interaction (pour  $t \leq 0$ ), le système est dans un état propre du hamiltonien  $H_0$ ; on a la condition initiale:

$$|\Psi(t \leq 0)\rangle = |\varphi_m\rangle$$

où l'indice  $m$  correspond à l'état initial.

Nous aurons:

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, 0) |\Psi(0)\rangle$$

où  $U(t, 0)$  est l'opérateur d'évolution défini par:

$$U(t, 0) = e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}}$$

donc on pourra écrire:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle$$

Nous en déduisons donc, que pour  $t \leq 0$ , nous aurons

$$a_m(t) = J_{m,m}$$

Nous écrirons pour  $t \leq 0$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m J_{m,m} \cdot e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle$$

Après l'interaction (pour  $t \gg \tau$ ), nous aurons:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, \tau) \cdot |\psi(\tau)\rangle$$

où  $U(t, \tau)$  est l'opérateur d'évolution défini par:

$$U(t, \tau) = e^{-i \frac{H_0}{\hbar} (t - \tau)}$$

donc on pourra écrire:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i \frac{E_m}{\hbar} (t - \tau)} |\psi(\tau)\rangle$$

or nous avons:

$$|\psi(\tau)\rangle = \sum_m a_m(\tau) \cdot e^{-i \frac{E_m}{\hbar} \tau} |\varphi_m\rangle$$

d'où:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m a_m(\tau) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle$$

Les coefficients  $a_m(\tau)$  sont des constantes dépendant des conditions initiales.

$|\psi(t)\rangle$  est une superposition linéaire d'états libres.

Nous voulons calculer la probabilité, pour que

dans l'intervalle de temps  $[0, \tau]$ , le système ait effectué la transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_m\rangle$ .

Nous écrivons cette probabilité :

$$P_{m \rightarrow m}(t) = |a_m(t)|^2$$

Pendant l'interaction ( pour  $t \in [0, \tau]$  ), nous avons l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

avec :

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

et :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle$$

Nous avons donc :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left( \sum_m a_m(t) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle \right) = (H_0 + V(t)) \left( \sum_m a_m(t) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle \right)$$

c'est à dire :

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_m a_m(t) \cdot \left( -i \frac{E_m}{\hbar} \right) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle + i\hbar \sum_m \frac{d a_m(t)}{dt} \cdot e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle \\ = H_0 \left( \sum_m a_m(t) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle \right) + V(t) \left( \sum_m a_m(t) e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} |\varphi_m\rangle \right) \end{aligned}$$

On multiplie les deux membres de cette équation par le bras  $\langle \varphi_l |$  ; nous avons alors en posant :

$$\dot{a}_m(t) = \frac{d}{dt} a_m(t)$$

La relation :

$$\sum_n a_n(t) \cdot E_n \langle \varphi_p | \varphi_n \rangle + i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \langle \varphi_p | \varphi_n \rangle \\ = \sum_n a_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \langle \varphi_p | H_0 | \varphi_n \rangle + \sum_n a_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_n \rangle$$

or nous avons :

$$\langle \varphi_p | \varphi_m \rangle = \delta_{p,m}$$

et :

$$\langle \varphi_p | H_0 | \varphi_m \rangle = E_m \cdot \delta_{p,m}$$

donc nous obtenons la relation :

$$i\hbar \cdot \dot{a}_p(t) \cdot e^{-i\frac{E_p t}{\hbar}} = \sum_n a_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_n \rangle$$

c'est à dire :

$$i\hbar \cdot \dot{a}_p(t) = \sum_n \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_n \rangle a_n(t) e^{-i\frac{E_n - E_p t}{\hbar}}$$

On introduit la pulsation de Bohr  $\omega_{pm}$  relative au couple de niveaux  $E_p$  et  $E_m$  :

$$\omega_{pm} = \frac{E_p - E_m}{\hbar}$$

Nous avons ainsi l'équation d'évolution du système :

$$i\hbar \dot{a}_p(t) = \sum_n \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_n \rangle e^{i\omega_{pn}t} a_n(t)$$

avec la condition initiale :

$$a_p^{(m)}(0) = \delta_{p,m}$$

↑  
dépend de  $m$  car de  $|\varphi_m\rangle$

Nous avons ainsi une équation différentielle, dont la résolution nous donnera la probabilité de transition.

La résolution du système se fait par itération.

Faisons l'hypothèse que l'opérateur  $V(t)$  est diagonal dans la base  $\{|\varphi_n\rangle\}$ . Nous avons :

$$\langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_m \rangle \delta_{pm}$$

La solution formelle de l'équation que donne par la fameuse explication relative à une quel que soit l'indice est :

$$a_p^{(m)}(t) = \delta_{pm} + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_0^t \langle \varphi_p | V(t') | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{em}t'} a_m^{(m)}(t') dt'$$

On pose :

$$W_{pm}(t') = \langle \varphi_p | V(t') | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{em}t'}$$

d'où :

$$a_p(t) = \delta_{pm} + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_0^t W_{pm}(t') a_m(t') dt'$$

En dérivant cette relation par rapport au temps on retrouve bien la quantité  $\dot{a}_p(t)$ .

Cette relation étant valable quelque soit l'indice, nous avons :

$$a_m(t') = \delta_{mm} + \frac{1}{i\hbar} \sum_p \int_0^{t'} W_{mp}(t'') a_p(t'') dt''$$

soit, plus généralement, pour un indice  $j$  quelconque :

$$a_j(t) = \delta_{jm} + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_0^t W_{jm}(t') a_m(t') dt'$$

Nous obtenons ainsi, en remplaçant les quantités  $a_j(t)$

par leurs valeurs dans la relation donnant la solution formelle de l'équation, une série infinie. Nous avons ainsi pour  $a_p(t)$ :

$$\begin{aligned}
 a_p(t) = & \delta_{pm} + \lambda \int_0^t W_{em}(t_1) dt_1 + \lambda^2 \sum_{m_1} \int_0^t \int_0^{t_1} W_{em_1}(t_1) W_{m_1 m}(t_2) dt_1 dt_2 \\
 & + \lambda^3 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} W_{em_1}(t_1) W_{m_1 m_2}(t_2) W_{m_2 m}(t_3) dt_1 dt_2 dt_3 + \dots \\
 & + \lambda^{N+1} \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} \int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_N} W_{em_1}(t_1) \dots W_{m_N m}(t_{N+1}) dt_1 \dots dt_{N+1} + \dots
 \end{aligned}$$

avec :

$$\lambda = \frac{1}{i\hbar}$$

Nous avons pris :

$$W_{ij}(t) = \langle \varphi_i | V(t) | \varphi_j \rangle e^{i\omega_{ij}t}$$

avec :

$$\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$$

Nous pouvons écrire en introduisant l'opérateur d'évolution :

$$W_{ij}(t) = \langle \varphi_i | e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} V(t) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} | \varphi_j \rangle$$

soit :

$$W_{ij}(t) = \langle \varphi_i | \tilde{V}(t) | \varphi_j \rangle$$

avec :

$$\tilde{V}(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} V(t) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}$$

Nous aurons ainsi en utilisant cette notation :

$$\sum_{m_1} W_{p, m_1}(t_1) W_{m_1, m}(t_2) = \sum_{m_1} \langle \varphi_p | \tilde{V}(t_1) | \varphi_{m_1} \rangle \langle \varphi_{m_1} | \tilde{V}(t_2) | \varphi_m \rangle$$

et nous avons la relation de fermeture :

$$\sum_{m_1} | \varphi_{m_1} \rangle \langle \varphi_{m_1} | = 1$$

d'où :

$$\sum_{m_1} W_{p, m_1}(t_1) W_{m_1, m}(t_2) = \langle \varphi_p | \tilde{V}(t_1) \tilde{V}(t_2) | \varphi_m \rangle$$

Nous aurons donc plus généralement :

$$\sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} W_{p, m_1}(t_1) \dots W_{m_N, m}(t_{N+1}) = \langle \varphi_p | \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_{N+1}) | \varphi_m \rangle$$

Nous aurons ainsi pour  $a_p(t)$  :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | 1 + \lambda \int_0^t \tilde{V}(t_1) dt_1 + \lambda^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \tilde{V}(t_1) \tilde{V}(t_2) dt_1 dt_2 + \dots \\ + \lambda^{N+1} \int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_N} \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_{N+1}) dt_1 \dots dt_{N+1} + \dots | \varphi_m \rangle$$

Le terme général de la série est :

$$\lambda^{N+1} \int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_N} \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_{N+1}) dt_1 \dots dt_{N+1}$$

Si toutes les bornes  $t_i$  sont identiques :

$$t = t_1 = \dots = t_N$$

alors nous aurons dans le cas où  $[\tilde{V}(t_i), \tilde{V}(t_j)] = 0$ , la relation

$$\lambda^{N+1} \int_0^t \int_0^t \dots \int_0^t \tilde{V}(t) \dots \tilde{V}(t) dt \dots dt = \left( \lambda \int_0^t \tilde{V}(t) dt \right)^{N+1} \cdot \frac{1}{(N+1)!}$$

Nous aurons ainsi pour  $a_p(t)$  :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | 1 + \lambda \int_0^t \tilde{V}(t) dt + \dots + \left[ \lambda \int_0^t \tilde{V}(t) dt \right]^{N+1} \frac{1}{(N+1)!} + \dots | \varphi_m \rangle$$

donc :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | \exp \left[ \lambda \int_0^t \tilde{V}(t) dt \right] | \varphi_m \rangle$$

soit :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t) dt \right] | \varphi_m \rangle$$

puisque :

$$\lambda = \frac{1}{i\hbar} = -\frac{i}{\hbar}$$

Lorsque la durée de l'interaction est infinie, les coefficients  $a_p(t)$  de la S matrice seront donnés, dans le cas général, par la relation :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | P \left( \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t) dt \right] \right) | \varphi_m \rangle$$

avec :

$$P \left( \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t) dt \right] \right) = 1 + \lambda \int_0^t \tilde{V}(t) dt + \dots + \lambda^{N+1} \int_0^t \int_0^{t_1} \dots \int_0^{t_{N+1}} \tilde{V}(t) \dots \tilde{V}(t_{N+1}) dt_1 \dots dt_{N+1} + \dots$$

Remarques: Dans le cas des interactions fortes on ne peut pas utiliser la théorie des perturbations.

Dans le cas des interactions électromagnétiques on peut se limiter au premier terme ( $1^{\text{er}}$  terme en  $\lambda \sim 1/137$ ,  $2^{\text{er}}$  en  $\lambda^2 \sim 1/137^2$ ...

Dans notre cas on se limitera à l'ordre 1.

Nous aurons ainsi pour  $a_p(t)$ :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t') dt' | \varphi_m \rangle$$

c'est à dire:

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | \varphi_m \rangle + \langle \varphi_p | \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{V}(t') dt' | \varphi_m \rangle$$

soit:

$$a_p(t) = \delta_{pm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \varphi_p | \tilde{V}(t') | \varphi_m \rangle dt'$$

Nous avons:

$$\langle \varphi_p | \tilde{V}(t') | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_p | V(t') | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{pm}t'}$$

donc:

$$a_p(t) = \delta_{pm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \varphi_p | V(t') | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{pm}t'} dt'$$

### b) Probabilités de transition.

On s'intéresse à la probabilité, pour que dans l'intervalle de temps  $[0, \tau]$ , le système ait effectué la transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_p\rangle$ . Nous aurons donc:

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = |a_p(\tau)|^2$$

c'est à dire:

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{pm}t} dt \right|^2$$

avec:

$$\omega_{pm} = \frac{E_p - E_m}{\hbar}$$

### 3) Perturbation constante.

Supposons que la perturbation  $V(t)$  soit constante :

$$V(t) = V$$

Nous aurons alors la probabilité de transition de l'état initial  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$  :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{em}t} dt \right|^2$$

c'est à dire :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau e^{i\omega_{em}t} dt \right|^2$$

ce nous avons :

$$\int_0^\tau e^{i\omega_{em}t} dt = \frac{1}{i\omega_{em}} (e^{i\omega_{em}\tau} - 1)$$

donc :

$$\left| \int_0^\tau e^{i\omega_{em}t} dt \right|^2 = \frac{2}{\omega_{em}^2} (1 - \cos \omega_{em}\tau)$$

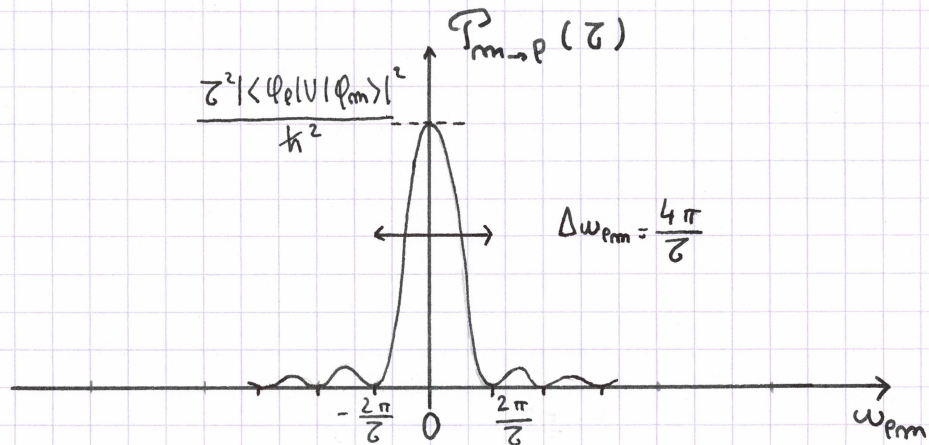
soit :

$$\left| \int_0^\tau e^{i\omega_{em}t} dt \right|^2 = \frac{4}{\omega_{em}^2} \sin^2 \frac{\omega_{em}\tau}{2}$$

Nous aurons donc la probabilité de transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$  pour une perturbation constante :

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin \frac{\omega_{em} \tau}{2}}{\frac{\omega_{em}}{2}} \right]^2$$

La figure ci-dessus représente les variations de la probabilité de transition  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  en fonction de  $\omega_{em}$ ,  $\tau$  ayant une valeur fixée.



Cette figure montre clairement le caractère résonnant de la probabilité de transition. La largeur  $\Delta \omega_{em}$  de la résonance est définie comme étant la distance qui sépare les deux premiers zéros de  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  autour de  $\omega_{em} = 0$  :

$$\Delta \omega_{em} = \frac{4\pi}{\tau}$$

Cette largeur est d'autant plus faible que  $\tau$  est grand.

Si nous avons  $\tau$  très grand devant  $\frac{1}{\omega_{em}}$  : (Résonnance)

$$\tau \gg \frac{1}{\omega_{em}}$$

alors nous avons :

$$\delta_{\text{act}} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{\pi} \left[ \frac{\sin \omega_{em} \tau / \epsilon}{x} \right]^2 = 2\pi \tau \delta(\omega_{em})$$

$$\delta_{\text{act}} = \frac{1}{|\epsilon|} \delta_{\text{act}}$$

donc :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2}{\hbar^2} 2\pi\tau \delta(\omega_{em})$$

soit encore :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{2\pi\tau}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(E_e - E_m)$$

puisque :

$$\omega_{em} = \frac{E_e - E_m}{\hbar}$$

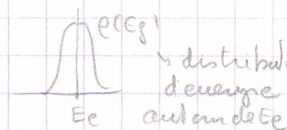
On définit la probabilité de transition par unité de temps par :

$$P_{m \rightarrow e} = \frac{1}{\tau} \cdot P_{m \rightarrow e}(\tau)$$

Nous aurons donc :

$$P_{m \rightarrow e} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(E_e - E_m)$$

On définit la densité d'états finals par  $\rho(E_f)$ , où  $E_f$  est l'énergie final du système.



Dans la pratique la probabilité de transition par unité de temps est définie par une forme intégrée sur la densité d'états finals. Nous aurons donc la probabilité de transition, de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ , par unité de temps défini par :

$$\overline{P}_{m \rightarrow e} = \int P_{m \rightarrow e} \cdot \rho(E_f) dE_f$$

avec :

$$E_f = E_m$$

où  $E_g$  est l'énergie de l'état final et  $E_m$  celle de l'état initial.

Nous aurons alors la relation:

$$\overline{P_{m \rightarrow e}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_g)$$

Ce résultat important est connu sous le nom de règle d'or de Fermi.

#### 4) Perturbation sinusoïdale

Supposons que la perturbation  $V(t)$  soit de la forme:

$$V(t) = V \cdot \sin \omega t$$

où  $V$  est une observable indépendante du temps et  $\omega$  une pulsation constante.

Nous aurons alors la probabilité de transition de l'état initial  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle \varphi_e | V \cdot \sin \omega t | \varphi_m \rangle e^{i\omega_e m t} dt \right|^2$$

c'est à dire:

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \sin \omega t \cdot e^{i\omega_e m t} dt \right|^2$$

or nous avons:

$$\sin \omega t = \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i}$$

donc nous avons:

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \left| \int_0^\tau (e^{i(\omega_{em} + \omega)t} - e^{i(\omega_{em} - \omega)t}) dt \right|^2$$

soit :

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{em} + \omega)\tau}}{\omega_{em} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{em} - \omega)\tau}}{\omega_{em} - \omega} \right|^2$$

On remarque que la probabilité de transition  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  est non seulement une fonction de  $\tau$  mais aussi de la pulsation  $\omega$ .

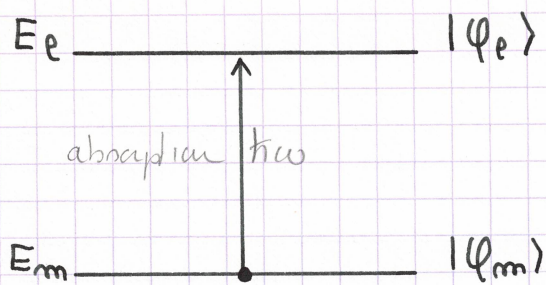
Lorsque l'on fixe le temps  $\tau$ , la probabilité de transition  $P_{p \rightarrow m}(\tau)$  est une fonction de la seule variable  $\omega$ . Cette fonction présente un maximum pour  $\omega \approx \omega_{em}$  ou  $\omega \approx -\omega_{em}$ . Il se produit donc un phénomène de résonance lorsque la pulsation de la perturbation coïncide avec la pulsation de Bohr associée au couple d'états  $|\varphi_m\rangle$  et  $|\varphi_p\rangle$ . Si l'on convient de prendre  $\omega \gg 0$ , les égalités  $\omega \approx \omega_{em}$  et  $\omega \approx -\omega_{em}$  donnent les conditions de résonance correspondant respectivement aux cas  $\omega_{em} > 0$  et  $\omega_{em} < 0$ .

Dans le cas où  $\omega_{em} > 0$ , le système absorbe de façon résonnante un quantum d'énergie  $\hbar\omega$  pour passer du niveau inférieur d'énergie  $E_m$  au niveau supérieur  $E_p$ .

Dans le cas où  $\omega_{em} < 0$ , la perturbation résonnante stimule le passage du système du niveau supérieur  $E_m$  au niveau inférieur  $E_p$ , ce passage s'accompagne de l'émission induite d'un quantum d'énergie  $\hbar\omega$ .

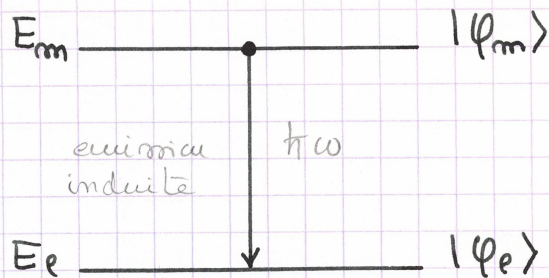
Par la suite on supposera que  $\omega_{em}$  est positif :

$$\omega_{em} > 0$$



$$\omega_{em} > 0$$

$$(E_e > E_m)$$



$$\omega_{em} < 0$$

$$(E_e < E_m)$$

Pour mettre en évidence le caractère résonnant de la probabilité de transition remarquons que l'expression de  $P_{m \rightarrow e}(\tau)$  fait intervenir le module au carré d'une somme de deux termes complexes.

Le premier de ces termes est proportionnel à :

terme antirésonnant  $A_+ = -i e^{i(\omega_{em} + \omega)\frac{\tau}{2}} \cdot \frac{\sin(\omega_{em} + \omega)\frac{\tau}{2}}{\frac{1}{2}(\omega_{em} + \omega)}$

et le second à :

terme résonnant  $A_- = -i e^{i(\omega_{em} - \omega)\frac{\tau}{2}} \cdot \frac{\sin(\omega_{em} - \omega)\frac{\tau}{2}}{\frac{1}{2}(\omega_{em} - \omega)}$

Le dénominateur du terme en  $A_-$  s'annule pour  $\omega = \omega_{em}$  celui du terme en  $A_+$  s'annule pour  $\omega = -\omega_{em}$ . On s'attend par suite que, si  $\omega$  est voisin de  $\omega_{em}$ , seul le terme  $A_-$  soit important ; c'est pourquoi il est appelé "terme résonnant", alors que celui en  $A_+$  est appelé "terme antirésonnant".

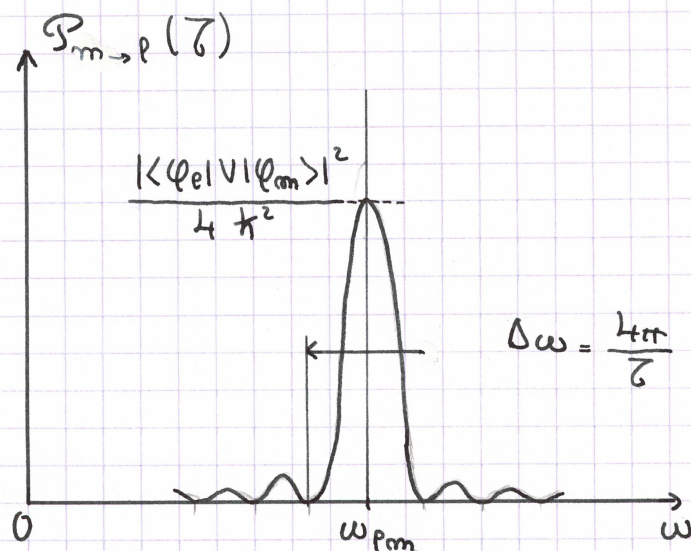
Plaçons nous donc dans le cas où :

$$|\omega - \omega_{em}| \ll |\omega_{em}|$$

et négligeons le terme antirésonnant  $A_+$ . Nous aurons alors dans ce cas:

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \left[ \frac{\sin \frac{\omega_{em} - \omega}{2} \tau}{\frac{\omega_{em} - \omega}{2}} \right]^2$$

La figure ci-dessous représente les variations de  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  en fonction de  $\omega$ ,  $\tau$  ayant une valeur fixée. Elle montre clairement le caractère résonnant de la probabilité de transition.



La largeur  $\Delta\omega$  de la résonance peut être définie approximativement comme étant la distance qui sépare les deux premiers zéros de  $P_{m \rightarrow p}(\tau)$  autour de  $\omega = \omega_{em}$ . Nous avons :

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{\tau}$$

En nous appuyant sur l'hypothèse  $\omega \approx \omega_{em}$ , nous avons négligé  $A_+$  devant  $A_-$ . Comparons donc les modules de  $A_+$  et  $A_-$ .

L'allure de la fonction  $|A_-(\omega)|^2$  est représentée sur la figure précédente ; comme  $|A_+(\omega)|^2 = |A_-(\omega)|^2$ , la fonction  $|A_+(\omega)|^2$  s'obtient en prenant la courbe symétrique de la précédente par rapport à l'axe vertical  $\omega = 0$ . Si ces deux courbes, de largeur  $\Delta\omega$ , sont centrées en des points dont la distance est grande devant  $\Delta\omega$ , il est clair qu'au voisinage de  $\omega = \omega_{em}$ , le module de  $A_+$  est négligeable devant celui de  $A_-$ . L'approximation résonnante est donc justifiée à condition que :

$$2|\omega_{em}| \gg \Delta\omega$$

c'est à dire :

$$\tau \gg \frac{1}{|\omega_{em}|} \approx \frac{1}{\omega}$$

Le résultat :

$$P_{m \rightarrow p}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2}{4\hbar^2} \left[ \frac{\sin \frac{\omega_{em} - \omega}{2} \tau}{\frac{\omega_{em} - \omega}{2}} \right]^2$$

n'est donc valable que si la perturbation sinusoïdale agit pendant un temps  $\tau$  grand devant  $\frac{1}{\omega}$ .

La signification physique d'une telle condition est claire : elle exprime que, durant l'intervalle de temps  $[0, \tau]$ , la perturbation a effectué de nombreuses oscillations et peut donc être ressentie par le système comme une perturbation sinusoïdale.

On définit la densité d'états finaux par  $\rho(E_f)$ , où  $E_f$  est l'énergie finale du système.

Si nous avons  $\tau$  très grand devant  $\frac{1}{\omega_{em}}$  :

$$\tau \gg \frac{1}{\omega_{em}}$$

alors nous aurons :

$$\left[ \frac{\sin \frac{\omega_{em} - \omega}{2} \tau}{\frac{\omega_{em} - \omega}{2}} \right]^2 = 2\pi \tau \delta(\omega_{em} - \omega)$$

donc :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi \tau \delta(\omega_{em} - \omega)$$

soit encore :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{\pi \tau}{2\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(E_e - E_m - \hbar\omega)$$

On aura la probabilité de transition, de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ , par unité de temps défini par :

$$\overline{P}_{m \rightarrow e} = \int P_{m \rightarrow e}(\tau) \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \rho(E_g) dE_g$$

avec :

$$E_g = E_m + \hbar\omega$$

d'où la règle d'or de Fermi :

$$\overline{P}_{m \rightarrow e} = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_g)$$

## 5) Perturbation périodique.

Supposons que la perturbation  $V(t)$  soit de la forme :

$$V(t) = V e^{\pm i\omega t}$$

Nous aurons la probabilité de transition de l'état initial  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$  :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{|\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin \frac{\omega_{em} \pm \omega}{2} \tau}{\frac{\omega_{em} \pm \omega}{2}} \right]^2$$

Si nous avons  $\tau$  très grand devant  $\frac{1}{\omega_{em}}$  :

$$\tau \gg \frac{1}{\omega_{em}}$$

alors nous aurons :

$$P_{m \rightarrow e}(\tau) = \frac{2\pi\tau}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(E_e - E_m \pm \hbar\omega)$$

La règle d'or de Fermi s'écrit :

$$\overline{P}_{m \rightarrow e}^{\pm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_e^{\pm})$$

avec :

$$E_e^{\pm} = E_m \mp \hbar\omega.$$

Si l'énergie finale est  $E_e^{\dagger} = E_m - \hbar\omega$ , le système perd de l'énergie :  $E_e < E_m$ . (émission d'un photon d'énergie  $\hbar\omega$ )  $\rightarrow e^{i\omega t}$

Si l'énergie finale est  $E_e^{\ddagger} = E_m + \hbar\omega$ , le système gagne de l'énergie :  $E_e > E_m$  (absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega$ )  $e^{i\omega t}$

## 6) Interaction d'un système atomique avec un champ électromagnétique

L'hamiltonien total du système atomique est de la forme

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien du système atomique comprenant les hamiltoniens de correction isotopique, relativiste, spin-orbite, et éventuellement des hamiltoniens de correction dus à des champs statiques ; et  $V(t)$  est le terme de couplage du système atomique avec le champ électromagnétique.

Le champ électromagnétique est défini par un quadri-vecteur  $A_\mu$  tel que :

$$A_\mu = \left( \frac{\phi}{c}, \vec{A} \right)$$

où  $\vec{A}$  est un potentiel vecteur et  $\phi$  un potentiel scalaire.

On définit un quadri-vecteur impulsion-énergie  $P_\mu$  par :

$$P_\mu = (P_0, \vec{P})$$

où  $\vec{P}$  est l'impulsion :

$$\vec{P} = m \vec{V} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} \vec{V}$$

et où  $P_0$  est tel que :

$$P_0 = \frac{E}{c}$$

où  $E$  est l'énergie totale du système qui est telle que :

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

Considérons une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  soumise à l'action d'un champ électromagnétique caractérisé par les vecteurs champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et champ magnétique  $\vec{B}(\vec{r}, t)$ , qui satisfont aux équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

où  $\rho(\vec{r}, t)$  et  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  sont la densité volumique de charge et la densité de courant qui produisent le champ électromagnétique. On peut décrire les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  par un potentiel scalaire  $\phi(\vec{r}, t)$  et un potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . En effet, l'équation :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

implique qu'il existe un champ de vecteurs  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  tel que :

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

L'équation :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

s'écrit alors :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) = \vec{0}$$

Il existe par conséquent une fonction scalaire  $\phi(\vec{r}, t)$  telle que :

$$\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t)$$

L'ensemble des deux potentiels  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  et  $\phi(\vec{r}, t)$  constitue ce que l'on appelle une jauge décrivant le champ électromagnétique. Les champs électrique et magnétique se calculent à partir de la jauge  $\{\vec{A}, \phi\}$  par les formules :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Un champ électromagnétique déterminé, c'est à dire un couple de deux champs  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$ , peut être décrit par une infinité de janges, dites pour cette raison équivalentes. Si l'on connaît une jauge  $\{\vec{A}, \phi\}$  donnant les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ , toutes les janges équivalentes  $\{\vec{A}', \phi'\}$  s'en déduisent par les formules de changement de jauge :

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t)$$

$$\phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

où  $\chi(\vec{r}, t)$  est une fonction scalaire quelconque.

Dans le champ électromagnétique, la particule chargée est soumise à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

où  $\vec{v}$  est la vitesse de la particule à l'instant considéré.  
 La loi de Newton donne donc les équations du mouvement sous la forme :

$$m \cdot \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \left( \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right)$$

Ces équations peuvent être déduites, par les formules :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0$$

de la fonction de Lagrange :

$$\mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 + q \dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - q \phi(\vec{r}, t)$$

où :

$$\dot{\vec{r}} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Donc, bien que la force de Lorentz ne dérive pas d'une énergie potentielle, le problème étudié admet un Lagrangien.

Le Lagrangien  $\mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t)$  permet de calculer les moments conjugués  $p_i$  des coordonnées  $q_i$  de la particule par la relation :

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

Nous en déduisons :

$$\vec{p} = m \dot{\vec{r}} + q \vec{A}(\vec{r}, t)$$

La fonction de Hamilton est donnée par la relation :

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \vec{p} \cdot \dot{\vec{r}} - \mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t)$$

Nous aurons donc :

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \vec{p} \cdot \frac{1}{m} (\vec{p} - q\vec{A}) - \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 - \frac{q}{m} (\vec{p} - q\vec{A}) \cdot \vec{A} + q\phi$$

c'est à dire :

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2 + q\phi(\vec{r}, t)$$

L'opérateur hamiltonien s'obtient à partir de cette relation :

$$H(t) = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2 + q\phi(\vec{r}, t)$$

Par un choix convenable de gauge on peut toujours prendre le potentiel scalaire  $\phi(\vec{r}, t)$  nul, donc on aura l'hamiltonien :

$$H(t) = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2$$

Le champ électromagnétique interagit avec un électron atomique de masse  $m$  et de charge  $q$  situé à une distance  $r$  de  $O$  et lié à ce point  $O$  par un potentiel central  $V(r)$  (créé par un noyau supposé immobile en  $O$ ). L'hamiltonien quantique de cet électron s'écrit :

$$H(t) = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t))^2 + V(r) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)$$

Le dernier terme de cet hamiltonien représente l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec

Le champ magnétique oscillant du champ électromagnétique  
Nous aurons eu développant l'expression de l'hamiltonien  
quantique de l'électron :

$$H(t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p}) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}(\vec{r}, t)^2 + V(r) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)$$

Il faut prendre garde au fait que  $\vec{p}$  ne commute pas  
en général avec  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . Une telle précaution n'est cepen-  
dant pas utile dans le cas présent.

Dans la théorie quantifiée on a :

$$[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r}, t)] = 0$$

Dans la théorie semi-quantique,  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  est une func-  
tion et  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ . Nous aurons alors :

$$[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r}, t)] \propto \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

or d'après la condition de jauge de Coulomb on a  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$   
donc :

$$[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r}, t)] = 0$$

Nous pourrions alors écrire l'hamiltonien quantique de  
l'électron :

$$H(t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}(\vec{r}, t)^2 + V(r) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)$$

On pourra écrire :

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

où :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

est l'hamiltonien atomique, et :

$$V(t) = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}(\vec{r}, t)^2$$

est l'hamiltonien d'interaction avec le champ électromagnétique

Avec les sources lumineuses usuelles, les intensités sont suffisamment faibles pour que l'on puisse négliger l'effet du terme en  $\vec{A}(\vec{r}, t)^2$  devant celui du terme en  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , dans l'expression de l'hamiltonien d'interaction  $V(t)$ . Nous écrivons donc :

$$V(t) \approx -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)$$

Nous pouvons évaluer les deux termes de cet hamiltonien d'interaction. Nous avons :

$$\frac{\left( \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \right)}{\left( \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \right)} \approx \frac{\hbar k}{p}$$

D'après les relations d'incertitude,  $\frac{\hbar}{p}$  est au plus de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques (caractérisées par le rayon de Bohr  $a_0$ );  $k$  est égal à  $\frac{2\pi}{\lambda}$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée à l'onde incidente de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Dans les domaines spectraux utilisés en physique atomique (domaines optique au hertzien),  $\lambda$  est très supérieur à  $a_0$ , de sorte que :

$$\frac{\hbar k}{p} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1$$

Nous aurons alors :

$$V(t) \approx -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

L'hamiltonien quantique de l'électron s'écrit donc :

$$H(t) = H_0 - \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

où :

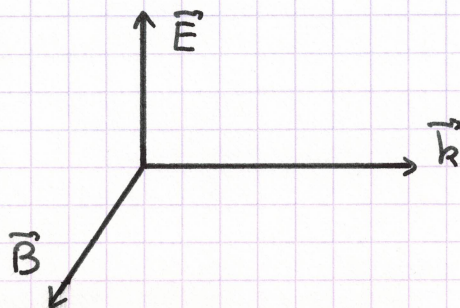
$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r)$$

L'hamiltonien total du système atomique est de la forme :

$$\mathcal{H}(t) = H_0 - \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien du système atomique comprenant les hamiltoniens de correction isotopique, relativiste, spin-orbite et éventuellement des hamiltoniens de correction dus à des champs statiques.

Considérons une onde électromagnétique plane, de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , de pulsation  $\omega = ck$  ; les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  sont tels que le trièdre rectangle formé par les vecteurs  $\vec{k}, \vec{E}, \vec{B}$  soit direct.



Pour une telle onde on peut toujours, par un choix convenable de jauge, prendre le potentiel scalaire  $\phi(\vec{r}, t)$  nul.

Le potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  est alors donné par l'expression

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_k \cdot \vec{e}_k \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + A_k^* \cdot \vec{e}_k^* \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

où  $A_k$  est une constante complexe dont l'argument dépend de l'origine des temps.

Nous avons pour le champ électrique :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t)$$

d'où :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -i\omega A_k \cdot \vec{e}_k \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + i\omega A_k^* \cdot \vec{e}_k^* \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

soit :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\epsilon_k}{2} \vec{e}_k \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \frac{\epsilon_k^*}{2} \vec{e}_k^* \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

avec :

$$\frac{\epsilon_k}{2} = i\omega A_k$$

Nous avons pour le champ magnétique :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t)$$

d'où :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -i(\vec{k} \times \vec{e}_k) A_k e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + i(\vec{k} \times \vec{e}_k)^* A_k^* e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

puisque :

$$(\vec{k} \times \vec{e}_k)^* = (\vec{k} \times \vec{e}_k^*)$$

Nous avons donc :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = -\frac{B_k}{2} \vec{e}_k e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \frac{B_k^*}{2} \vec{e}_k^* e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

avec :

$$\frac{B_k}{2} = i(\vec{k} \times \vec{e}_k) \cdot \vec{e}_k$$

L'hamiltonien d'interaction avec le champ électromagnétique  $V(t)$  est tel que :

$$V(t) = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

En utilisant l'expression du potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , on peut mettre  $V(t)$  sous la forme :

$$V(t) = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{e}_k A_k e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} - \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{e}_k^* A_k^* e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

soit encore :

$$V(t) = V^+(t) + V^-(t)$$

où :

$$V^+(t) = V e^{i\omega t} = (V^-(t))^*$$

et :

$$V^-(t) = V^* e^{-i\omega t} = (V^+(t))^*$$

avec :

$$V = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{e}_k A_k e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

Remarques.

- Dans la théorie semi-quantique  $\vec{e}_k$  est un vecteur.
- Dans la théorie quantifiée  $\vec{e}_k$  est un opérateur de quantification du champ.
- La polarisation du champ électromagnétique est donnée par  $\vec{e}_k$ . Pour une polarisation rectiligne on prendra  $\vec{e}_k = \vec{e}_{k_1}$ ; et pour une polarisation circulaire droite ou gauche on prendra  $\vec{e}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_{k_1} \mp \vec{e}_{k_2})$ .

Nous utilisons la théorie semi-quantique. Nous avons besoin de la densité temporelle moyenne d'énergie du champ électromagnétique définie par la relation :

$$\rho(E) = \frac{1}{2} \left\langle \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right\rangle_T$$

Nous considérons une onde électromagnétique plane, donc nous avons :

$$E^2 = c^2 B^2$$

et comme :

$$\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$$

alors nous avons pour la densité temporelle moyenne d'énergie du champ électromagnétique :

$$\rho(E) = \epsilon_0 \langle E^2 \rangle_T$$

Pour le potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , le champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  est donné par la relation :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -i\omega A_k \vec{e}_k e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} + i\omega A_k^* \vec{e}_k^* e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

Nous avons alors :

$$\langle E^2 \rangle_T = 2 \omega^2 |A_k|^2$$

d'où la densité d'énergie  $\rho(E)$  :

$$\rho(E) = 2 \epsilon_0 \omega^2 |A_k|^2$$

Soit  $N$  le nombre moyen de photons contenu dans un volume  $V$ , chacun des photons possédant le quantum d'énergie  $\hbar\omega$ . La densité d'énergie est donc :

$$\rho(E) = \frac{N \hbar \omega}{V}$$

Nous en déduisons, en égalant ces densités d'énergie, la valeur de  $A_k$  :

$$A_k = \left( \frac{N \hbar}{2 \epsilon_0 \omega V} \right)^{1/2} e^{-i\varphi}$$

où  $\varphi$  est un terme de phase.

Le potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  est alors donné par l'expression :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left( \frac{N \hbar}{2 \epsilon_0 \omega V} \right)^{1/2} \left( \vec{e}_k \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi)} + \vec{e}_k^* \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi)} \right)$$

L'hamiltonien d'interaction avec le champ électromagnétique  $V(t)$  qui est tel que :

$$V(t) = - \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

se met donc sous la forme :

$$V(t) = V^+(t) + V^-(t)$$

où :

$$V^+(t) = V e^{i\omega t}$$

et :

$$V^-(t) = V^* e^{-i\omega t}$$

avec :

$$V = -\frac{q}{m} \left( \frac{N\hbar}{2\epsilon_0 \omega V} \right)^{1/2} e^{-i(\vec{k}\vec{z} + \varphi)} \vec{p} \cdot \vec{e}_k$$

Le terme  $V^-(t) = V^* e^{-i\omega t}$  correspond à l'absorption d'un photon. Si  $E_0^\sigma$  est l'énergie initiale du champ électromagnétique, l'énergie de l'état initial est  $E_m + E_0^\sigma$ , et celle de l'état final est  $E_m - \hbar\omega + E_0^\sigma$ . D'après le principe de conservation de l'énergie nous aurons donc :

$$E_f = E_m + \hbar\omega$$

Le terme  $V^+(t) = V e^{i\omega t}$  correspond à l'émission d'un photon. L'énergie de l'état initial est  $E_m + E_0^\sigma$  et celle de l'état final est  $E_m + \hbar\omega + E_0^\sigma$ . D'après le principe de conservation de l'énergie nous aurons donc :

$$E_f = E_m - \hbar\omega$$

Remarques.

- Lorsque l'on se limite aux termes du premier ordre les processus d'émission et d'absorption sont séparés.
- Lorsque l'on considère des termes à partir du second ordre, les processus d'émission et d'absorption

sont mélangés.

On s'intéresse au processus d'émission de photon.  
L'hamiltonien d'interaction avec le champ électromagnétique est donc:

$$V(t) = V e^{i\omega t}$$

Pour une transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ ,  
la règle d'or de Fermi est:

$$\overline{P}_{m \rightarrow e}^+ = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_g^+)$$

avec:

$$E_g^+ = E_m - \hbar\omega$$

Nous avons:

$$V = -\frac{q}{m} \left( \frac{N\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \right)^{1/2} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} + \varphi)} \vec{p} \cdot \vec{e}_k$$

Nous avons à calculer la quantité:

$$\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle$$

Nous avons:

$$\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle = -\frac{q}{m} \left( \frac{N\hbar}{2\varepsilon_0\omega V} \right)^{1/2} e^{-i\varphi} \langle \varphi_e | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \vec{e}_k | \varphi_m \rangle$$

D'après la théorie semi quantique  $\vec{e}_k$  est un vecteur,  
donc:

$$\langle \varphi_e | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \vec{e}_k | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_e | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{p} | \varphi_m \rangle \cdot \vec{e}_k$$

Il nous faut donc calculer la quantité :

$$\langle \varphi_e | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} | \varphi_m \rangle$$

Remarque.  $\varphi_e$  et  $\varphi_m$  sont les fonctions d'onde des états discrets  $|\varphi_e\rangle$  et  $|\varphi_m\rangle$  d'un électron dans un atome. Ces fonctions d'onde sont nulles en dehors de l'espace occupé par l'électron. ( $\approx 1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ )

Développons l'exponentielle  $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  en puissance de  $\vec{k}\cdot\vec{r}$  :

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 - i\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}\cdot\vec{r})^2 - \dots$$

$r$  étant de l'ordre des distances atomiques, on a :

$$\vec{k}\cdot\vec{r} \approx k \cdot a_0$$

soit :

$$\vec{k}\cdot\vec{r} \approx 2\pi \frac{a_0}{\lambda}$$

puisque :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Nous avons :

$$\frac{a_0}{\lambda} \ll 1$$

donc :

$$\vec{k}\cdot\vec{r} \ll 1$$

On obtiendra une bonne approximation de l'exponentielle en ne gardant que le premier terme du développement :

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$$

C'est l'approximation des grandes longueurs d'onde.

Nous aurons donc :

$$\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle = -\frac{q}{m} \left( \frac{N\hbar}{2\varepsilon_0 \omega v} \right)^{1/2} e^{-i\varphi} \vec{e}_k \cdot \langle \varphi_e | \vec{p} | \varphi_m \rangle$$

Dans la mesure où l'on néglige tous les effets magnétiques dans l'hamiltonien libre :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

on peut écrire :

$$[\vec{r}, H_0] = i\hbar \frac{\vec{p}}{m}$$

puisque :

$$[\vec{r}, V(r)] = 0$$

et que :

$$[\vec{r}, \vec{p}] = i\hbar$$

Nous en déduisons que :

$$\vec{p} = -\frac{im}{\hbar} [\vec{r}, H_0]$$

Nous aurons alors :

$$\langle \varphi_e | \vec{p} | \varphi_m \rangle = -\frac{im}{\hbar} \langle \varphi_e | [\vec{r}, H_0] | \varphi_m \rangle$$

c'est à dire :

$$\langle \varphi_e | \vec{p} | \varphi_m \rangle = -\frac{im}{\hbar} \left\{ \langle \varphi_e | \vec{r} \cdot H_0 | \varphi_m \rangle - \langle \varphi_e | H_0 \cdot \vec{r} | \varphi_m \rangle \right\}$$

d'où :

$$\langle \varphi_e | \vec{p} | \varphi_m \rangle = -\frac{im}{\hbar} (E_m - E_e) \langle \varphi_e | \vec{r} | \varphi_m \rangle$$

soit :

$$\langle \varphi_e | \vec{p} | \varphi_m \rangle = im \omega_{em} \langle \varphi_e | \vec{r} | \varphi_m \rangle$$

où  $\omega_{em}$  est la pulsation de Bohr :

$$\omega_{em} = \frac{E_e - E_m}{\hbar}$$

On définit le moment dipolaire électrique de la transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$  par :

$$\vec{d}_{em} = q \langle \varphi_e | \vec{r} | \varphi_m \rangle$$

Nous avons alors :

$$\langle \varphi_e | \vec{p} | \varphi_m \rangle = i \frac{m}{q} \omega_{em} \cdot \vec{d}_{em}$$

d'où on en déduit :

$$\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle = -i \omega_{em} \left( \frac{N \hbar}{2 \epsilon_0 \omega V} \right)^{1/2} e^{-i\varphi} \vec{d}_{em} \cdot \vec{e}_k$$

On s'intéresse au processus d'émission de photon, l'énergie de l'état final est donc :

$$E_f^+ = E_m - \hbar \omega$$

d'où :

$$(E_e - E_m - \hbar \omega)$$

$$\omega_{em} = \frac{E_e - E_m}{\hbar} = \omega$$

$$\omega_{em} = -\omega$$

Nous avons donc :

$$\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle = -i \cdot \left( \frac{N \hbar \omega}{2 \epsilon_0 V} \right)^{1/2} e^{-i\varphi} \vec{d}_{em} \cdot \vec{e}_k$$

Il nous reste à connaître la densité d'états finaux  $\rho(E_f^+)$  du système atomique dans le cas de l'émission de photons.

Les photons sont confinés dans un volume  $V$ , et chacun d'eux est porteur de quantum d'énergie  $E = \hbar \omega$ . Les fonctions d'ondes correspondantes étant les ondes planes.

$$\varphi(\vec{r}) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Si l'on considère une boîte cubique de volume  $V$ , les conditions aux limites nous donnent les relations :

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} m_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} m_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} m_z$$

où  $m_x, m_y, m_z$  sont des entiers, et où  $L_x, L_y, L_z$  sont les dimensions de la boîte cubique. ( $V = L_x L_y L_z$ )

Le nombre de photons dans le nombre d'onde est compris entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k} + d\vec{k}$  est :

$$dN_k = dm_x \cdot dm_y \cdot dm_z$$

c'est à dire :

$$dN_k = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{k}$$

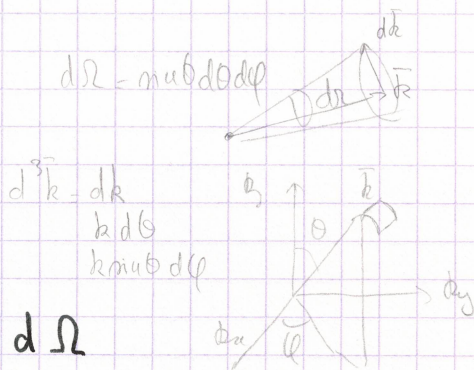
soit :

$$dN_k = \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega$$

où  $d\Omega$  est l'élément d'angle solide autour de  $\vec{k}$  dans l'espace des  $\vec{k}$ .

Nous avons la relation :

$$k = \frac{\omega}{c}$$



d'où :

$$dN_k = \frac{V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega d\Omega$$

La densité d'états finaux correspondante est :

$$d\rho(E_f) = \frac{dN_k}{dE}$$

c'est à dire :

$$d\rho(E_f) = \frac{1}{\hbar} \frac{dN_k}{d\omega}$$

puisque :

$$E = \hbar \omega$$

Nous aurons donc :

$$d\rho(E_f) = \frac{1}{\hbar} \frac{V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\Omega$$

La probabilité différentielle de transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ , par unité de temps est donnée par la relation :

$$d\overline{P}_{m \rightarrow e}^+ = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 d\rho(E_f)$$

d'où :

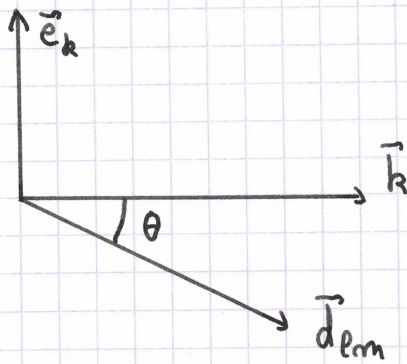
$$d\overline{P}_{m \rightarrow e}^+ = \frac{N\omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 c^3 \hbar} \cdot |\overline{d}_{em} \cdot \vec{e}_k|^2 d\Omega$$

C'est la probabilité par unité de temps pour qu'un photon soit émis avec la pulsation  $\omega$  et avec la direction de polarisation  $\vec{e}_k$ , dans l'élément d'angle solide  $d\Omega$  autour du vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

Les photons étant décrit en terme d'ondes planes, le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est perpendiculaire à la direction de polarisation  $\vec{e}_k$ :

$$\vec{k} \cdot \vec{e}_k = 0$$

Soit  $\theta$  l'angle entre le vecteur d'onde  $\vec{k}$  et le moment dipolaire électrique  $\vec{d}_{em}$ . Cet angle donne la direction d'émission du photon, le moment dipolaire électrique  $\vec{d}_{em}$  donnant la position de l'atome par rapport à une origine déterminée.



Nous avons :

$$\vec{d}_{em} \cdot \vec{e}_k = |\vec{d}_{em}| \cdot \sin\theta$$

d'où :

$$d\overline{P}_{m \rightarrow l}^+ = \frac{N \omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 c^3 \hbar} |\vec{d}_{em}|^2 \sin^2\theta d\Omega$$

A l'équilibre thermodynamique, le nombre moyen de photons présent dans le volume  $V$ , est donné par la loi de Bose-Einstein :

$$\overline{N} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

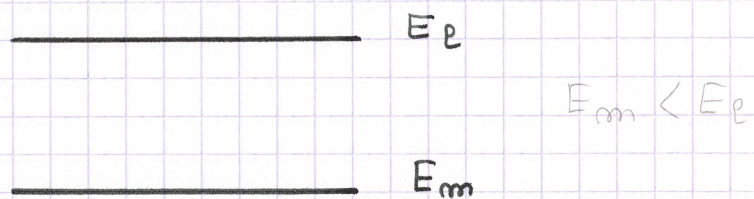
Nous aurons alors:

$$d\bar{P}_{m \rightarrow e}^+ = \frac{\bar{N}\omega^3}{8\pi^2\epsilon_0 c^3 \hbar} \cdot |\bar{d}_{em}| \cdot \sin^2\theta \cdot d\Omega$$

La probabilité de transition globale par unité de temps  $\bar{P}_{m \rightarrow e}^+$  s'obtiendra en sommant les probabilités de transition différentielles associées à chacune des directions possibles d'émission d'un photon. Nous aurons:

$$\bar{P}_{m \rightarrow e}^+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{\bar{N}\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{em}|^2$$

Considérons un système atomique à deux niveaux d'énergie  $E_m$  et  $E_e$ , à l'instant initial, seul le niveau  $E_m$  étant peuplé.



La probabilité d'émission induite par unité de temps de photon à la pulsation  $\omega$ , pour la transition de l'état  $|\varphi_e\rangle$  vers l'état  $|\varphi_m\rangle$  est donnée par la relation:

$$\bar{P}_{e \rightarrow m}^+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{\bar{N}\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{me}|^2$$

La probabilité d'absorption par unité de temps de photon à la pulsation  $\omega$ , pour la transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$  est donnée par la relation:

$$\bar{P}_{m \rightarrow e}^- = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{\bar{N}\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{em}|^2$$

Nous avons :

$$\vec{d}_{me} = q \langle \varphi_m | \vec{r} | \varphi_e \rangle$$

et :

$$\vec{d}_{em} = q \langle \varphi_e | \vec{r} | \varphi_m \rangle$$

donc :

$$\vec{d}_{em} = \vec{d}_{me}^*$$

Remarque. La théorie présentée dans ce paragraphe ne permet pas de rendre compte de l'émission spontanée. En effet cette théorie traite de façon dissymétrique le système atomique (qui est quantifié) et le champ électromagnétique (qui est considéré comme une grandeur classique). Lorsque l'on quantifie les deux systèmes on trouve que, même en l'absence de tout photon incident, le couplage entre l'atome et le champ électromagnétique continue à avoir des effets observables. L'atome voit les fluctuations du vide liées au caractère quantique du champ électromagnétique. Sans l'effet de ces fluctuations, il peut émettre un photon et retomber dans un état d'énergie inférieure : c'est le phénomène d'émission spontanée que l'on peut ainsi considérer en quelque sorte comme une émission induite par les fluctuations du vide.

Lorsque le système atomique est à l'équilibre thermodynamique le nombre de photons émis est égal au nombre de photons absorbés.

Soient  $N_m$  et  $N_e$  les populations des niveaux d'énergie  $E_m$  et  $E_e$ .

Soit  $K$  une constante dépendant de la pulsation  $\omega$  et donnée par la relation:

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{\omega^3}{c^3} |\vec{d}_{me}|^2$$

Le nombre de photons absorbés est:

$$N_m \cdot \bar{P}_{m \rightarrow e}^- = K \cdot N_m \cdot \bar{N}$$

Le nombre de photons émis est:

$$N_e \cdot \bar{P}_{e \rightarrow m}^+ = K \cdot N_e \cdot \bar{N}'$$

Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique le rapport des populations est donné par la loi de Boltzmann:

$$\frac{N_m}{N_e} = e^{\hbar\omega/kT}$$

avec pour la pulsation  $\omega$ :

$$\omega = \frac{E_e - E_m}{\hbar}$$

Nous avons donc:

$$\frac{\bar{N}'}{\bar{N}} = e^{\hbar\omega/kT}$$

puisque:

$$N_m \cdot \bar{N} = N_e \cdot \bar{N}'$$

d'où on en déduit:

$$\bar{N}' = \bar{N} e^{\hbar\omega/kT}$$

c'est à dire :

$$\bar{N}' = \bar{N} + 1$$

puisque :

$$\bar{N} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

La probabilité totale d'émission par unité de temps de photon à la pulsation  $\omega$  pour la transition de l'état  $|\varphi_e\rangle$  vers l'état  $|\varphi_m\rangle$  est donc :

$$\bar{P}_{e \rightarrow m}^+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{(\bar{N}+1)\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{em}|^2$$

La probabilité d'émission induite par unité de temps de photon à la pulsation  $\omega$  pour la transition de l'état  $|\varphi_e\rangle$  vers l'état  $|\varphi_m\rangle$  est :

$$\bar{P}_{e \rightarrow m}^{+i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{\bar{N}\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{em}|^2$$

La probabilité d'émission spontanée par unité de temps de photon à la pulsation  $\omega$  pour la transition de l'état  $|\varphi_e\rangle$  vers l'état  $|\varphi_m\rangle$  est :

$$\bar{P}_{e \rightarrow m}^{+s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\hbar} \cdot \frac{\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{em}|^2$$

La probabilité d'absorption par unité de temps de photon à la pulsation  $\omega$  pour la transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$  est :

$$\bar{P}_{m \rightarrow e}^- = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\hbar} \cdot \frac{\bar{N}\omega^3}{c^3} |\bar{d}_{em}|^2$$

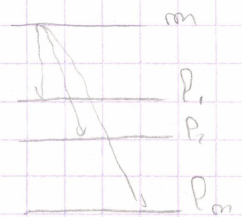
## Remarques.

- Les intensités des raies de transition sont proportionnelles aux probabilités de transition :

$$I = \text{cte.} \cdot \bar{P}$$

- La somme sur tous les niveaux d'énergie possible, des probabilités d'émission spontanée par unité de temps de photons d'un niveau donné, est inversement égale à la durée de vie  $\tau$  de ce niveau :

$$\sum_{i \text{ permis}} \bar{P}_{m \rightarrow p_i}^{+s} = \frac{1}{\tau}$$



## 7) Règles de sélection.

L'hamiltonien total du système atomique est de la forme :

$$\mathcal{H}(t) = H_0 + V(t)$$

avec :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

et :

$$V(t) = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}(\vec{r}, t)^2$$

Dans l'hamiltonien d'interaction  $V(t)$  on peut négliger l'effet du terme en  $\vec{A}(\vec{r}, t)^2$  devant celui du terme en  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ .

Nous avons donc :

$$V(t) = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)$$

a) Hamiltonien dipolaire électrique

i) Approximation dipolaire électrique. Interprétation physique.

Nous avons :

$$\frac{\vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t)}{\vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)} \approx \frac{a_0}{\lambda}$$

Dans les domaines spectraux utilisés en physique atomique on a :

$$a_0 \ll \lambda$$

donc on en déduit que :

$$\vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \ll \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

d'où :

$$V(t) = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

Le potentiel vecteur est donné par la relation :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_k \vec{e}_k e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + A_k^* \vec{e}_k^* e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Nous avons alors pour l'Hamiltonien d'interaction :

$$V(t) = -\frac{q}{m} A_k \vec{e}_k \vec{p} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} - \frac{q}{m} A_k^* \vec{e}_k^* \vec{p} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Nous posons :

$$V = -\frac{q}{m} A_k \vec{e}_k \vec{p} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

d'où l'expression de l'hamiltonien d'interaction :

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^* e^{-i\omega t}$$

Développons l'exponentielle  $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  en puissances de  $\vec{k}\cdot\vec{r}$  :

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 - i\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}\cdot\vec{r})^2 - \dots$$

$\vec{k}\cdot\vec{r}$  étant de l'ordre de  $k \cdot a_0$ , on a :

$$\vec{k}\cdot\vec{r} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1$$

On obtiendra donc une bonne approximation de  $V(t)$  en regardant que le premier terme du développement de l'exponentielle. Nous avons donc :

$$V = -\frac{q}{m} A_k \vec{e}_k \cdot \vec{p}$$

Si on choisit l'origine des temps de façon que la constante  $A_k$  soit imaginaire pure, nous avons :

$$A_k = i |A_k|$$

d'où :

$$V = -\frac{i q}{m} |A_k| \vec{e}_k \cdot \vec{p}$$

Nous avons alors pour l'hamiltonien d'interaction  $V(t)$  :

$$V_{DE}(t) = -\frac{i q}{m} |A_k| \vec{p} \left( \vec{e}_k e^{i\omega t} - \vec{e}_k^* e^{-i\omega t} \right)$$

Si on considère une onde électromagnétique polarisée rectilignement ( $\vec{e}_k = \vec{e}_z$ ) nous avons :

$$V_{DE}(t) = 2 \frac{q}{m} |A_k| \vec{p} \cdot \vec{e}_z \sin \omega t$$

c'est à dire :

$$V_{DE}(t) = 2 \frac{q}{m} |A_k| p_z \cdot \sin \omega t$$

Si on considère une onde électromagnétique polarisée circulairement ( $\vec{e}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x \pm i \vec{e}_y)$ ) nous aurons :

$$V_{DE}(t) = \sqrt{2} \frac{q}{m} |A_k| \vec{p} (\vec{e}_x \sin \omega t \pm \vec{e}_y \cos \omega t)$$

c'est à dire :

$$V_{DE}(t) = \sqrt{2} \frac{q}{m} |A_k| (p_x \sin \omega t \pm p_y \cos \omega t)$$

### ii) Eléments de matrice de l'hamiltonien dipolaire électrique

Nous avons la relation :

$$\vec{p} = - \frac{i m}{\hbar} [\vec{r}, H_0]$$

d'où on en déduit :

$$\langle \varphi_b | \vec{p} | \varphi_a \rangle = i m \omega_{ba} \langle \varphi_b | \vec{r} | \varphi_a \rangle$$

où  $\omega_{ba}$  est la pulsation de Bohr :

$$\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

et où  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  sont deux états possibles du système atomique.

Le système atomique considéré, étant un système à un électron de valence, il possèdera la symétrie sphérique. Nous utiliserons donc une représentation en harmonique sphérique pour les fonctions d'onde  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$  des états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$ .

Nous écrivons ces fonctions d'onde sous la forme :

$$\varphi_a(\vec{r}) = R_{m_a}(r) Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi)$$

$$\varphi_b(\vec{r}) = R_{m_b}(r) Y_{l_b}^{m_b}(\theta, \varphi)$$

Les éléments de matrice de  $V_{oe}(t)$  sont donnés par la relation :

$$\langle \varphi_b | V_{oe}(t) | \varphi_a \rangle = -i \frac{q}{m} |A_k| \langle \varphi_b | \vec{p} | \varphi_a \rangle \{ \vec{e}_k e^{i\omega t} - \vec{e}_k^* e^{-i\omega t} \}$$

c'est à dire :

$$\langle \varphi_b | V_{oe}(t) | \varphi_a \rangle = q \omega_{ba} |A_k| \langle \varphi_b | \vec{r} | \varphi_a \rangle \{ \vec{e}_k e^{i\omega t} - \vec{e}_k^* e^{-i\omega t} \}$$

soit encore :

$$\langle \varphi_b | V_{oe}(t) | \varphi_a \rangle = \omega_{ba} |A_k| \vec{d}_{ba} \{ \vec{e}_k e^{i\omega t} - \vec{e}_k^* e^{-i\omega t} \}$$

où  $\vec{d}_{ba}$  est le moment dipolaire électrique défini par :

$$\vec{d}_{ba} = q \langle \varphi_b | \vec{r} | \varphi_a \rangle$$

Les éléments de matrice de  $V_{oe}(t)$  sont donc finalement proportionnels à ceux de  $\vec{r}$ .

### iii) Règles de sélection des transitions dipolaires électriques.

Si l'élément de matrice de  $V_{oe}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  est différent de zéro, c'est à dire encore si  $\langle \varphi_b | \vec{r} | \varphi_a \rangle$  est non nul, on dit que la transition de  $|\varphi_a\rangle$  vers  $|\varphi_b\rangle$  est dipolaire électrique.

Si au contraire l'élément de matrice de  $V_{oe}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  est nul, il faudra pousser plus loin le développement de  $V(t)$  et la transition correspondante sera soit dipolaire magnétique, soit quadipolaire magnétique, etc...

Comme  $V_{oe}(t)$  est beaucoup plus grand que les termes suivants du développement de  $V(t)$  en puissances de  $\frac{a_0}{\lambda}$ , les transitions dipolaires électriques seront de loin les plus intenses. En fait la plupart des raies optiques émises par les atomes correspondent à des transitions dipolaires électriques.

Considérons une onde électromagnétique polarisée rectiligne-ment ( $\vec{e}_k = \vec{e}_z$ ). Nous avons :

$$V_{oe}(t) = 2 \frac{q}{m} |A_k| p_z \sin \omega t$$

d'où les éléments de matrice de  $V_{oe}(t)$  :

$$\langle \varphi_b | V_{oe}(t) | \varphi_a \rangle = 2 i q \omega_{ba} |A_k| \sin \omega t \cdot \langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle$$

$i \sin \omega t \rightarrow \cos \omega t$

L'élément de matrice de  $V_{oe}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  est différent de zéro si  $\langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle$  est non nul.

Nous avons en coordonnées sphériques :

$$z = r \cdot \cos \theta$$

Nous avons de plus :

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

Nous en déduisons donc que :

$$z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot r \cdot Y_1^0(\theta, \varphi)$$

Nous avons :

$$\langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{\infty} R_{m_b}(r) R_{m_a}(r) r^3 dr \iint_{\theta, \varphi} Y_{l_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) \cdot Y_1^0(\theta, \varphi) \cdot Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

avec :

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$$

L'élément de matrice  $\langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle$  est donc proportionnel à l'intégrale angulaire :

$$\langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle \propto \int_{\theta, \varphi} Y_{\ell_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) \cdot Y_1^0(\theta, \varphi) \cdot Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta, \varphi) \, d\Omega$$

Nous avons la relation :

$$Y_1^0(\theta, \varphi) \cdot Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta, \varphi) = C_1 Y_{\ell_a+1}^{m_a}(\theta, \varphi) + C_2 Y_{\ell_a-1}^{m_a}(\theta, \varphi)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes que l'on peut calculer en utilisant la relation de composition des harmoniques sphériques :

$$Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta, \varphi) \cdot Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{\ell=\ell_1-\ell_2}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell+1)}} \langle \ell_1, \ell_2, 0, 0 | \ell, 0 \rangle \langle \ell_1, \ell_2, m_1, m_2 | \ell, m \rangle Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

où les coefficients  $\langle \ell_1, \ell_2, 0, 0 | \ell, 0 \rangle$  et  $\langle \ell_1, \ell_2, m_1, m_2 | \ell, m \rangle$  sont des coefficients de Clebsch-Gordan.

Nous avons donc :

$$\langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle \propto C_1 \int_{\theta, \varphi} Y_{\ell_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) Y_{\ell_a+1}^{m_a}(\theta, \varphi) \, d\Omega + C_2 \int_{\theta, \varphi} Y_{\ell_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) Y_{\ell_a-1}^{m_a}(\theta, \varphi) \, d\Omega$$

L'élément de matrice  $\langle \varphi_b | z | \varphi_a \rangle$  est donc différent de zéro que si l'on a les relations :

$$\ell_b = \ell_a + 1$$

$$\ell_b = \ell_a - 1$$

$$m_a = m_b$$

c'est à dire :

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta m = 0$$

Considérons une onde électromagnétique polarisée circulairement  $(\vec{e}_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x \pm i\vec{e}_y))$ . Nous avons:

$$V_{0e}(t) = \sqrt{2} \frac{q}{m} |A_k| (p_x \sin \omega t \pm p_y \cos \omega t)$$

d'où les éléments de matrice de  $V_{0e}(t)$ :

$$\langle \varphi_b | V_{0e}(t) | \varphi_a \rangle = i\sqrt{2} q \omega_{ba} |A_k| (\sin \omega t \langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle \pm \cos \omega t \langle \varphi_b | y | \varphi_a \rangle)$$

L'élément de matrice de  $V_{0e}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  est différent de zéro si  $\sin \omega t \langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle \pm \cos \omega t \langle \varphi_b | y | \varphi_a \rangle$  est non nul, c'est à dire si  $\langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle$  ou  $\langle \varphi_b | y | \varphi_a \rangle$  sont non nul.

Nous avons en coordonnées sphériques:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

et:

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

Nous avons de plus:

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

Nous en déduisons donc que:

$$x = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^{-1}(\theta, \varphi) - Y_1^1(\theta, \varphi))$$

et:

$$y = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^{-1}(\theta, \varphi) + Y_1^1(\theta, \varphi))$$

Nous avons alors les éléments de matrice  $\langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle$  et  $\langle \varphi_b | y | \varphi_a \rangle$ :

$$\langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int_0^2 R_{m_b}(r) \cdot R_{m_a}(r) r^3 dr$$

$$\times \iint_{\theta, \varphi} Y_{l_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) (Y_1^{-1}(\theta, \varphi) - Y_1^1(\theta, \varphi)) Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

et :

$$\langle \varphi_b | y | \varphi_a \rangle = i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int_0^2 R_{m_b}(r) \cdot R_{m_a}(r) r^3 dr$$

$$\times \iint_{\theta, \varphi} Y_{l_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) (Y_1^{-1}(\theta, \varphi) + Y_1^1(\theta, \varphi)) Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

avec :

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

Les deux éléments de matrice sont donc proportionnels aux intégrales angulaires :

$$\langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle \propto \iint_{\theta, \varphi} Y_{l_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) (Y_1^{-1}(\theta, \varphi) - Y_1^1(\theta, \varphi)) Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

et :

$$\langle \varphi_b | y | \varphi_a \rangle \propto \iint_{\theta, \varphi} Y_{l_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) (Y_1^{-1}(\theta, \varphi) + Y_1^1(\theta, \varphi)) Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Nous avons les relations :

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) \cdot Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) = C_{1,1} Y_{l_a-1}^{m_a-1}(\theta, \varphi) + C_{1,2} Y_{l_a+1}^{m_a-1}(\theta, \varphi)$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) \cdot Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi) = C_{2,1} Y_{l_a-1}^{m_a+1}(\theta, \varphi) + C_{2,2} Y_{l_a+1}^{m_a+1}(\theta, \varphi)$$

où les  $C_{i,j}$  sont des constantes que l'on peut calculer en utilisant la relation de composition des harmoniques sphériques.

En reportant ces deux relations dans les intégrales angulaires, on trouvera que les éléments de matrice  $\langle \varphi_b | x | \varphi_a \rangle$

et  $\langle \varphi_b | Y | \varphi_a \rangle$  sont différents de zéro que si l'on a les relations :

$$l_b = l_a + 1$$

$$l_b = l_a - 1$$

$$m_b = m_a + 1$$

$$m_b = m_a - 1$$

c'est à dire :

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = \pm 1$$

Une onde électromagnétique de polarisation quelconque est une combinaison linéaire d'ondes électromagnétiques de polarisation rectiligne et de polarisation circulaire.

Nous aurons par une onde électromagnétique de polarisation quelconque, les règles de sélection des transitions dipolaires électriques :

$$\Delta l = -1; +1$$

$$\Delta m = -1; 0; +1$$

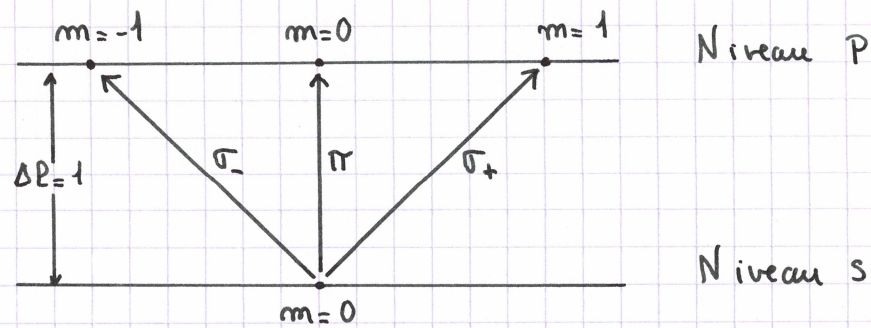
On distingue cependant trois types de transitions dipolaires électriques :

- par  $\Delta m = -1$ , on a la transition dipolaire électrique  $\sigma_-$  qui correspond à une onde électromagnétique de polarisation circulaire droite ;

- par  $\Delta m = 0$ , on a la transition dipolaire électrique  $\pi$  qui correspond à une onde électromagnétique de polarisation rectiligne ;

- par  $\Delta m = +1$ , on a la transition dipolaire électrique  $\sigma_+$  qui correspond à une onde électromagnétique de polarisation circulaire gauche.

Nous pouvons représenter graphiquement ces transitions sous la forme d'un diagramme de Kastler.



Remarques.

Les opérateurs  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont des opérateurs impairs. Ils ne peuvent connecter que deux états de parité différente. Comme les parités de  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  sont celles de  $P_a$  et  $P_b$ ,  $\Delta l$  doit être impair, ce qui est compatible avec la condition  $\Delta l = \pm 1$ .

S'il existe un couplage spin-orbite entre  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$ , les états stationnaires de l'électron sont repérés par les nombres quantiques  $l, s, J, m_J$  (avec  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ). Les règles de sélection des transitions dipolaires électriques s'obtiennent en cherchant les éléments de matrice non nuls de  $\vec{r}$  dans la base  $\{|l, s, J, m_J\rangle\}$ . En utilisant les développements de ces vecteurs de base sur les kets  $|l, m\rangle$  et  $|s, m_s\rangle$ , on trouve à partir des conditions  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta m = 0, \pm 1$  les règles de sélection :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1$$

Notons qu'une transition  $\Delta J = 0$  n'est pas interdite (sauf

si  $J_a = J_b$ ); ceci provient de ce que  $J$  n'est pas lié à la parité du niveau.

## b) Hamiltonien dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

### i) Termes d'ordre supérieur dans l'hamiltonien d'interaction.

L'hamiltonien d'interaction du système atomique avec le champ électromagnétique est:

$$V(t) = -\frac{q}{m} \bar{p} \cdot \bar{A}(\bar{r}, t) - \frac{q}{m} \bar{S} \cdot \bar{B}(\bar{r}, t)$$

Nous avons pour le potentiel vecteur  $\bar{A}(\bar{r}, t)$ :

$$\bar{A}(\bar{r}, t) = A_k \cdot \bar{e}_k e^{-i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)} + A_k^* \cdot \bar{e}_k^* e^{i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)}$$

et pour le champ magnétique  $\bar{B}(\bar{r}, t)$ :

$$\bar{B}(\bar{r}, t) = -i\bar{k} \times \bar{e}_k A_k e^{-i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)} + i\bar{k} \times \bar{e}_k^* A_k^* e^{i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)}$$

On choisit l'origine des temps de façon que la constante  $A_k$  soit imaginaire pure:

$$A_k = i |A_k|$$

Nous aurons alors pour le potentiel vecteur:

$$\bar{A}(\bar{r}, t) = i |A_k| \bar{e}_k e^{-i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)} - i |A_k| \bar{e}_k^* e^{i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)}$$

et pour le champ magnétique:

$$\bar{B}(\bar{r}, t) = |A_k| \cdot \bar{k} \times \bar{e}_k \cdot e^{-i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)} - |A_k| \bar{k} \times \bar{e}_k^* e^{i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)}$$

Considérons que le champ électromagnétique est polarisé

rectilignement ( $\vec{e}_k^* = \vec{e}_k$ ) suivant l'un des trois axes  $Ox, Oy, Oz$ .

Nous aurons alors pour le potentiel vecteur:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = i |A_k| \vec{e}_k (e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} - e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)})$$

et pour le champ magnétique:

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = |A_k| \vec{k} \times \vec{e}_k (e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)})$$

Développons l'exponentielle  $e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  en puissances de  $\vec{k}\cdot\vec{r}$ :

$$e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 \pm i\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}\cdot\vec{r})^2 + \dots$$

Le premier terme du développement de l'exponentielle nous donnera le potentiel vecteur:

$$\vec{A}_1(\vec{r}, t) = -2 |A_k| \vec{e}_k \sin \omega t$$

Le second terme du développement de l'exponentielle nous donnera le potentiel vecteur:

$$\vec{A}_2(\vec{r}, t) = 2 |A_k| \vec{e}_k (\vec{k}\cdot\vec{r}) \cos \omega t$$

Le premier terme du développement de l'exponentielle nous donnera le champ magnétique:

$$\vec{B}_1(\vec{r}, t) = 2 |A_k| (\vec{k} \times \vec{e}_k) \cos \omega t$$

Nous pourrions ainsi calculer tous les termes  $\vec{A}_i(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}_i(\vec{r}, t)$ . Le potentiel vecteur pourra s'écrire sous la forme d'un développement:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \vec{A}_i(\vec{r}, t)$$

et de même pour le champ magnétique :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \vec{B}_i(\vec{r}, t)$$

Nous pouvons écrire l'hamiltonien d'interaction sous la forme :

$$V(t) = 2 \frac{q}{m} |A_k| \vec{p} \cdot \vec{e}_k \sin \omega t - 2 \frac{q}{m} |A_k| (\vec{p} \cdot \vec{e}_k) (\vec{k} \cdot \vec{r}) \cos \omega t - 2 \frac{q}{m} |A_k| \vec{S} \cdot (\vec{k} \times \vec{e}_k) \cos \omega t$$

Le premier terme de cet hamiltonien d'interaction est l'hamiltonien dipolaire électrique :

$$V_{DE}(t) = 2 \frac{q}{m} |A_k| \vec{p} \cdot \vec{e}_k \sin \omega t$$

Le rapport des deux autres termes de cet hamiltonien d'interaction à  $V_{DE}(t)$  est de l'ordre de  $\frac{a_0}{\lambda}$ . Ces deux autres termes sont donc des termes d'ordre supérieur par rapport à  $V_{DE}(t)$ .

Nous avons donc :

$$V(t) = V_{DE}(t) - 2 \frac{q}{m} |A_k| \cos \omega t \cdot ( (\vec{p} \cdot \vec{e}_k) (\vec{k} \cdot \vec{r}) + \vec{S} \cdot (\vec{k} \times \vec{e}_k) )$$

Posons :

$$K_k = (\vec{p} \cdot \vec{e}_k) (\vec{k} \cdot \vec{r}) + \vec{S} \cdot (\vec{k} \times \vec{e}_k)$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Ox$  :

$$\vec{e}_k = \vec{e}_x \quad \vec{k} = k \vec{e}_z \perp \vec{e}_x$$

nous avons alors :

$$K_x = k (Z \cdot p_x + S_y)$$

Nous pouvons écrire :

$$Z \cdot p_x = \frac{1}{2}(Z p_x - X p_z) + \frac{1}{2}(Z p_x + X p_z)$$

c'est à dire :

$$Z \cdot p_x = \frac{1}{2} L_y + \frac{1}{2} (Z p_x + X p_z)$$

puisque :

$$L_y = Z p_x - X p_z$$

car :

$$\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$$

Nous aurons donc :

$$K_x = \frac{\hbar}{2} (L_y + 2S_y + Z p_x + X p_z)$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $oy$  :

$$\vec{e}_k = \vec{e}_y$$

nous aurons alors :

$$K_y = \frac{\hbar}{2} (L_z + 2S_z + X p_y + Y p_x)$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $oz$  :

$$\vec{e}_k = \vec{e}_z$$

nous aurons alors :

$$K_z = \frac{\hbar}{2} (L_x + 2S_x + Y p_z + Z p_y)$$

Nous aurons donc pour un champ électromagnétique, de polarisation rectiligne  $\vec{e}_k$ , la relation :

$$K_k = \frac{1}{2} \left( (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{k} \times \vec{e}_k) + (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{p} \cdot \vec{e}_k) + (\vec{r} \cdot \vec{e}_k)(\vec{p} \cdot \vec{k}) \right)$$

L'hamiltonien d'interaction du système atomique avec le champ électromagnétique s'écrit :

$$V(t) = V_{DE}(t) + V_{DM}(t) + V_{QE}(t)$$

où  $V_{DE}(t)$  est l'hamiltonien dipolaire électrique :

$$V_{DE}(t) = \frac{2q}{m} |A_k| \vec{p} \cdot \vec{e}_k \sin \omega t$$

$V_{DM}(t)$  est l'hamiltonien dipolaire magnétique :

$$V_{DM}(t) = -\frac{q}{m} |A_k| (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{k} \times \vec{e}_k) \cos \omega t$$

$V_{QE}(t)$  est l'hamiltonien quadripolaire électrique :

$$V_{QE}(t) = -\frac{q}{m} |A_k| \left( (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{p} \cdot \vec{e}_k) + (\vec{r} \cdot \vec{e}_k)(\vec{p} \cdot \vec{k}) \right) \cos \omega t$$

Remarques.

- On appelle  $E_1$  les termes dipolaires électriques.
- On appelle  $E_2$  les termes quadripolaires électriques.
- On appelle  $M_1$  les termes dipolaires magnétiques.

## ii) Transitions dipolaires magnétiques

L'hamiltonien dipolaire magnétique est :

$$V_{DM}(t) = -\frac{q}{m} |A_k| (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{k} \times \vec{e}_k) \cos \omega t$$

Les éléments de matrice de  $V_{0n}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  sont donnés par la relation:

$$\langle \varphi_b | V_{0n}(t) | \varphi_a \rangle = -\frac{q}{m} |A_k| (\vec{k} \times \vec{e}_k) \cdot \cos \omega t \cdot \langle \varphi_b | \vec{L} + 2\vec{S} | \varphi_a \rangle$$

L'élément de matrice de  $V_{0n}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  est différent de zéro si  $\langle \varphi_b | \vec{L} + 2\vec{S} | \varphi_a \rangle$  est non nul.

Nous avons:

$$\langle \varphi_b | \vec{L} + 2\vec{S} | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \vec{L} | \varphi_a \rangle + 2 \langle \varphi_b | \vec{S} | \varphi_a \rangle$$

avec:

$$\vec{L} = L_x \cdot \vec{e}_x + L_y \cdot \vec{e}_y + L_z \cdot \vec{e}_z$$

et:

$$\vec{S} = S_x \cdot \vec{e}_x + S_y \cdot \vec{e}_y + S_z \cdot \vec{e}_z$$

L'élément de matrice  $\langle \varphi_b | \vec{L} + 2\vec{S} | \varphi_a \rangle$  est différent de zéro si les éléments de matrice  $\langle \varphi_b | \vec{L} | \varphi_a \rangle$  et  $\langle \varphi_b | \vec{S} | \varphi_a \rangle$  sont non nuls, c'est à dire si chacun des éléments de matrice  $\langle \varphi_b | L_k | \varphi_a \rangle$  et  $\langle \varphi_b | S_k | \varphi_a \rangle$  sont non nuls.

Nous avons les relations:

$$L_x = \frac{1}{2} (L_+ + L_-)$$

et:

$$L_y = \frac{1}{2i} (L_+ - L_-)$$

Les fonctions d'onde sont de la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = R_m(r) \cdot Y_p^m(\theta, \varphi)$$

Nous aurons les relations :

$$L_{\pm} (R_m(r) \cdot Y_p^m(\theta, \varphi)) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} R_m(r) Y_p^{m \pm 1}(\theta, \varphi)$$

et :

$$L_z (R_m(r) \cdot Y_p^m(\theta, \varphi)) = m \hbar R_m(r) \cdot Y_p^m(\theta, \varphi)$$

Nous avons par l'élément de matrice  $\langle \varphi_b | L_k | \varphi_a \rangle$  la relation :

$$\langle \varphi_b | L_k | \varphi_a \rangle = \int \varphi_b^*(\vec{r}) L_k \varphi_a(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Cet élément de matrice est donc proportionnel à l'intégrale angulaire :

$$\langle \varphi_b | L_k | \varphi_a \rangle \propto \int \int_{\theta, \varphi} Y_{p_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) \cdot L_k \cdot Y_{p_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Pour  $L_k = L_{\pm}$  nous aurons la relation :

$$\langle \varphi_b | L_{\pm} | \varphi_a \rangle \propto \int \int_{\theta, \varphi} Y_{p_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) \cdot Y_{p_a}^{m_a \pm 1}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Donc l'élément de matrice  $\langle \varphi_b | L_{\pm} | \varphi_a \rangle$  est différent de zéro si l'on a les relations :

$$l_b = l_a$$

$$m_b = m_a \pm 1$$

Pour  $L_k = L_z$  nous aurons la relation :

$$\langle \varphi_b | L_z | \varphi_a \rangle \propto \int_{\theta, \varphi} Y_{\ell_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Donc l'élément de matrice  $\langle \varphi_b | L_z | \varphi_a \rangle$  est différent de zéro si l'on a les relations :

$$\begin{aligned} \ell_b &= \ell_a \\ m_b &= m_a \end{aligned}$$

Les éléments de matrice  $\langle \varphi_b | L_k | \varphi_a \rangle$  sont donc différents de zéro si l'on a :

$$\begin{aligned} \Delta \ell &= 0 \\ \Delta m_\ell &= -1; 0; +1 \end{aligned}$$

En menant le même raisonnement on trouvera que les éléments de matrice  $\langle \varphi_b | S_k | \varphi_a \rangle$  sont différents de zéro si l'on a :

$$\begin{aligned} \Delta \ell &= 0 \\ \Delta m_s &= -1; 0; +1 \end{aligned}$$

Nous aurons pour une onde électromagnétique de polarisation quelconque, les règles de sélection des transitions dipolaires magnétiques :

$$\begin{aligned} \Delta \ell &= 0 \\ \Delta m_\ell &= -1; 0; +1 \\ \Delta m_s &= -1; 0; +1 \end{aligned}$$

Remarques.

- En présence d'un couplage spin-orbite, les états propres de  $H_0$  sont repérés par les nombres

quantiques  $l$  et  $J$ .  $L_k$  et  $S_k$  ne commutent pas avec  $\vec{J}^2$ ,  $V_{DH}(t)$  peut connecter des états de même  $l$  mais de  $J$  différents. En utilisant les formules de composition d'un moment cinétique  $l$  et d'un moment cinétique  $\frac{1}{2}$ , on peut montrer aisément que les règles de sélection précédentes deviennent :

$$\Delta l = 0$$

$$\Delta J = -1; 0; +1$$

$$\Delta m_j = -1; 0; +1$$

- La transition hyperfine entre les niveaux  $F=0$  et  $F=1$  de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est une transition dipolaire magnétique car les composantes de  $\vec{S}$  ont des éléments de matrice non nuls entre les états de la multiplicité  $F=1$  et l'état  $|F=0, m_F=0\rangle$ .

### iii) Transitions quadripolaires électriques

L'hamiltonien quadripolaire électrique est :

$$V_{QE}(t) = -\frac{q}{m} |A_k| \left( (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{p} \cdot \vec{e}_k) + (\vec{r} \cdot \vec{e}_k)(\vec{p} \cdot \vec{k}) \right) \cos \omega t.$$

On pose :

$$T_k = (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{p} \cdot \vec{e}_k) + (\vec{r} \cdot \vec{e}_k)(\vec{p} \cdot \vec{k})$$

Nous aurons alors :

$$V_{QE}(t) = -\frac{q}{m} |A_k| \cdot T_k \cdot \cos \omega t$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Ox$  ( $\vec{e}_k = \vec{e}_x$ ), nous aurons :

$$T_x = k (Z p_x + X p_z)$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Oy$  ( $\vec{e}_k = \vec{e}_y$ ), nous avons :

$$T_y = k (X p_y + Y p_x)$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Oz$  ( $\vec{e}_k = \vec{e}_z$ ), nous avons :

$$T_z = k (Y p_z + Z p_y)$$

L'hamiltonien libre du système atomique est :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

Nous avons la relation de commutation :

$$[R_i R_j, H_0] = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 [R_i R_j, p_k^2]$$

Nous avons les deux relations de commutation :

$$[R_i, p_j] = i\hbar J_{ij}$$

et :

$$[R_i, R_j] = 0$$

donc nous avons :

$$[R_i \cdot R_j, H_0] = [R_j \cdot R_i, H_0]$$

et :

$$[R_i \cdot R_j, p_k^2] = 2i\hbar (p_k \cdot R_i J_{jk} + R_j \cdot p_k J_{ik})$$

Nous aurons alors :

$$[R_i \cdot R_j, H_0] = i \frac{\hbar}{m} (p_i \cdot R_j + R_i \cdot p_j)$$

d'où on en déduit la relation :

$$p_i \cdot R_j + R_i \cdot p_j = -i \frac{m}{\hbar} [R_i \cdot R_j, H_0]$$

Nous pouvons donc écrire :

$$T_k = -i \frac{m}{\hbar} [(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k), H_0]$$

d'où l'hamiltonien quadrupolaire électrique :

$$V_{QE}(t) = i \frac{q}{\hbar} |A_k| [(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k), H_0] \cdot \cos \omega t$$

Les éléments de matrice de  $V_{QE}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  sont donnés par la relation :

$$\langle \varphi_b | V_{QE}(t) | \varphi_a \rangle = i \frac{q}{\hbar} |A_k| \cos \omega t \langle \varphi_b | [(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k), H_0] | \varphi_a \rangle$$

L'élément de matrice de  $V_{QE}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  est différent de zéro si  $\langle \varphi_b | [(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k), H_0] | \varphi_a \rangle$  est non nul.

Nous avons :

$$\langle \varphi_b | [(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k), H_0] | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) \cdot H_0 - H_0 (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle$$

c'est à dire :

$$\langle \varphi_b | [(\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k), H_0] | \varphi_a \rangle = (E_a - E_b) \cdot \langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle$$

Nous aurons donc pour les éléments de matrice  $\langle \varphi_b | V_{QE}(t) | \varphi_a \rangle$  la relation :

$$\langle \varphi_b | V_{QE}(t) | \varphi_a \rangle = i q \omega_{ab} |A_k| \cos \omega t \cdot \langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle$$

où  $\omega_{ab}$  est la pulsation de Bohr :

$$\omega_{ab} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$$

L'élément de matrice de  $V_{QE}(t)$  entre les états  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  sont différents de zéro si  $\langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle$  est non nul.

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Ox$  ( $\vec{e}_k = \vec{e}_x$ ), nous avons :

$$\langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle = k \langle \varphi_b | Z X | \varphi_a \rangle$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Oy$  ( $\vec{e}_k = \vec{e}_y$ ), nous avons :

$$\langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle = k \langle \varphi_b | X Y | \varphi_a \rangle$$

Si le vecteur polarisation  $\vec{e}_k$  est suivant l'axe  $Oz$  ( $\vec{e}_k = \vec{e}_z$ ), nous avons :

$$\langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{k})(\vec{r} \cdot \vec{e}_k) | \varphi_a \rangle = k \langle \varphi_b | Y Z | \varphi_a \rangle$$

Nous avons en coordonnées sphériques :

$$X = r \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

$$Y = r \sin \theta \cdot \sin \varphi$$

$$Z = r \cos \theta$$

Nous avons par les harmoniques sphériques  $Y_1^0(\theta, \varphi)$  et  $Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi)$  les relations :

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

et :

$$Y_{1,1}^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

Nous aurons alors :

$$x = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1,1}^{-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}^{1}(\theta, \varphi))$$

$$y = i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1,1}^{-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}^{1}(\theta, \varphi))$$

$$z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1,0}^0(\theta, \varphi)$$

Nous en déduisons les relations :

$$zx = \frac{2\sqrt{2}}{3} \pi r^2 (C_1 Y_2^{-1}(\theta, \varphi) + C_2 Y_2^1(\theta, \varphi))$$

$$xy = \frac{2}{3} i \pi r^2 (C_3 Y_0^0(\theta, \varphi) + C_4 Y_2^{-2}(\theta, \varphi) + C_5 Y_2^0(\theta, \varphi) + C_6 Y_2^2(\theta, \varphi))$$

$$yz = \frac{2\sqrt{2}}{3} i \pi r^2 (C_7 Y_2^{-1}(\theta, \varphi) + C_8 Y_2^1(\theta, \varphi))$$

où les  $C_i$  sont des constantes que l'on peut calculer en utilisant la relation de composition des harmoniques sphériques.

Une onde électromagnétique de polarisation quelconque est une superposition linéaire d'ondes électromagnétiques de polarisation rectiligne.

Nous aurons donc :

$$(\vec{a} \cdot \vec{e}_k)(\vec{a} \cdot \vec{k}) = k r^2 (D_{0,1} Y_0^0(\theta, \varphi) + D_{2,1} Y_2^{-1}(\theta, \varphi) + D_{2,2} Y_2^1(\theta, \varphi) + D_{2,3} Y_2^0(\theta, \varphi) \\ + D_{2,4} Y_2^{-2}(\theta, \varphi) + D_{2,5} Y_2^2(\theta, \varphi))$$

où les  $D_{i,j}$  sont des coefficients de proportionnalité.

L'élément de matrice  $\langle \varphi_b | (\vec{a} \cdot \vec{e}_k)(\vec{a} \cdot \vec{k}) | \varphi_a \rangle$  est proportionnel à l'intégrale angulaire :

$$\langle \varphi_b | (\vec{r} \cdot \vec{e}_k) (\vec{r} \cdot \vec{k}) | \varphi_a \rangle \propto \int \int_{\theta, \varphi} Y_{\ell_b}^{m_b*}(\theta, \varphi) \left( D_{0,0} Y_0^0(\theta, \varphi) + D_{2,1} Y_2^2(\theta, \varphi) + D_{2,2} Y_2^1(\theta, \varphi) \right. \\ \left. + D_{2,3} Y_2^0(\theta, \varphi) + D_{2,4} Y_2^1(\theta, \varphi) + D_{2,5} Y_2^2(\theta, \varphi) \right) Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Cet élément de matrice est différent de zéro si l'on a les relations :

$$\ell_b = \ell_a$$

$$\ell_b = \ell_a \pm 2$$

$$m_b = m_a$$

$$m_b = m_a \pm 1$$

$$m_b = m_a \pm 2$$

Nous aurons pour une onde électromagnétique de polarisation quelconque, les règles de sélection des transitions quadru-polaires électriques :

$$\Delta \ell = -2 ; 0 ; +2$$

$$\Delta m = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$$

Remarques.

- $V_{0M}(t)$  et  $V_{QE}(t)$  sont des opérateurs pairs et ne peuvent donc relier que des états de même parité. Pour une transition donnée,  $V_{0M}(t)$  et  $V_{QE}(t)$  ne sont jamais en concurrence avec  $V_{0E}(t)$ , ce qui facilite l'observation des transitions dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques.

- La plupart des transitions qui se produisent dans le domaine des microondes ou des radiofréquences, en particulier les transitions de résonance magnétique, sont des transitions dipolaires magnétiques.

- Par une transition  $\Delta l = 0$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ , les deux opérateurs  $V_{DM}(t)$  et  $V_{QE}(t)$  ont simultanément des éléments de matrice différents de zéro. Il est cependant possible de trouver des conditions expérimentales où l'on induit seulement des transitions dipolaires magnétiques : il suffit de placer l'atome, non pas sur le trajet d'une onde plane, mais à l'intérieur d'une cavité ou de boucles de radiofréquence, en un point où  $\vec{B}$  est important alors que le gradient de  $\vec{E}$  est négligeable.

- Par une transition  $\Delta l = 2$ ,  $V_{DM}(t)$  ne peut être en concurrence avec  $V_{QE}(t)$  et la transition est quadrupolaire pure.

- Dans le domaine des fréquences optiques, on appelle implicitement raie permise toute raie du type  $E_1$  ou  $E_2$ .

- Dans le domaine des radiofréquences, on appellera implicitement raie permise toute raie du type  $E_1$ ,  $E_2$ , ou  $M_1$ .

## 8) Excitation non résonnante. Comparaison avec le modèle de l'électron élastiquement lié.

Nous supposons que l'atome, initialement dans l'état fondamental  $|\varphi_m\rangle$ , est excité par une onde plane non résonnante :  $\omega$  ne coïncide avec aucune des pulsations de Bohr associées aux transitions partant de  $|\varphi_m\rangle$ .

Sous l'effet de cette excitation, il apparaît un moment dipolaire électrique induit  $\vec{D}(t)$  oscillant à la pulsa.

tim  $\omega$  (mouvement forcé), et proportionnel au champ  $E$  lorsque  $E$  est faible (réponse linéaire).

### a) Modèle classique de l'électron élastiquement lié

Considérons un électron soumis à une force de rappel vers le point  $O$ , proportionnelle à l'élongation. L'énergie potentielle  $V(r)$  est alors:

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2$$

où  $\omega_0$  est la pulsation propre de l'électron.

L'équation du mouvement de l'électron est de la forme:

$$\frac{d^2}{dt^2} x(t) + \omega_0^2 x(t) = \frac{qE}{m} \cos \omega t$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique soumis à une force sinusoïdale.

La solution générale de cette équation est:

$$x(t) = A \cos(\omega_0 t - \varphi) + \frac{qE}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos \omega t$$

où  $A$  et  $\varphi$  sont des constantes réelles dépendant des conditions initiales.

Le premier terme de la solution générale  $A \cos(\omega_0 t - \varphi)$  représente la solution générale de l'équation sans le second membre (mouvement propre de l'électron); le deuxième terme est une solution particulière de l'équation avec second membre (mouvement forcé de l'électron).

Un amortissement faible fait disparaître au bout d'un certain temps  $T$  le mouvement propre et modifie très peu le mouvement forcé (pourvu que l'on soit loin de la résonance:  $|\omega_0 - \omega| \gg 1/T$ ). Nous ne nous occuperons donc finalement

que le dernier terme de la solution de l'équation :

$$X(t) = \frac{qE}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \cdot \cos \omega t$$

Un oscillateur possède le moment dipolaire induit :

$$D_x(t) = qX(t)$$

et un système de  $N$  oscillateurs aura le moment dipolaire induit :

$$D_x^N(t) = NqX(t)$$

### b) Calcul quantique du moment dipolaire induit

L'hamiltonien d'interaction est de la forme :

$$V(t) = -q(\vec{r} \cdot \vec{E})$$

avec :

$$\vec{E} = 2\omega_{em} A_k \sin \omega t \cdot \vec{e}_k$$

Dans une situation non résonnante ( $\omega \neq \omega_{em}$ ), le vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  de l'atome à l'instant  $t$  est donné par la relation :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} |\varphi_m\rangle + \frac{1}{i\hbar} \sum_{p \neq m} \left[ \int_0^t \langle \varphi_p | V(t') | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{em} t'} dt' \right] e^{-\frac{iE_p t}{\hbar}} |\varphi_p\rangle$$

c'est à dire :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} |\varphi_m\rangle - qA_0 \sum_{p \neq m} \frac{e^{-\frac{iE_p t}{\hbar}}}{2i\hbar} \langle \varphi_p | \vec{r} \cdot \vec{e}_k | \varphi_m \rangle F(t) |\varphi_p\rangle$$

avec :

$$A_0 = 2 \omega_{em} A_k$$

et :

$$F(t) = \frac{e^{-i\omega_{em}t} - e^{i\omega t}}{\omega_{em} - \omega} - \frac{e^{-i\omega_{em}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{em} + \omega}$$

On doit tenir compte de la durée de vie des niveaux excités. Cela revient à complexifier les énergies : on se replace les énergies  $E_m$  par les quantités complexes  $E_m - i\hbar \frac{\Gamma_m}{2}$ , où  $1/\Gamma_m$  est la durée de vie du niveau excité  $E_m$ . Nous avons donc :

$$\omega_{p_{em}}^* = \frac{E_e - E_m^*}{\hbar} = \frac{E_e - E_m}{\hbar} + \frac{1}{2} i(\Gamma_e + \Gamma_m) = \omega_{em} + \frac{1}{2} i(\Gamma_e + \Gamma_m)$$

$$F(t) = \frac{e^{-i\omega_{em}t} e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} - e^{i\omega t}}{\omega_{em} - \omega} - \frac{e^{-i\omega_{em}t} e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{em} + \omega}$$

$$\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_m$$

et comme ce se place dans le cas où  $\Gamma t \gg 1$ , alors :

$$F(t) \approx \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{em} + \omega} - \frac{e^{i\omega t}}{\omega_{em} - \omega}$$

Si on ne considère que les pulsations telles que :

$$\omega \ll \omega_{em}$$

alors nous aurons :

$$F(t) \approx -2i \frac{\omega_{em}}{\omega_{em}^2 - \omega^2} \sin \omega t$$

Le moment dipolaire induit  $\vec{D}$  est défini par la relation

$$\vec{D} = q \langle \psi(t) | \vec{r} | \psi(t) \rangle$$

Nous aurons donc :

$$\vec{D} = 2 \frac{q^2}{\hbar} \sum_{l \neq m} \frac{\omega_{em}}{\omega_{em}^2 - \omega^2} \langle \varphi_e | \vec{r} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \vec{r} | \varphi_e \rangle \vec{E}$$

Si on considère que le champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde électromagnétique est parallèle à l'axe  $Ox$ , la composante suivant l'axe  $Ox$  du moment dipolaire induit est donné par la relation:

$$D_x = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{p \neq m} \frac{\omega_{em}}{\omega_{pm}^2 - \omega^2} |\langle \psi_p | x | \psi_m \rangle|^2 E_x$$

avec:

$$E_x = A_0 \sin \omega t \cdot \vec{e}_x$$

Un système de  $N$  atomes aura le moment dipolaire induit:

$$D_x^N = \frac{2Nq^2}{\hbar} \sum_{p \neq m} \frac{\omega_{em}}{\omega_{pm}^2 - \omega^2} |\langle \psi_p | x | \psi_m \rangle|^2 E_x$$

### c) Discussion physique. Force d'oscillateur

On définit la force d'oscillateur pour la transition de l'état  $|\psi_m\rangle$  vers l'état  $|\psi_p\rangle$  par la quantité sans dimension:

$$f_{pm}^z = \frac{2m}{\hbar} \omega_{em} |\langle \psi_p | z | \psi_m \rangle|^2$$

Nous aurons pour la composante  $x$  la force d'oscillateur:

$$f_{pm}^x = \frac{2m}{\hbar} \omega_{em} |\langle \psi_p | x | \psi_m \rangle|^2$$

Les forces d'oscillateur satisfont à la règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn:

$$\sum_p f_{pm}^x = 1$$

Dans la description classique, nous avons pour un système de  $N$  oscillateurs le moment dipolaire induit :

$$D_x^{\text{cl.}}(t) = N q X(t)$$

Dans la description quantique, nous avons pour un système de  $N$  atomes le moment dipolaire induit :

$$D_x^{\text{q.}}(t) = \sum_p N f_{pm}^x \cdot q X_{pm}(t)$$

avec :

$$X_{pm}(t) = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_{pm}^2 - \omega^2} E_x$$

En comparant les deux expressions des moments dipolaires induits  $D_x^{\text{cl.}}(t)$  et  $D_x^{\text{q.}}(t)$ , on voit que tout se passe comme si on avait  $N$  oscillateurs classiques (car  $N = \sum_p N f_{pm}^x$ ) d'aut les pulsations propres ne seraient pas toutes égales, puisqu'elles coïncident avec les diverses pulsations de Bohr de l'atome associées aux transitions partant de  $|\varphi_m\rangle$ .

La proportion d'oscillateurs ayant la pulsation  $\omega_{pm}$  est  $f_{pm}^x$ .

## 9) Durée de vie des états excités et largeur des niveaux.

Le fait que dans un système quantique il y ait des transitions spontanées d'un niveau d'énergie excité vers un niveau d'énergie fondamental, laisse supposer que les états excités d'un système quantique ne peuvent pas être considérés comme étant des états strictement stationnaires. Si la probabilité de transition de l'état

excité vers un état fondamental est faible, l'état excité considéré est appelé état quasi-stationnaire.

Les états quasi-stationnaires sont caractérisés par une loi  $L(t)$  qui est une fonction déterminant la probabilité qu'après un temps  $t$  le système soit toujours dans l'état excité considéré. Si le temps  $t$  est suffisamment grand, comparé à la période caractéristique de l'état considéré, la loi  $L(t)$  de l'état excité est une loi exponentielle :

$$L(t) = e^{-\Gamma t}$$

La quantité  $\Gamma = \Gamma^{-1}$ , qui a les dimensions d'un temps, est appelée la durée de vie de l'état excité.

Remarque. Par abus de langage on appellera  $\Gamma$  la durée de vie de l'état excité.

Pour évaluer la durée de vie des états excités d'un système quantique, on doit étudier plus en détail l'état  $|\psi(t)\rangle$  :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_p a_p(t) e^{-\frac{iE_p t}{\hbar}} |\varphi_p\rangle$$

qui est solution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

avec :

$$H(t) = H_0 + V(t)$$

où  $H_0$  est l'hamiltonienne libre du système quantique, et  $V(t)$

L'hamiltonien d'interaction du système atomique avec un champ électromagnétique.

Nous aurons ainsi l'équation d'évolution du système :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_p(t) = \sum_{m \neq p} \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{pm}t} a_m(t)$$

avec la condition initiale :

$$a_p(0) = \delta_{pm}$$

La variation de l'amplitude de l'état initial est déterminée par l'équation :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m(t) = \sum_{p \neq m} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_p \rangle e^{i\omega_{mp}t} a_p(t)$$

Nous avons la relation :

$$|a_m(t)|^2 = e^{-\Gamma t}$$

où  $\Gamma$  est la durée de vie de l'état excité  $|\varphi_m\rangle$ . Nous posons :

$$a_m(t) = e^{-\frac{1}{2}\Gamma t}$$

Pour des temps  $t$  tels que  $\Gamma t \sim 1$ , nous avons :

$$a_m(t) = \delta_{mm} e^{-\frac{1}{2}\Gamma t}$$

En remplaçant  $a_m(t)$  et  $a_p(t)$  par leurs valeurs dans les équations :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_p(t) = \sum_{m \neq p} \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle e^{i\omega_{pm}t} a_m(t)$$

et :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m(t) = \sum_{p \neq m} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_p \rangle e^{i\omega_{mp}t} a_p(t)$$

mais avec les équations :

$$-i\hbar\Gamma = 2 \sum_{p \neq m} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_p \rangle e^{i(\omega_{mp} - \frac{1}{2}\Gamma)t}$$

et :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_p(t) = \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle e^{i(\omega_{em} + \frac{1}{2}\Gamma)t}$$

L'hamiltonien d'interaction  $V(t)$  est de la forme :

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^* e^{-i\omega t}$$

avec :

$$V = -\frac{q}{m} A_k \cdot \vec{p} \cdot \vec{e}_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{z}}$$

Les transitions spontanées de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_p\rangle$  n'ont lieu que si  $E_p < E_m$ . Nous aurons donc en ne tenant compte que de ce type de transitions :

$$\langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle = \langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle e^{i\omega t}$$

et :

$$\langle \varphi_m | V(t) | \varphi_p \rangle = \langle \varphi_p | V(t) | \varphi_m \rangle^*$$

donc :

$$\langle \varphi_m | V(t) | \varphi_p \rangle = \langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle^* e^{-i\omega t}$$

Nous aurons ainsi les équations :

$$-i\hbar\Gamma = 2 \sum_{p < m} \langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle^* e^{i(\omega_{mp} - \omega - \frac{1}{2}\Gamma)t} a_p(t)$$

et :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_p(t) = \langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle e^{i(\omega_{mp} + \omega + \frac{1}{2}i\Gamma)t}$$

avec :

$$\omega_{mp} = -\omega_{pm} > 0$$

En utilisant les conditions initiales nous aurons la relation :

$$a_p(t) = \langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle \frac{1 - e^{i(\omega - \omega_{mp} + \frac{1}{2}i\Gamma)t}}{\hbar(\omega - \omega_{mp} + \frac{1}{2}i\Gamma)}$$

d'où on en déduit la relation pour la durée de vie  $\Gamma$  correspondant à l'émission de photons :

$$\Gamma = \frac{2i}{\hbar^2} \sum_{p \neq m} |\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2 \frac{e^{i(\omega_{mp} - \omega - \frac{1}{2}i\Gamma)t} - 1}{\omega - \omega_{mp} + \frac{1}{2}i\Gamma}$$

Cette expression doit être intégrée sur tous les états possibles de photons émis. Si  $\rho(\varepsilon) d\varepsilon$  est le nombre de photons ayant une énergie  $\varepsilon = \hbar\omega$  dans l'intervalle  $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ , nous aurons

$$\Gamma = \frac{2i}{\hbar} \sum_{p \neq m} \int_0^\infty |\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(\varepsilon) \frac{e^{-i(\varepsilon - \hbar\omega_{mp} + \frac{\hbar}{2}i\Gamma)\frac{t}{\hbar}} - 1}{\varepsilon - \hbar\omega_{mp} + \frac{\hbar}{2}i\Gamma} d\varepsilon$$

Nous sommes seulement intéressé par la partie réelle de  $\Gamma$ .  
Nous avons :

$$\text{Im} \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \frac{e^{-i(\varepsilon - \hbar\omega_{mp} + \frac{\hbar}{2}i\Gamma)\frac{t}{\hbar}} - 1}{\varepsilon - \hbar\omega_{mp} + \frac{\hbar}{2}i\Gamma} d\varepsilon = -i\pi \rho(\hbar\omega_{mp})$$

d'où la relation donnant la durée de vie  $\Gamma$  :

$$\Gamma = \sum_{p \neq m} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_p | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_m - E_p)$$

où  $\rho(E_m - E_e)$  est la densité d'état de photons émis avec l'énergie  $\hbar\omega = E_m - E_e$ .

La probabilité pour que le système passe de l'état  $|\varphi_m\rangle$  à l'état  $|\varphi_e\rangle$  après un temps  $t$  est donnée par la relation:

$$P_{m \rightarrow e}(t) = |a_e(t)|^2$$

donc:

$$P_{m \rightarrow e}(t) = |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \frac{1 + e^{-\Gamma t} - 2e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} \cos(\omega - \omega_{me})t}{\hbar^2 ((\omega - \omega_{me})^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2)}$$

Si nous avons:

$$\frac{1}{\omega_{me}} < t < \frac{1}{\Gamma}$$

alors:

$$\frac{1 + e^{-\Gamma t} - 2e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} \cos(\omega - \omega_{me})t}{(\omega - \omega_{me})^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \approx 2\pi t \delta(\omega - \omega_{me})$$

d'où:

$$P_{m \rightarrow e}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar^2} t |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{me})$$

Nous aurons la probabilité par unité de temps:

$$\overline{P}_{m \rightarrow e} = \frac{P_{m \rightarrow e}(t)}{t}$$

c'est à dire:

$$\overline{P}_{m \rightarrow e} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{me})$$

soit encore:

$$\overline{P}_{m \rightarrow e} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \delta(E_e - E_m + \hbar\omega)$$

Cette probabilité correspond à une transition spontanée de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ .

Lorsque l'on fait tendre le temps  $t$  vers l'infini, nous aurons:

$$P_{m \rightarrow e}(t \rightarrow \infty) = |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \frac{1}{(E_m - E_e - \hbar\omega)^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\Gamma^2}$$

En intégrant cette expression sur tous les états possibles des photons émis nous aurons la probabilité totale de la transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers l'état  $|\varphi_e\rangle$ :

$$P_{m \rightarrow e}(t \rightarrow \infty) = \int |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \frac{1}{(E_m - E_e - \varepsilon)^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\Gamma^2} \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

donc:

$$P_{m \rightarrow e}(t \rightarrow \infty) = \frac{2\pi}{\hbar\Gamma} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_m - E_e)$$

La somme des probabilités de transition de l'état  $|\varphi_m\rangle$  vers tous les états  $|\varphi_e\rangle$  possibles est telle que:

$$\sum_{e < m} P_{m \rightarrow e}(t \rightarrow \infty) = 1$$

Nous en déduisons la relation donnant la durée de vie  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \sum_{e < m} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \rho(E_m - E_e)$$

L'équation:

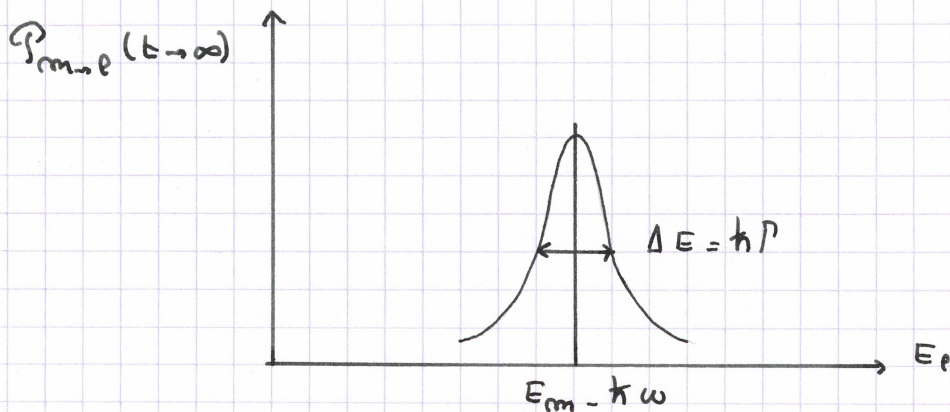
$$P_{m \rightarrow e}(t \rightarrow \infty) = |\langle \varphi_e | V | \varphi_m \rangle|^2 \frac{1}{(E_m - E_e - \hbar\omega)^2 + \frac{1}{4}\hbar^2\Gamma^2}$$

détermine la probabilité totale qu'un photon d'énergie  $\hbar\omega$  d'être émis quand le système quantique passe de l'état  $|\varphi_m\rangle$  à l'état  $|\varphi_e\rangle$ . La probabilité maximum correspond

à un photon d'énergie  $\hbar\omega = E_m - E_p$ . Cette probabilité est diminuée d'un facteur deux lorsque l'énergie du photon diffère de la quantité  $E_m - E_p$  de la valeur  $\pm \frac{1}{2}\hbar\Gamma$ . La quantité  $\Delta E = \hbar\Gamma$  est appelée largeur de l'état excité. La largeur de l'état excité est donnée par la relation:

$$\Delta E_m = 2\pi \sum_{p \neq m} |\langle \psi_p | V | \psi_m \rangle|^2 \rho(E_m - E_p)$$

Nous avons pour la probabilité totale qu'un photon d'énergie  $\hbar\omega$  d'être émis quand le système quantique passe de l'état  $|\psi_m\rangle$  à l'état  $|\psi_p\rangle$  la représentation graphique suivante.



Nous avons pour la loi de probabilité  $P_{m \to p}(t \to \infty)$  une loi de probabilité Lorentzienne centrée en  $E_m - \hbar\omega$ , d'autant plus large que la durée de vie  $1/\Gamma$  est plus courte.

Si l'état excité  $|\psi_k\rangle$  a une durée de vie  $\Gamma_k$ , le carré de l'amplitude de probabilité  $a_k(t)$  est donné par la relation:

$$|a_k(t)|^2 = e^{-\Gamma_k \cdot t}$$

La dépendance temporelle de l'amplitude de probabilité

$a_k(t)$  est alors donnée par la relation :

$$a_k(t) = e^{-i \frac{E_k}{\hbar} t} e^{-\frac{1}{2} \Gamma t}$$

Nous pouvons donc prendre en compte les durées de vie des états excités en complexifiant les énergies, c'est à dire en remplaçant les énergies  $E_k$  par les énergies  $E_k - i \frac{\hbar}{2} \Gamma$