

Chapitre III

Interactions lumière-matière

Dans ce chapitre on étudie les processus *d'émission*, *d'absorption* et de *diffusion* de la lumière par un système matériel. Les deux composantes du système (matière et champ électromagnétique) sont décrits par la mécanique quantique. On parle donc de création de photons (émission), d'annihilation de photons (absorption) ou des deux (diffusion). Remarquons qu'une description imparfaite de ces processus peut être obtenue en *ne quantifiant que l'une des deux composantes du système*, l'autre étant décrite classiquement, sans être considérée comme une variable dynamique. Par exemple, on peut étudier l'effet d'un champ électrique oscillant sur un atome quantifié. En contrepartie, on peut aussi étudier l'émission de photons (quantifiés) par une source matérielle non quantifiée. Dans les deux cas, la méthode est justifiée si les objets classiques sont suffisamment complexes (c'est-à-dire macroscopiques) pour permettre ce genre de description. Pour comprendre le processus microscopique d'interaction lumière-matière, il faut cependant une description quantique *des deux composantes* du système, ce qui est expliqué dans ce chapitre.

1 Hamiltonien d'interaction

Le but de cette section est de justifier l'hamiltonien décrivant l'interaction lumière-matière. On commence par établir l'équivalence du couplage minimal et de la force de Lorentz classique. On discute ensuite de l'invariance de jauge et de la manière générale d'introduire le champ électromagnétique dans un système matériel. Enfin, on introduit la notion de courant paramagnétique, essentielle à la description de l'interaction entre le champ électromagnétique quantifié et la matière qui n'est pas deuxième-quantifiée.

1.1 Force de Lorentz

En présence de champs électrique et magnétique, une particule de charge électrique q (pour un électron $q = -e$ ($e > 0$))¹ subit, en physique classique, une force donnée par la formule de Lorentz

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}. \quad (1)$$

Le but de cette section est de démontrer que le lagrangien qui conduit à cette formule a la forme suivante:

$$L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + q\vec{A} \cdot \vec{v} - qU \quad (2)$$

où \vec{A} est le potentiel vecteur et U le potentiel scalaire électrique.

¹Ici, pour simplifier on ne considère que le cas d'une particule soumise à un champ électromagnétique $(\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{B}(\vec{r}, t))$.

Pour démontrer cela, calculons d'abord le moment conjugué ($p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j}$):

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m\vec{v} + q\vec{A}. \quad (3)$$

Notons que ce moment conjugué n'est plus égal à la quantité de mouvement $m\vec{v}$. L'équation de Lagrange est alors

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) &= \frac{\partial L}{\partial x_i} \\ \frac{dA_i}{dt} &= \frac{\partial A_i}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} \\ \dot{p}_i &= m\dot{v}_i + q \left\{ \frac{\partial A_i}{\partial t} + \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} \right\} \\ &= \frac{\partial L}{\partial x_i} = -q \frac{\partial U}{\partial x_i} + qv_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (4)$$

(la convention de sommation sur les indices répétés est utilisée. C'est la convention d'Einstein). Cette équation peut aussi s'écrire (on utilise la convention $\partial_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i}$)

$$\begin{aligned} m\dot{v}_i &= q \left(-\partial_i U - \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) + q(v_j \partial_i A_j - v_j \partial_j A_i) \\ &= qE_i + q\epsilon_{ijk}\epsilon_{klm}v_j \partial_l A_m \\ &= qE_i + q(\vec{v} \times \vec{B})_i \end{aligned} \quad (5)$$

où nous avons utilisé les expressions $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ et $\vec{E} = -\vec{\nabla} U - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ des champs en fonction des potentiels. Nous retrouvons donc la force de Lorentz, ce qui prouve la légitimité du lagrangien (2). $\epsilon_{klm} = \pm 1$ pour les permutations paires (+1) et impaires (-1) des indices klm .

L'hamiltonien *classique* associé à ce lagrangien se trouve de la manière habituelle:

$$\begin{aligned} H &= \vec{p} \cdot \vec{v} - L \\ &= \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + qU \\ &= \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + qU. \end{aligned} \quad (6)$$

En mécanique quantique, il faut remplacer \vec{p} par l'opérateur correspondant \hat{P} et remplacer l'argument \vec{r} de \vec{A} par l'opérateur de position \hat{R} (*attention*: \vec{r} désigne le vecteur position de la particule en non pas la position à laquelle on évalue le potentiel vecteur)

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\hat{P} - q\vec{A}(\hat{R}) \right]^2 + qU(\hat{R}). \quad (7)$$

$$[\hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}] \neq 0. \quad (8)$$

En développant le carré, et en tenant compte du fait que $\hat{\vec{P}}$ ne commute pas avec $\hat{\vec{R}}$:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} - \frac{q}{2m} [\hat{\vec{P}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{R}}) + \vec{A}(\hat{\vec{R}}) \cdot \hat{\vec{P}}] + qU(\hat{\vec{R}}) + \frac{q^2 \vec{A}^2(\hat{\vec{R}})}{2m}. \quad (9)$$

1.2 Couplage minimal et invariance de jauge

Remarquons que le couplage d'une particule au champ électromagnétique peut se faire en suivant la prescription suivante :

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A} \quad H \rightarrow H + qU. \quad (10)$$

Dans l'équation de Schrödinger (représentation en coordonnées) cela revient à faire les substitutions suivantes:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} &\rightarrow \vec{\mathcal{D}} \equiv \vec{\nabla} - \frac{iq}{\hbar} \vec{A} \\ \frac{\partial}{\partial t} &\rightarrow \mathcal{D}_t \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \frac{iq}{\hbar} U \end{aligned} \quad (11)$$

Les opérateurs $\vec{\mathcal{D}}$ et \mathcal{D}_t sont appelés dérivées covariantes. En fonction de ces opérateurs différentiels, l'équation de Schrödinger prend la forme suivante:

$$i\hbar \mathcal{D}_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\mathcal{D}}^2 \psi. \quad (12)$$

La prescription qui consiste à remplacer les dérivées ordinaires par des dérivées covariantes porte le nom de *couplage minimal*. Elle garantit l'invariance de l'équation de Schrödinger par rapport aux transformations de jauge. En effet, ces dernières ont l'effet suivant sur les potentiels:

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla} \xi \quad U \rightarrow U - \frac{\partial \xi}{\partial t}. \quad (13)$$

Pour que n'importe laquelle équation différentielle pour une quantité ψ (telle la fonction d'onde) soit invariante de jauge, il suffit que le couplage minimal soit utilisé et que la fonction ψ se transforme ainsi:

$$\psi \rightarrow \exp(iq\xi/\hbar) \psi. \quad (14)$$

Comme ξ dépend en général de la position et du temps, il s'agit donc d'un changement de phase *local*, par opposition à *global*. La propriété principale des dérivées covariantes est la *covariance sous transformation de jauge*, c'est-à-dire que, lors d'une transformation de jauge, les dérivées covariantes sont modifiées par un simple facteur de phase local:

$$\mathcal{D}_t \psi \rightarrow \exp(-iq\xi/\hbar) \mathcal{D}_t \psi \quad \vec{\mathcal{D}} \psi \rightarrow \exp(-iq\xi/\hbar) \vec{\mathcal{D}} \psi. \quad (15)$$

Il est alors manifeste que l'équation de Schrödinger est invariante par transformation de jauge.

Le couplage minimal prend une apparence plus naturelle dans la notation relativiste des quadrivecteurs. Le quadrivecteur du potentiel est alors $A_\mu = (U, -\vec{A})$ et le quadrigradient est $(\partial_t, \vec{\nabla})$. Une transformation de jauge s'écrit alors comme

$$A_\mu \rightarrow A_\mu + \partial_\mu \xi \quad \psi \rightarrow \exp(iq\xi/\hbar)\psi . \quad (16)$$

alors que la quadridérivée covariante, elle, s'écrit

$$\mathcal{D}_\mu \equiv \partial_\mu + \frac{iq}{\hbar} A_\mu . \quad (17)$$

On sait qu'en mécanique quantique la fonction d'onde peut être multipliée par une phase globale sans en modifier le sens physique. On apprend ici que la fonction d'onde d'une particule chargée peut être multipliée par *une phase locale* sans non plus modifier son sens physique, pourvu que cette multiplication s'accompagne d'un changement des potentiels électromagnétiques, tel que celui de l'Eq.(13). Le fait de pouvoir transformer une invariance globale en invariance locale grâce à la présence de potentiels scalaire et vecteur est à la base des théories de jauge qui décrivent les interactions forte (QCD), faible et électromagnétique.

Le couplage minimal est considéré *comme la règle à observer pour obtenir la forme de l'interaction d'un système avec le champ électromagnétique*, ce qui souligne l'importance fondamentale de l'invariance de jauge en électrodynamique.

1.3 Courant paramagnétique

Au lieu de traiter la matière dans le formalisme de la deuxième quantification, nous allons réserver ce traitement aux seuls photons dans ce qui suit. La partie matérielle du système sera décrite dans le formalisme habituel (Schrödinger). Revenons à l'expression (9) pour l'hamiltonien d'une particule chargée dans un champ électromagnétique et écrivons-en la version quantique pour un ensemble de particules de *même type* (de même masse m et de même charge q *e.g.* un ensemble d'électrons) ayant des impulsions $\hat{\vec{P}}_i$ et des positions $\hat{\vec{R}}_i$ (opérateurs):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i \left\{ \frac{\hat{\vec{P}}_i^2}{2m} - \frac{q}{2m} \left[\hat{\vec{P}}_i \cdot \vec{A}(\hat{\vec{R}}_i) + \vec{A}(\hat{\vec{R}}_i) \cdot \hat{\vec{P}}_i \right] + qU(\hat{\vec{R}}_i) + \frac{q^2 \vec{A}^2(\hat{\vec{R}}_i)}{2m} \right\} \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} . \end{aligned} \quad (18)$$

Dans cette expression, les potentiels \vec{A} et U dépendent des opérateurs position $\hat{\vec{R}}_i$ de chaque particule, de sorte qu'ils ne commutent pas avec les impulsions $\hat{\vec{P}}_i$. Il serait alors peu pratique de remplacer les potentiels par leur version quantique. Pour remédier à cette difficulté on définit l'opérateur *courant paramagnétique*

$$\hat{\vec{J}}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{2m} \sum_i \left\{ \hat{\vec{P}}_i \delta(\vec{r} - \hat{\vec{R}}_i) + \delta(\vec{r} - \hat{\vec{R}}_i) \hat{\vec{P}}_i \right\} , \quad (19)$$

et l'opérateur densité

$$\hat{n}(\vec{r}) \equiv \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) . \quad (20)$$

On peut alors écrire l'hamiltonien d'interaction comme suit:

$$\hat{H}_{int} = \int d\vec{r} \left\{ -q \hat{\vec{J}}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) + \frac{q^2}{2m} \hat{n}(\vec{r}) \vec{A}^2(\vec{r}) + q \hat{n}(\vec{r}) U(\vec{r}) \right\} . \quad (21)$$

Dans cette expression les potentiels commutent avec les courants, parce qu'ils ne dépendent plus des opérateurs position des particules. On rappelle que dans les expressions ci-dessus, \vec{r} n'est pas un opérateur. Après quantification, les potentiels deviennent des opérateurs qui agissent dans l'espace des états décrivant le rayonnement électromagnétique, différent de celui décrivant la matière. L'espace des états complet est le *produit tensoriel* de ces deux espaces.

On peut séparer \hat{H}_{int} en trois parties: $\hat{H}_{int} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$ avec

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -q \int d\vec{r} \hat{\vec{J}}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) , \\ \hat{H}_2 &= \frac{q^2}{2m} \int d\vec{r} \hat{n}(\vec{r}) \vec{A}^2(\vec{r}) , \\ \hat{H}_3 &= q \int d\vec{r} \hat{n}(\vec{r}) U(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (22)$$

Comme auparavant, nous travaillerons dans la *jauge de Coulomb*. Dans cette jauge on rappelle que le potentiel scalaire U est une fonction (et non une variable dynamique) fixée par la distribution de charge du système. Dans ce qui suit, nous supposons que U est le potentiel électrique produit par le noyau d'un atome ou encore le potentiel central effectif dans un atome, une molécule, une nanostructure à plusieurs électrons². De toute façon, nous l'incluons dans l'hamiltonien non perturbé, en supposant que les solutions de ce dernier soient connues. De plus, l'opérateur \hat{H}_3 n'agit pas sur les états du champ électromagnétique. L'interaction avec le champ électromagnétique quantifié se limite donc aux deux termes \hat{H}_1 et \hat{H}_2 . En général, le premier est plus important que le second. Des précisions sur la différence entre \hat{H}_1 et \hat{H}_2 apparaîtront plus tard.

Rappelons le développement en fonctions propres de l'opérateur potentiel vecteur:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{i, \vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k \epsilon_0}} \left\{ \hat{a}_{i, \vec{k}} \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \hat{a}_{i, \vec{k}}^+ \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\} . \quad (23)$$

Nous avons placé le système dans un boîte de volume V , dans le but de faciliter le calcul de quantités telles que les taux de désintégration et les sections efficaces. En substituant ce développement dans l'hamiltonien \hat{H}_1 , on trouve (Il n'est pas

²Ce potentiel peut-être par exemple, le potentiel moyen de Hartree ou celui issu des équations de Kohn-Sham pour une structure électronique.

utile pour le moment d'exprimer \hat{H}_2 en fonction des opérateurs de création et d'annihilation)

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{\sqrt{V}} \sum_{i, \vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k \epsilon_0}} \left\{ \hat{a}_{i, \vec{k}} \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \cdot \vec{J}_{-\vec{k}} + \hat{a}_{i, \vec{k}}^+ \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}}^* \cdot \vec{J}_{\vec{k}} \right\}. \quad (24)$$

On suppose dans la suite que la matière qui nous intéresse est composée d'électrons de charge $q = -e$ avec ($e > 0$), ce qui explique le changement de signe dans \hat{H}_1 . Nous avons introduit la transformée de Fourier du courant paramagnétique:

$$\vec{J}_{\vec{k}} = \int d\vec{r} \vec{J}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (25)$$

2 Emission et absorption

2.1 Taux d'émission et d'absorption

Étudions le processus par lequel un atome émet ou absorbe un photon. Utilisons pour cela la règle d'or de Fermi au *premier ordre de la théorie des perturbations*, avec l'hamiltonien d'interaction (24). Supposons que l'état initial comporte $n_{i, \vec{k}}$ photons dans le mode de propagation (i, \vec{k}) et que l'atome soit dans un état du spectre discret que l'on désignera par l'indice n . On note cet état initial du système total $|n; n_{i, \vec{k}}\rangle$. Après le processus, on supposera que l'atome est dans un état noté $|m\rangle$ et que le nombre de photons dans le *même mode de propagation* est $n_{i, \vec{k}} \pm 1$. L'état final se note donc $|m; n_{i, \vec{k}} \pm 1\rangle$. Bien sûr, le signe (+) correspond à l'émission d'un photon et le signe (-) à l'absorption. Selon la règle d'or de Fermi (Golden rule), le taux de transition est donné par

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m; n_{i, \vec{k}} \pm 1 | \hat{H}_1 | n; n_{i, \vec{k}} \rangle \right|^2 \rho_f^\pm, \quad (26)$$

où ρ_f est la densité d'états finaux. On désigne par E_n et E_m les énergies des états atomiques (ou moléculaires ou ...) et $\omega = c|\vec{k}| \equiv \omega_k$ est la fréquence angulaire du photon émis ou absorbé. On a $\rho_f^+ = \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \delta(E_m - E_n + \hbar\omega)$ et $\rho_f^- = \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$.

Remarquons que les états de rayonnement peuvent aussi contenir un *nombre indéterminé* de photons dans d'autres modes, mais ici nous nous intéressons à un processus dans lequel un seul photon est émis ou absorbé, de sorte que ces autres photons sont *des spectateurs passifs* qui n'ont pas d'influence sur l'amplitude du processus. L'hamiltonien \hat{H}_1 est une somme sur tous les modes, mais un seul de ces termes contribue à l'amplitude: celui associé au mode $n_{i, \vec{k}}$. Ce terme est le produit d'un opérateur agissant sur les photons ($\hat{a}_{i, \vec{k}}$ dans le cas de l'absorption) et d'un opérateur agissant sur l'atome ($\hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \cdot \vec{J}_{-\vec{k}}$ dans le même cas). L'élément de matrice de la partie électromagnétique est facile à évaluer:

$$\begin{aligned} \langle n_{i, \vec{k}} + 1 | \hat{a}_{i, \vec{k}}^+ | n_{i, \vec{k}} \rangle &= \sqrt{n_{i, \vec{k}} + 1} \\ \langle n_{i, \vec{k}} - 1 | \hat{a}_{i, \vec{k}} | n_{i, \vec{k}} \rangle &= \sqrt{n_{i, \vec{k}}}. \end{aligned} \quad (27)$$

Il s'ensuit donc les amplitudes suivantes:

absorption

$$\Gamma_{abs.} = \frac{\pi e^2}{V\omega\epsilon_0} n_{i,\vec{k}} \left| \langle m | \hat{\vec{J}}_{-\vec{k}} \cdot \hat{\vec{\epsilon}}_{i,\vec{k}} | n \rangle \right|^2 \rho_f^- \quad (28)$$

émission

$$\Gamma_{em.} = \frac{\pi e^2}{V\omega\epsilon_0} (n_{i,\vec{k}} + 1) \left| \langle m | \hat{\vec{J}}_{\vec{k}} \cdot \hat{\vec{\epsilon}}_{i,\vec{k}}^* | n \rangle \right|^2 \rho_f^+ . \quad (29)$$

Le plus *remarquable* dans ces formules est la présence des facteurs $n_{i,\vec{k}}$ et $n_{i,\vec{k}} + 1$ qui proviennent de ce que le photon est un *boson* et qui sont responsables de l'émission et l'absorption induites de rayonnement: *plus le nombre de photons dans l'état initial est grand, plus le processus d'émission ou d'absorption est probable*. C'est le principe à la base du fonctionnement des lasers. A noter cependant que l'amplitude de la lumière incidente doit être grande dans un mode donné ($n_{i,\vec{k}} \gg 1$), c'est-à-dire que la lumière incidente doit être *cohérente* pour que cet effet ait lieu. Il est aussi remarquable que l'émission d'un photon puisse avoir lieu en l'absence de photon initial $n_{i,\vec{k}} = 0$, c'est-à-dire en l'absence apparente de stimulation externe. Pour cette raison ce processus porte le nom *d'émission spontanée*. Il correspond au rayonnement classique d'une charge accélérée.

2.1.1 Dépendance angulaire de la puissance rayonnée

Calculons maintenant le taux de transition total d'un état atomique excité vers un état d'énergie plus basse (tel l'état fondamental) par *émission spontanée*. Il s'agit ici de faire la somme du taux (29) sur tous les photons d'énergie $\hbar\omega = E_n - E_m$. La somme sur les impulsions peut être convertie en une intégrale sur les fréquences comme suit:

$$\rho_f^+ = \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \delta() = V \int \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} \delta() = V \int \frac{\omega^2 d\omega d\Omega}{(2\pi c)^3} \delta(). \quad (30)$$

Cette intégrale sur les fréquences se fait à l'aide de la fonction delta en énergie $\delta(E_m - E_n + \hbar\omega)$. Pour ce faire, on utilise $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ et $\int f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$. On trouve alors le taux de désintégration par unité d'angle solide, pour une *polarisation donnée*:

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \left| \langle m | \hat{\vec{J}}_{\vec{k}} \cdot \hat{\vec{\epsilon}}_{i,\vec{k}}^* | n \rangle \right|^2 \times \frac{e^2 \omega}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0 \hbar} . \quad (31)$$

Le deuxième terme de l'expression ci-dessus provient de l'intégration de la fonction delta en énergie. Il s'agit ici du nombre de photons émis par unité de temps, par unité d'angle solide. On s'intéresse généralement à la puissance rayonnée par unité d'angle solide, qui s'obtient en multipliant (31) par l'énergie $\hbar\omega$ du photon:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \left| \langle m | \hat{\vec{J}}_{\vec{k}} \cdot \hat{\vec{\epsilon}}_{i,\vec{k}}^* | n \rangle \right|^2 \times \frac{e^2 \omega^2}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0} . \quad (32)$$

2.1.2 Somme sur les polarisations

L'expression (32) nous donne la dépendance angulaire de la puissance rayonnée pour une polarisation bien précise du photon. En général, *on ne s'intéresse pas* à la polarisation du photon émis et on désire connaître la probabilité d'émission d'un photon de l'une ou l'autre polarisation. Il faut donc *sommer* sur les deux polarisations possibles. Cette somme se fait facilement grâce à la relation de fermeture des vecteurs de polarisation:

$$\sum_i \epsilon_{i,\vec{k},a} \epsilon_{i,\vec{k},b}^* = \delta_{ab} - \frac{k_a k_b}{k^2}. \quad (33)$$

On calcule alors que:

$$\begin{aligned} \left[\frac{dP}{d\Omega} \right]_{\text{non pol.}} &= \sum_{ab} \langle m | \hat{J}_{\vec{k},a} | n \rangle \langle n | \hat{J}_{\vec{k},b} | m \rangle^* \left(\delta_{ab} - \frac{k_a k_b}{k^2} \right) \times \frac{e^2 \omega^2}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0} \\ &= \langle m | \hat{\vec{J}}_{\perp \vec{k}} | n \rangle \cdot \langle m | \hat{\vec{J}}_{\perp \vec{k}} | n \rangle^* \times \frac{e^2 \omega^2}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0}, \end{aligned} \quad (34)$$

où $\hat{\vec{J}}_{\perp \vec{k}}$ est la projection de $\hat{\vec{J}}_{\vec{k}}$ sur le plan perpendiculaire à \vec{k} (la partie transverse du courant).

- On veut démontrer la relation (33).

Dans (33), $i = 1, 2$ représente les deux directions de polarisations transverses. $\epsilon_{i,\vec{k},a}$ sont les composantes $a = x, y, z$ du vecteur unitaire complexe $\hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}$ dans la base cartésienne orthonormée ayant pour vecteurs unitaires $(\hat{g}_x, \hat{g}_y, \hat{g}_z)$. On définit aussi le vecteur unitaire réel $\hat{k} = \vec{k}/k$. On a pour des raisons évidentes: $\hat{k} \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}} = 0$ pour $i = 1, 2$, $\hat{\epsilon}_{1,\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}^* = 0$ et $\hat{g}_a \cdot \hat{g}_b = \delta_{ab}$.

La somme dans (33) s'écrit comme

$$\begin{aligned} \sum_i \epsilon_{i,\vec{k},a} \epsilon_{i,\vec{k},b}^* &= \epsilon_{1,\vec{k},a} \epsilon_{1,\vec{k},b}^* + \epsilon_{2,\vec{k},a} \epsilon_{2,\vec{k},b}^* \\ &= \left\{ (\hat{g}_a \cdot \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}) (\hat{g}_b \cdot \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}^*) + (\hat{g}_a \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}) (\hat{g}_b \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}^*) + (\hat{g}_a \cdot \hat{k}) (\hat{g}_b \cdot \hat{k}) \right\} \\ &\quad - (\hat{g}_a \cdot \hat{k}) (\hat{g}_b \cdot \hat{k}) \\ &= \hat{g}_a \cdot \hat{g}_b - (\hat{g}_a \cdot \hat{k}) (\hat{g}_b \cdot \hat{k}) \\ &= \delta_{ab} - \frac{k_a k_b}{k^2}. \end{aligned} \quad (35)$$

Pour bien comprendre le passage de la deuxième à la troisième ligne de l'expression ci dessus on remarque que:

$$\begin{aligned} \hat{g}_a &= (\hat{g}_a \cdot \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}) \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}} + (\hat{g}_a \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}) \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}} + (\hat{g}_a \cdot \hat{k}) \hat{k} \\ \hat{g}_b &= (\hat{g}_b \cdot \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}^*) \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}^* + (\hat{g}_b \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}^*) \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}^* + (\hat{g}_b \cdot \hat{k}) \hat{k} \\ \hat{g}_a \cdot \hat{g}_b &= (\hat{g}_a \cdot \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}) (\hat{g}_b \cdot \hat{\epsilon}_{1,\vec{k}}^*) + (\hat{g}_a \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}) (\hat{g}_b \cdot \hat{\epsilon}_{2,\vec{k}}^*) + (\hat{g}_a \cdot \hat{k}) (\hat{g}_b \cdot \hat{k}). \end{aligned} \quad (36)$$

- Polarisations circulaires. On définit les vecteurs (complexes) de polarisations circulaires droite et gauche comme:

$$\hat{\epsilon}_{+, \vec{k}} = (\hat{g}_x + i\hat{g}_y)/\sqrt{2}; \quad \hat{\epsilon}_{-, \vec{k}} = (\hat{g}_x - i\hat{g}_y)/\sqrt{2}, \quad (37)$$

avec les relations évidentes: $\hat{\epsilon}_{+, \vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{+, \vec{k}}^* = 1$, $\hat{\epsilon}_{-, \vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{-, \vec{k}}^* = 1$ et $\hat{\epsilon}_{+, \vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{-, \vec{k}}^* = 0$.

- Pour démontrer la relation (34) on a aussi:

$$\sum_{\hat{\epsilon} \perp \vec{k}} |\hat{\epsilon} \cdot \vec{X}|^2 = \vec{X} \cdot \vec{X}^* - \frac{(\vec{k} \cdot \vec{X})(\vec{k} \cdot \vec{X}^*)}{k^2}. \quad (38)$$

Il faut aussi utiliser la décomposition $\vec{X} = \vec{X}_\perp + X_\parallel$ par rapport à la direction de \vec{k} .

2.2 Rayonnement dipolaire électrique

Attardons-nous maintenant sur le calcul de l'élément de matrice:

$$\langle m | \vec{J}_{\vec{k}} | n \rangle = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle m | \vec{J}(\vec{r}) | n \rangle . \quad (39)$$

L'élément de matrice $\langle m | \vec{J}(\vec{r}) | n \rangle$ devient rapidement négligeable lorsque $|\vec{r}|$ est supérieur au rayon atomique (les fonctions d'onde atomiques décroissent exponentiellement pour des distances supérieures au rayon de Bohr). Les seules valeurs de r qui contribuent effectivement à l'intégrale sont telles que $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, puisque la longueur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$) du photon émis ($\sim 10^{-7}$ m) est beaucoup plus grande que la taille de l'atome ($\sim 10^{-10}$ m). Ceci est dû au fait que l'énergie au repos mc^2 de l'électron est grande par rapport à son énergie cinétique (le rapport v/c d'un électron atomique est de l'ordre de la *constante de structure fine* $\alpha \simeq 1/137.037\dots$ et est une caractéristique de la force de l'interaction électromagnétique). Pour une énergie donnée, l'impulsion caractéristique d'un électron atomique est grande (et la distance caractéristique petite) en comparaison de celle d'un photon de même énergie.

Nous allons utiliser l'approximation *dipolaire*, dans laquelle on néglige complètement le produit $\vec{k} \cdot \vec{r}$ ce qui revient à remplacer $\vec{J}_{\vec{k}}$ par \vec{J}_0 . Mais

$$\begin{aligned} \vec{J}_0 &= \frac{1}{2m} \sum_i \int d\vec{r} \left(\hat{P}_i \delta(\vec{r} - \hat{R}_i) + \delta(\vec{r} - \hat{R}_i) \hat{P}_i \right) \\ &= \frac{1}{m} \sum_i \hat{P}_i = \frac{\hat{P}}{m} \end{aligned} \quad (40)$$

où \hat{P} est la somme des impulsions de tous les électrons de l'atome. Il s'agit dès lors de calculer l'élément de matrice $\langle m | \hat{P} | n \rangle$. Utilisons maintenant le fait que

$$\hat{P}_i = \frac{m}{i\hbar} \left[\hat{R}_i, \hat{H}_0 \right] , \quad (41)$$

où \hat{H}_0 est l'hamiltonien non perturbé de l'atome (seule l'énergie cinétique contribue à ce commutateur). En effet, d'après les résultats de la mécanique quantique, on a $\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] + \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t}$. si \hat{A} ne dépend pas *explicitement* du temps on a $\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}]$. Prenons maintenant $\hat{A} = \hat{R}_i$ et $\hat{H} = \sum_i (\hat{H}_{0i} + \hat{W}_i)$ avec $\sum_i \hat{W}_i = \hat{H}_{int}$ et $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_{0i}$. On a d'après (18) $[\hat{R}_i, \hat{W}_i] = 0$ d'où $m \dot{\hat{R}}_i = \frac{im}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{R}_i]$ et donc $\hat{P}_i = \frac{m}{i\hbar} [\hat{R}_i, \hat{H}_0]$. Remarquons que le membre de droite de la relation (41) n'est rien d'autre que la vitesse $\dot{\hat{R}}_i$ de l'électron, en vertu de l'équation du mouvement de Heisenberg. A partir de (41), si on désigne par \hat{R} la somme des positions des électrons $\hat{R} = \sum_i \hat{R}_i$, on peut écrire

$$\frac{\hat{P}}{m} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{R}, \hat{H}_0 \right] , \quad (42)$$

et l'élément de matrice recherché est

$$\begin{aligned}
\langle m | \hat{J}_0 | n \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle m | [\hat{\vec{R}}, \hat{H}_0] | n \rangle \\
&= \frac{E_n - E_m}{i\hbar} \langle m | \hat{\vec{R}} | n \rangle ; \hbar\omega = E_n - E_m \\
&= \frac{\omega}{i} \langle m | \hat{\vec{R}} | n \rangle
\end{aligned} \tag{43}$$

Si on définit l'opérateur du dipôle électrique des électrons $\hat{\vec{D}} = -e\hat{\vec{R}}$, la puissance rayonnée devient

$$\frac{dP}{d\Omega} = \left| \langle m | \hat{\vec{D}} \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}^* | n \rangle \right|^2 \times \frac{\omega^4}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0} . \tag{44}$$

La somme sur les polarisations des photons peut s'effectuer comme indiqué plus haut, avec le résultat:

$$\left[\frac{dP}{d\Omega} \right]_{\text{non pol.}} = \langle m | \hat{\vec{R}}_{\perp} | n \rangle \cdot \langle m | \hat{\vec{R}}_{\perp} | n \rangle^* \times \frac{e^2 \omega^4}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0} . \tag{45}$$

où $\hat{\vec{R}}_{\perp}$ est la projection de $\hat{\vec{R}}$ sur le plan perpendiculaire à \vec{k} .

Dans ce qui suit, on fait l'hypothèse que les états atomiques m et n ont des nombres quantiques magnétiques nuls $m = 0$. Ainsi, le moment dipolaire est dirigé suivant l'axe de quantification z de vecteur unitaire \hat{z} . On a $\vec{D} = D\hat{z} = -e\langle m | \hat{Z} | n \rangle \hat{z}$. A partir de (44) et en se rappelant que $\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{dP}{d\Omega} \frac{1}{\hbar\omega}$ on doit évaluer

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{\omega^3 D^2}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0 \hbar} \sum_i \left| \hat{z} \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}^* \right|^2 = \frac{\omega^3 |D|^2}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0 \hbar} \sin^2(\theta) . \tag{46}$$

La somme sur les polarisations a été effectuée en utilisant l'égalité (38) avec $\vec{X} = \hat{z}$ c'est-à-dire

$$\begin{aligned}
\sum_i \left| \hat{z} \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}^* \right|^2 &= \hat{z} \cdot \hat{z} - \frac{(\vec{k} \cdot \hat{z})(\vec{k} \cdot \hat{z})}{k^2} \\
&= 1 - \cos^2(\theta)
\end{aligned} \tag{47}$$

où θ est l'angle que fait \vec{k} avec l'axe z . En utilisant $d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta$ et $\int_0^{2\pi} \sin^3(\theta) d\theta = \frac{4}{3}$ on obtient le taux total d'émission

$$\Gamma = \int \frac{d\Gamma}{d\Omega} d\Omega = \frac{1}{3\pi\epsilon_0} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |D|^2 . \tag{48}$$

En remplaçant D par $-ea_0$ où a_0 est le rayon de Bohr, on obtient $\frac{1}{\omega_0 \tau} \simeq \alpha \frac{\omega_0^2 a_0^2}{c^2}$ où $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137.037\dots}$ est la constante de structure fine et ω_0 est la fréquence angulaire de l'électron sur son orbite. Or dans l'atome d'hydrogène $\alpha \simeq \frac{\omega_0 a_0}{c}$ ce qui donne $\frac{1}{\omega_0 \tau} \simeq \alpha^3$. Ainsi, la durée de vie (par rapport au processus d'émission spontanée) est beaucoup plus longue que la période d'un électron sur son orbite.

Classiquement, on a $\Gamma_{cl} = \frac{e^2 \omega^2}{6\pi \epsilon_0 m c^3}$. En comparant cette expression avec l'expression quantique donnée en (48) on voit que $\Gamma = \Gamma_{cl} f_{mn}$ avec

$$f_{mn} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{mn} \left| \langle m | \hat{Z} | n \rangle \right|^2 . \quad (49)$$

Cette quantité est sans dimension et est appelée *force d'oscillateur de la transition*.

2.3 Règles de sélection

Des considérations de symétrie font que toutes les transitions ne sont pas possibles au premier ordre dans la théorie des perturbations : il existe des *règles de sélection* qui régissent les éléments de matrice. Concentrons-nous sur le cas d'un atome émettant un photon, dans l'approximation dipolaire. Nous avons

$$\langle l', m' | \hat{\vec{R}} | l, m \rangle = 0 \quad \text{si } |l - l'| \neq 1 \quad (50)$$

où l et m sont les nombres quantiques orbital et magnétique (les autres nombre quantiques ne sont pas indiqués). Cette règle de sélection sur l se démontre par exemple en utilisant les symboles $3j$ de Wigner³. D'autres règles de sélection proviennent du caractère vectoriel de \vec{R} , qui se manifeste par les relations de commutation suivantes avec le moment cinétique:

$$[\hat{L}_a, \hat{R}_b] = i\hbar \epsilon_{abc} \hat{R}_c \quad (51)$$

En particulier, on trouve $[\hat{L}_Z, \hat{Z}] = 0$ et $[\hat{L}_Z, \hat{X} \pm i\hat{Y}] = \pm\hbar(\hat{X} \pm i\hat{Y})$.

L'élément de matrice de ces relations de commutation donne

$$\begin{aligned} \langle l', m' | \hat{Z} | l, m \rangle &= 0 \quad \text{sauf si } m = m' \quad \text{et } |l - l'| = 1 \\ \langle l', m' | (\hat{X} \pm i\hat{Y}) | l, m \rangle &= 0 \quad \text{sauf si } m' = m \pm 1 \quad \text{et } |l - l'| = 1. \end{aligned} \quad (52)$$

Comme

$$\hat{\vec{R}} = \hat{Z}\hat{z} + \frac{1}{2}(\hat{X} + i\hat{Y})(\hat{x} - i\hat{y}) + \frac{1}{2}(\hat{X} - i\hat{Y})(\hat{x} + i\hat{y}), \quad (53)$$

on conclut que

$$\langle l', m | \hat{\vec{R}} | l, m \rangle \propto \hat{z} \quad \langle l', m \pm 1 | \hat{\vec{R}} | l, m \rangle \propto \hat{x} \mp i\hat{y}. \quad (54)$$

Considérons maintenant une transition qui ne change pas le nombre magnétique ($m' = m$). D'après l'équation ci-dessus et le résultat (45), la dépendance angulaire du rayonnement sera⁴

$$\left[\frac{dP}{d\Omega} \right]_{\text{non pol.}} = |\langle l', m | \hat{Z} | l, m \rangle|^2 \sin^2(\theta) \frac{e^2 \omega^4}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0}, \quad (55)$$

³La parité d'espace doit être conservée. Ainsi, comme $\Pi Y_{l,m} = (-1)^l Y_{l,m}$ et que $\vec{R} \propto Y_1$, on obtient $(-1)^{l+l'+1} = 1$ ce qui donne $l' = l \pm 1$.

⁴A partir de l'expression (55) et en utilisant $I = P = \int \frac{dP}{d\Omega} d\Omega$ on obtient $I = \frac{\omega^4}{\pi \epsilon_0 c^3} d^2$ avec $d = -e \langle m | \hat{Z} | n \rangle$. Cette formule présente une analogie directe par rapport à la formule classique pour l'intensité du rayonnement dipolaire d'un système de particules en mouvement périodique de pulsation ω . On a $I_s = \frac{\omega_s^4}{\pi \epsilon_0 c^3} |\vec{d}_s|^2$ avec $\omega_s = s\omega$ s étant un nombre entier relatif. \vec{d}_s sont les composantes de fourier du moment dipolaire c'est-à-dire $\vec{d}(t) = \sum_{s=-\infty}^{s=+\infty} \vec{d}_s e^{-is\omega t}$ (cf. Landau *Théorie des champs*). La formule quantique (55) se déduit de la formule classique I_s en remplaçant ces composantes de Fourier par les éléments de matrice de transitions correspondantes: c'est le *principe de correspondance* de Bohr.

où θ est l'angle entre \vec{k} et l'axe de quantification \hat{z} . Au contraire, si la transition change la valeur de m ($m' = m \pm 1$), alors on trouve

$$\left[\frac{dP}{d\Omega} \right]_{\text{non pol.}} = |\langle l', m \pm 1 | \frac{1}{2}(\hat{X} \pm i\hat{Y}) | l, m \rangle|^2 (1 + \cos^2(\theta)) \frac{e^2 \omega^4}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0}. \quad (56)$$

Si on observe une transition sans connaître la projection de spin de l'état initial et que l'hamiltonien est invariant par rotation (par exemple, en l'absence de champ magnétique ou électrique externe à l'atome) alors il faut sommer sur les états initiaux de même énergie, ce qui mène forcément à une puissance rayonnée non polarisée indépendante de la direction. Considérons maintenant un photon émis par l'atome dans la direction z . Ce photon résulte obligatoirement d'une transition $m \rightarrow m' = m \pm 1$. En fonction des vecteurs de polarisation circulaire $\hat{\epsilon}_{\pm, \vec{k}} = (\hat{x} \pm i\hat{y})/\sqrt{2}$, on trouve

$$\langle l', m \pm 1 | \hat{D} \cdot \hat{\epsilon}_{\pm, \vec{k}}^* | l, m \rangle = 0 \quad \langle l', m \pm 1 | \hat{D} \cdot \hat{\epsilon}_{\mp, \vec{k}}^* | l, m \rangle \neq 0. \quad (57)$$

Par exemple, si $m' = m + 1$, la valeur de J_Z de l'atome augmente de un. Seul un photon de polarisation gauche $\hat{\epsilon}_{-, \vec{k}}$ peut être émis, ce qui signifie que le moment cinétique du photon compense bel et bien celui gagné par l'atome: il y a conservation du moment cinétique total (atome plus champ électromagnétique).

2.4 Section d'absorption et règle de somme

On s'intéresse ici à l'absorption partielle d'un faisceau de lumière par un atome passant d'un niveau d'énergie n à un autre m , mais en restant dans le spectre *discret*. Pour un mode de propagation donné (i, \vec{k}) , ce taux est donné par la formule

$$\Gamma_{abs.} = \frac{\pi e^2}{V \omega_k \epsilon_0} n_{i, \vec{k}} \left| \langle m | \hat{J}_{-\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} | n \rangle \right|^2 \rho_f^-, \quad (58)$$

avec $\hbar \omega_k = E_m - E_n$. On définit aussi la section d'absorption, donnée par le taux d'absorption pour une transition donnée, divisé par le flux de photons incidents. Ce flux est simplement obtenu en multipliant la densité de photons $n_{i, \vec{k}}/V$ par leur vitesse c . On obtient

$$\sigma_{abs.} = \frac{\pi e^2}{c \omega_k \epsilon_0} n_{i, \vec{k}} \left| \langle m | \hat{J}_{-\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} | n \rangle \right|^2 \rho_f^-. \quad (59)$$

Pour obtenir la section d'absorption totale de la lumière incidente sur un système préparé dans l'état $|n\rangle$, il faut sommer sur tous les états $|m\rangle$ possibles et intégrer sur les fréquences. Bien sûr, seuls les états ayant une énergie $E_m \sim E_n + \hbar \omega_k$ vont donner une contribution appréciable. En supposant que la lumière incidente est polarisée selon \hat{x} et en appliquant l'approximation dipolaire⁵, on

⁵On considère un photon dans le mode (i, \vec{k}) d'où $n_{i, \vec{k}} = 1$.

obtient

$$\int \sigma_{abs.} d\omega = \frac{\pi e^2}{c\epsilon_0} \int \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \frac{1}{\omega} \left| \langle m | \hat{\vec{J}}_0 \cdot \hat{x} | n \rangle \right|^2 d\omega \quad (60)$$

$$= \frac{\pi e^2}{c\hbar\epsilon_0} \sum_m \omega_{mn} \left| \langle m | \hat{X} | n \rangle \right|^2 \quad (61)$$

$$= \frac{\pi e^2}{2mc\epsilon_0} \sum_m f_{mn} \quad (62)$$

avec $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$ et où on a défini la force d'oscillateur f_{mn} comme

$$f_{mn} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{mn} \left| \langle m | \hat{X} | n \rangle \right|^2 . \quad (63)$$

Les coefficients f_{mn} jouissent de deux propriétés importantes : Ils sont positifs si $|n\rangle$ est l'état fondamental et ils satisfont à une règle de somme (dite de Thomas-Reiche-Kuhn TRK):

$$\sum_m f_{mn} = Z , \quad (64)$$

où Z est le nombre atomique du système atomique considéré. Cette règle de somme se démontre en calculant la valeur moyenne de l'opérateur $[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}_0]] = -(\hbar^2/m)Z$ comme suit

$$\begin{aligned} & \langle n | [\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}_0]] | n \rangle = \langle n | (\hat{X}[\hat{X}, \hat{H}_0] - [\hat{X}, \hat{H}_0]\hat{X}) | n \rangle \\ & = \sum_m \left\{ \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | [\hat{X}, \hat{H}_0] | n \rangle - \langle n | [\hat{X}, \hat{H}_0] | m \rangle \langle m | \hat{X} | n \rangle \right\} \\ & = -2\hbar \sum_m \omega_{mn} \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | \hat{X} | n \rangle \\ & = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_m f_{mn} . \quad (65) \end{aligned}$$

Il découle donc que la section d'absorption totale est

$$\int \sigma_{abs.} d\omega = \frac{\pi Z e^2}{2mc\epsilon_0} . \quad (66)$$

Ce résultat est *remarquable* car il est indépendant des détails des états atomiques: il ne dépend que des constantes fondamentales de l'électron et de l'atome (molécule, nanostructure, solide...) considéré. En fait, le même résultat peut être obtenu dans la théorie classique du rayonnement⁶.

⁶Voir par exemple Jackson, ou Landau (théorie des champs)

2.5 Photoïonisation

Si l'énergie des photons est suffisamment grande, l'électron qui en absorbe peut être arraché à l'atome (effet photoélectrique). Il faut dans ce cas distinguer *trois* régimes d'énergie:

a) Si l'énergie cinétique de l'électron expulsé est comparable à son énergie potentielle d'interaction avec l'ion résiduel, alors il faut tenir compte de cette attraction en travaillant avec *le spectre continu* associé au potentiel ionique, par la méthode des déphasages, par exemple.

b) Si l'énergie cinétique de l'électron est grande par rapport à l'énergie potentielle, mais encore petite par rapport à l'énergie au repos mc^2 , on peut supposer que l'état final de l'électron est une onde plane et procéder à un calcul non relativiste simple.

c) Si l'énergie de l'électron est comparable à son énergie de repos, un traitement relativiste est nécessaire. On peut tout de suite prédire que l'importance de l'effet photoélectrique diminue avec l'énergie, car l'absorption d'un photon par un électron libre est impossible pour des raisons cinématiques : ce processus ne pourrait conserver à la fois la quantité de mouvement et l'énergie; la présence de l'ion est nécessaire à cet effet. Comme l'électron se compare de plus en plus à une particule libre quand son énergie augmente en comparaison de son énergie de liaison dans l'atome, on comprend pourquoi la section efficace de l'effet photoélectrique devrait diminuer avec l'énergie.

Photoïonisation de l'atome d'hydrogène

Procédons à un calcul précis dans le cas de l'atome d'hydrogène, dans le régime intermédiaire (b) décrit ci-dessus. L'état final de l'électron est *une onde plane* de vecteur d'onde $\vec{k}_e = \vec{p}_e/\hbar$, alors que l'état initial est l'état fondamental $|0\rangle$ de l'atome d'hydrogène. L'élément de matrice qui nous intéresse est

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_e | \hat{J}_{-\vec{k}, \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}}} | 0 \rangle &= \frac{1}{2m} \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \vec{k}_e | \left\{ \hat{P} \delta(\vec{r} - \hat{R}) + \delta(\vec{r} - \hat{R}) \hat{P} \right\} | 0 \rangle \cdot \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \\ &= \frac{1}{m} \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \vec{k}_e | \left\{ \hat{P} \delta(\vec{r} - \hat{R}) - i \frac{1}{2} \hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right\} | 0 \rangle \cdot \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \\ &= \frac{\hbar}{m\sqrt{V}} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{k}_e \cdot \vec{r}'} \left\{ \vec{k}_e \delta(\vec{r} - \vec{r}') - i \frac{1}{2} \hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right\} \cdot \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \psi_0(\vec{r}') . \end{aligned}$$

Dans la deuxième équation nous avons commuté \hat{P} avec la fonction (d'opérateur) delta. Le facteur de $1/\sqrt{V}$ provient de la normalisation de l'onde plane et ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental (1s) donnée par

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} , \quad (67)$$

avec $r = |\vec{r}|$ et $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m e^2}$ le rayon de Bohr.

Le deuxième terme ne contribue pas à l'amplitude, car une intégration par parties produit un facteur de $\vec{k} \cdot \hat{\epsilon}_{i, \vec{k}}$, qui s'annule. Le premier terme devient

ensuite

$$\frac{\hbar}{m\sqrt{V}} \vec{k}_e \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}} \tilde{\psi}_0(\vec{k}_e - \vec{k}) \quad (68)$$

où $\tilde{\psi}_0$ est la transformée de Fourier de la fonction d'onde de l'état fondamental. On peut montrer que

$$\tilde{\psi}_0(\vec{q}) = \frac{8\sqrt{\pi}a_0^{3/2}}{[1 + (qa_0)^2]^2}. \quad (69)$$

Le taux de transition est alors donné par ($\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}$)

$$\Gamma_{k \rightarrow k_e} = \frac{\pi e^2}{V\omega_k \epsilon_0} n_{i,\vec{k}} \left\{ \frac{\hbar^2}{m^2 V} |\vec{k}_e \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}|^2 \frac{64\pi a_0^3}{[1 + (qa_0)^2]^4} \right\} \delta(E_{k_e} - \hbar\omega_k). \quad (70)$$

Pour calculer la section différentielle, on doit sommer sur les états électroniques situés dans un intervalle $d\Omega dE_{k_e}$, en utilisant la méthode habituelle:

$$\sum_{\vec{k}_e} \rightarrow V \int d\vec{k}_e = \frac{mV}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int d\Omega dE_{k_e}. \quad (71)$$

Cela mène au résultat suivant, après division par le flux incident de photons, égal à $cn_{i,\vec{k}}/V$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8e^2}{\pi\epsilon_0 m c \omega_k} \frac{|\vec{k}_e| |\vec{k}_e \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}|^2 a_0^3}{[1 + (qa_0)^2]^4} \quad (\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}). \quad (72)$$

Si le faisceau de photons incidents n'est pas polarisé, il faut calculer la moyenne sur les polarisations initiales, ce qui se fait exactement de la même façon que la somme sur les polarisations finales dans le cas de l'émission, sauf qu'on divise par deux. L'expression $|\vec{k}_e| |\vec{k}_e \cdot \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}}|^2$ est alors remplacée par $\frac{1}{2}(\vec{k}_e \perp)^2 = \frac{1}{2}k_e^2 \sin^2(\theta)$, où θ est l'angle entre le faisceau incident et la direction de \vec{k}_e . Donc

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{non pol.}} = \frac{4e^2}{\pi\epsilon_0 m c \omega_k} \frac{(k_e a_0)^3}{[1 + (qa_0)^2]^4} \sin^2(\theta). \quad (73)$$

Rappelons que cette expression n'est valable que dans le régime $E_0 \ll \hbar\omega \ll mc^2$. En fonction des nombres d'onde k du photon et k_e de l'électron, la conservation de l'énergie s'écrit

$$\hbar c k_e = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m} \quad \text{ou} \quad k \bar{\lambda}_c = \frac{K}{mc^2} \quad \text{et} \quad k_e \bar{\lambda}_c \left(\frac{2K}{mc^2} \right)^{1/2} \quad (74)$$

où $\bar{\lambda}_c \equiv \hbar/mc$ est la longueur d'onde de Compton de l'électron. On constate que, dans le régime non relativiste,

$$\frac{k}{k_e} = \left(\frac{2K}{mc^2} \right)^{1/2} \ll 1. \quad (75)$$

Par conséquent, on peut négliger k devant k_e et $(\vec{k} - \vec{k}_e) \approx k_e^2$. D'autre part, comme $\bar{\lambda}_c = \alpha a_0$, on a

$$k_e a_0 = (\hbar\omega)^{1/2} (2m/\hbar^2)^{1/2} a_0 = (\hbar\omega)^{1/2} \left(\frac{2a_0}{e^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right)^{1/2} \gg 1. \quad (76)$$

($E_0 = e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$ est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène). Donc la section différentielle ci-dessus se réduit à

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}\right]_{\text{non pol.}} &= \frac{4e^2}{\pi\epsilon_0 mc\omega k} (k_e a_0)^{-5} \sin^2(\theta) \\ &= 32\alpha a_0^2 \left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right)^{-7/2} \sin^2(\theta). \end{aligned} \quad (77)$$

On constate que la section efficace diminue rapidement en fonction de l'énergie $\hbar\omega$.

3 Diffusion de la lumière

3.1 Généralités

Lors des processus de diffusion de la lumière par un atome, le nombre de photons demeure constant. Il est bien évident que l'hamiltonien d'interaction H_1 ne peut pas contribuer au premier ordre dans la théorie des perturbations; un calcul au deuxième ordre sera nécessaire. Cependant, l'hamiltonien H_2 contribuera au premier ordre. Il faut en général tenir compte des deux termes de H_{int} .

On doit aussi considérer plusieurs régimes d'énergie dans lesquels se déroulent des processus ayant des noms et des implications différentes :

a) Pour des fréquences plus petites que la séparation des niveaux d'énergie ($\hbar\omega < E_m - E_n$) l'atome ne peut pas être excité. L'atome ressemble alors à un électron lié harmoniquement au noyau et on a affaire à la diffusion **Rayleigh**. C'est un processus *élastique*.

b) Si $\hbar\omega > E_m - E_n$, le photon peut diffuser en laissant l'atome dans un état différent. L'énergie du photon est alors modifiée. Il s'agit de la diffusion **Raman**. C'est un processus *inélastique*.

c) Si $E_m - E_n \ll \hbar\omega \ll mc^2$, l'électron paraît libre aux yeux du photon, quoique profitant de l'inertie de l'atome. C'est le régime de la diffusion **Thomson**. La fréquence du photon ne change pas de façon appréciable. C'est en particulier le cas d'un photon qui ne change pas l'état de l'atome en diffusant ($E_m = E_n$). C'est un processus *élastique*.

d) Si $\hbar\omega > mc^2$, le processus porte le nom de diffusion **Compton**. Il s'agit d'un régime relativiste et la fréquence du photon change de façon appréciable.

Supposons que l'état initial comporte $n_{i,\vec{k}}$ photons dans le mode (i, \vec{k}) et aucun dans le mode (i', \vec{k}') , alors que l'état final en comporte un dans ce dernier

mode et $n_{i,\vec{k}} - 1$ dans le premier. On s'intéresse à l'élément de matrice de H_2 au premier ordre de la théorie des perturbations:

$$\frac{e^2}{2m} \int d\vec{r} \langle m | \hat{n}(\vec{r}) | n \rangle \langle n_{i,\vec{k}} - 1, 1_{i',\vec{k}'} | \hat{A}(\vec{r})^2 | n_{i,\vec{k}}, 0_{i',\vec{k}'} \rangle . \quad (78)$$

Le développement en modes de $\hat{A}(\vec{r})^2$ est

$$\hat{A}(\vec{r})^2 = \frac{\hbar}{2V\epsilon_0} \sum_{j,\vec{q};j',\vec{q}'} \frac{1}{\sqrt{\omega_j \omega_{j'}}} \{ \hat{a}_{j,\vec{q}} \hat{\epsilon}_{j,\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + \text{ch} \} \{ \hat{a}_{j',\vec{q}'} \hat{\epsilon}_{j',\vec{q}'} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}} + \text{ch} \} . \quad (79)$$

De ce développement, deux termes contribuent à l'élément de matrice $(j, \vec{q}) = (i, \vec{k})$ et $(j', \vec{q}') = (i', \vec{k}')$ d'une part et $(j, \vec{q}) = (i', \vec{k}')$ et $(j', \vec{q}') = (i, \vec{k})$ d'autre part. Le résultat est la somme de ces deux contributions

$$\langle f | \hat{H}_2 | i \rangle = \frac{e^2 \hbar}{2Vm\epsilon_0 \sqrt{\omega \omega'}} \sqrt{n_{i,\vec{k}}} \hat{\epsilon}_{i,\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i',\vec{k}'}^* \langle m | \hat{n}_{\vec{k}' - \vec{k}} | n \rangle \quad (80)$$

où bien sûr $\hat{n}_{\vec{q}}$ est la transformée de Fourier de l'opérateur $\hat{n}(\vec{r})$.

Dans l'approximation dipolaire pour des états atomiques, on peut remplacer $\hat{n}_{\vec{k}' - \vec{k}}$ par $\hat{n}_{\vec{q} = \vec{0}}$. Cette dernière quantité n'est rien d'autre que l'opérateur du nombre de particules, qui commute naturellement avec l'hamiltonien. Son élément de matrice dans le nuage électronique est donc $\langle m | \hat{n}_{\vec{0}} | n \rangle = Z \langle m | n \rangle$, où Z est le nombre d'électrons.

3.2 Diffusion Thomson

Si on suppose que seul H_2 contribue appréciablement au processus⁷, la règle d'or donne alors le taux de transition suivant:

$$\Gamma_{i,\vec{k} \rightarrow i',\vec{k}'}^{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2 \hbar}{2Vm\epsilon_0} \right)^2 \frac{n_{i,\vec{k}}}{\omega \omega'} |\hat{\epsilon}_{i,\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i',\vec{k}'}^*|^2 | \langle m | \hat{n}_{\vec{k}' - \vec{k}} | n \rangle |^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\omega' - \hbar\omega) . \quad (81)$$

On procède ensuite à la somme habituelle sur les vecteurs d'ondes et à la division par le flux de photons incidents pour trouver la section différentielle suivante

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\hat{\epsilon}_{i,\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i',\vec{k}'}^*|^2 | \langle m | \hat{n}_{\vec{k}' - \vec{k}} | n \rangle |^2 \quad (82)$$

où $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2}$ est le rayon classique de l'électron ($= \alpha^2 a_0 \approx 3 \text{ fm}$)⁸.

Examinons d'abord le cas de la diffusion de la lumière *sur des électrons libres*. Les états électroniques sont alors des ondes planes et on doit évaluer l'élément

⁷On montre que pour la diffusion Thomson la contribution au deuxième ordre de H_1 est plus petite par un facteur de v/c , où v est la vitesse typique des électrons.

⁸Le rayon de Bohr est donné par $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}$.

de matrice suivant, car l'approximation dipolaire n'est plus valable

$$\begin{aligned}
\langle \vec{p}' | \hat{n}_{\vec{k}' - \vec{k}} | \vec{p} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\vec{r} d\vec{r}' e^{i\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}'} \langle \vec{p}' | \hat{n}(\vec{r}) | \vec{r}' \rangle \\
&= \frac{1}{V} \int d\vec{r} e^{i\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}' + \vec{p} - \vec{p}')} \\
&= \delta_{\vec{p} + \vec{k} - \vec{p}' - \vec{k}'} .
\end{aligned} \tag{83}$$

La section efficace est alors

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i', \vec{k}'}^*|^2 . \tag{84}$$

C'est la *section efficace de Thomson*. La conservation de l'impulsion et de l'énergie sont implicites $\vec{p} + \vec{k} = \vec{p}' + \vec{k}'$ et $\hbar\omega + \frac{\hbar^2 \vec{p}^2}{2m} = \hbar\omega' + \frac{\hbar^2 \vec{p}'^2}{2m}$.

Maintenant, supposons que la lumière soit diffusée par un atome ayant Z électrons sans que les degrés de liberté internes de l'atome soient excités (diffusion élastique). On peut alors considérer que le photon est diffusé par le nuage électronique en son entier, ce dernier agissant de manière *cohérente*, sans que sa structure interne n'intervienne. L'amplitude de diffusion coïncide alors avec celle calculée plus haut, sauf qu'elle est sommée sur tous les électrons. Il en résulte un facteur Z supplémentaire. On néglige la contribution du noyau à l'amplitude de diffusion, étant donné que la masse de ce dernier est énorme ($M_{\text{proton}} \approx 2000m$) en comparaison de celle de l'électron et que son rayon classique est d'autant plus minuscule. Cependant, le nuage électronique profite alors de l'inertie du noyau et l'impulsion apparaissant dans le delta de Kronecker est l'impulsion totale de l'atome. Si $\vec{p} = \vec{0}$ initialement, alors

$$\frac{\hbar^2 \vec{p}'^2}{2M} = \hbar(\omega - \omega') \quad \vec{p}' = \vec{k} - \vec{k}' \tag{85}$$

La masse M de l'atome étant grande par rapport au transfert d'impulsion, on peut sans peine supposer que $\omega' = \omega$. La section efficace de diffusion est alors

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Z^2 r_0^2 |\hat{\epsilon}_{i, \vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{i', \vec{k}'}^*|^2 . \tag{86}$$

L'important ici est le facteur de Z^2 , qui provient d'une superposition *cohérente* des amplitudes de diffusion. Si la somme des effets des différents électrons était incohérente, ce sont les sections efficaces qui seraient additionnées et non les amplitudes, ce qui ne donnerait qu'un facteur Z et non Z^2 . Ceci explique que les nuages soient visibles, alors que la vapeur d'eau ne l'est pas. En effet, les nuages sont composés de gouttelettes microscopiques, comportant un grand nombre de molécules rassemblées dans un espace plus petit que la longueur d'onde de la lumière incidente. Toutes ces molécules agissent alors de manière cohérente. La vapeur d'eau, elle, est à l'état gazeux et le nombre de molécules dans l'espace d'une longueur d'onde est beaucoup plus petit. Beaucoup moins d'électrons peuvent alors participer à la diffusion cohérente, faisant de la vapeur d'eau un

milieu quasi transparent. Bien sûr, la diffusion Thomson ne s'applique pas à des petites fréquences comme celles invoquées ici, mais l'argument de cohérence est le même pour la diffusion Rayleigh (voir plus bas).

Effectuons maintenant **la somme sur les polarisations finales et la moyenne sur les polarisations initiales**

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{i,j} |\hat{\epsilon}_{i,\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon}_{j,\vec{k}'}^*|^2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{i,\vec{k},a} \epsilon_{i,\vec{k},b}^* \epsilon_{j,\vec{k}',a} \epsilon_{j,\vec{k}',b}^* \\
&= \frac{1}{2} \left(\delta_{ab} - \frac{k_a k_b}{k^2} \right) \left(\delta_{ab} - \frac{k'_a k'_b}{k'^2} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(1 + (\hat{k} \cdot \hat{k}')^2 \right) \\
&= \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta)
\end{aligned} \tag{87}$$

où θ est l'angle de diffusion. La section différentielle non polarisée est donc

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{non pol.}} = \frac{1}{2} Z^2 r_0^2 (1 + \cos^2 \theta) . \tag{88}$$

L'intégrale sur les angles donne la section totale

$$\sigma_{\text{Thomson}} = \frac{8\pi}{3} Z^2 r_0^2 . \tag{89}$$

3.3 Diffusion Raman

Lors des processus de diffusion Raman, *les degrés de liberté internes de l'atome sont excités*, de sorte que l'atome est dans un état différent après la collision. Il faut tenir compte des contributions de \hat{H}_2 au premier ordre et de \hat{H}_1 au deuxième ordre de la théorie des perturbations. Nous avons déjà calculé la contribution de \hat{H}_2 dans l'approximation dipolaire

$$\langle f | \hat{H}_2 | i \rangle = \frac{e^2 \hbar}{2V m \epsilon_0 \sqrt{\omega \omega'}} \sqrt{n_{i,\vec{k}}} \hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'^* \langle m | \hat{n}_{\vec{k}' - \vec{k}} | n \rangle \tag{90}$$

On désigne ici (pour simplifier les notations) par $\hat{\epsilon}$ et $\hat{\epsilon}'$ les polarisations initiale et finale. Calculons maintenant celle de \hat{H}_1 . L'amplitude de diffusion au deuxième ordre est

$$\sum_k \frac{\langle f | \hat{H}_1 | k \rangle \langle k | \hat{H}_1 | i \rangle}{E_i - E_k + i\eta} . \tag{91}$$

Dans le cas qui nous occupe, il y a *deux* états intermédiaires possibles pour le champ électromagnétique (voir figure): le premier ne comporte aucun photon, alors que le deuxième en comporte deux, les mêmes que dans les états final et initial. Il y a bien sûr une multitude d'états intermédiaires l possibles pour

l'atome. La contribution du premier état intermédiaire (terme direct cf. figure (??)) est la suivante (on somme ici sur les états atomiques):

$$\sum_l \frac{\langle m | \hat{J}_{\vec{k}'} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{J}_{-\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle}{E_n - E_l + \hbar\omega + i\eta} \frac{\hbar e^2}{2V\epsilon_0\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{n_{i,\vec{k}}} \quad (92)$$

alors que la contibution du second état intermédiaire (terme d'échange cf. figure (??)) est

$$\sum_l \frac{\langle m | \hat{J}_{-\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{J}_{\vec{k}'} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle}{E_n - E_l - \hbar\omega' + i\eta} \frac{\hbar e^2}{2V\epsilon_0\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{n_{i,\vec{k}}} . \quad (93)$$

La conservation de l'énergie nous permet de remplacer le dénominateur de cette dernière expression par $E_m - E_l - \hbar\omega + i\eta$.

Dans l'approximation dipolaire, on procède au remplacement suivant

$$\langle m | \hat{J}_{\vec{k}} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \rightarrow \frac{1}{m} \langle m | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle = \frac{E_l - E_m}{i\hbar} \langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle . \quad (94)$$

L'amplitude totale peut donc être écrite comme

$$\frac{e^2}{2mV\epsilon_0\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{n_{i,\vec{k}}} \sum_l \left\{ \frac{\langle m | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle (E_n - E_l)}{E_n - E_l + \hbar\omega + i\eta} + \frac{\langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle (E_l - E_m)}{E_m - E_l - \hbar\omega + i\eta} \right\} . \quad (95)$$

En additionnant et soustrayant $\hbar\omega$ au numérateur, la quantité entre accolades devient

$$\left\{ \langle m | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle - \langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle \right\} - \hbar\omega \left\{ \frac{\langle m | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle}{E_m - E_l + \hbar\omega' + i\eta} + \frac{\langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle}{E_n - E_l - \hbar\omega' + i\eta} \right\} . \quad (96)$$

Encore une fois, procédons à la substitution $\hat{P} = (m/i\hbar)[\hat{R}, \hat{H}_0]$. En répétant la procédure précédente, mais cette fois avec $\hbar\omega'$, on obtient

$$\left\{ \langle m | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle - \langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle \right\} - im\omega \left\{ \langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle - \langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle \right\} + i\hbar m\omega\omega' \left\{ \frac{\langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle}{E_m - E_l + \hbar\omega' + i\eta} + \frac{\langle m | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{R} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle}{E_n - E_l - \hbar\omega' + i\eta} \right\} \quad (97)$$

Cette gymnastique nous permet de sommer sur les états intermédiaires pour les deux premières lignes, en utilisant la relation de complétude. La première ligne donne

$$\langle m | \left[\hat{P} \cdot \hat{\epsilon}'^*, \hat{R} \cdot \hat{\epsilon} \right] | n \rangle = -i\hbar\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'^* Z \langle m | n \rangle \quad (98)$$

alors que la deuxième ligne s'annule. On vérifie que la première ligne donne une contribution qui compense exactement l'amplitude due à \hat{H}_2 au premier ordre. On peut donc écrire l'amplitude nette suivante

$$\frac{e^2 \hbar}{2V \epsilon_0} \sqrt{\omega \omega'} \sqrt{n_{i,\vec{k}}} \sum_l \left\{ \frac{\langle m | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle}{E_n - E_l + \hbar \omega + i\eta} + \frac{\langle m | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle}{E_n - E_l - \hbar \omega' + i\eta} \right\} \quad (99)$$

La section différentielle se calcule de la manière habituelle, en insérant dans la règle d'or et en sommant sur les impulsions comprises dans un élément $d\omega d\Omega$. On obtient

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \alpha^2 \frac{\omega \omega'^3}{c^2} \left| \sum_l \left\{ \frac{\langle m | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon} | n \rangle}{\omega_{nl} + \omega + i\eta/\hbar} + \frac{\langle m | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon}'^* | n \rangle}{\omega_{nl} - \omega' + i\eta/\hbar} \right\} \right|^2 \quad (100)$$

où $\omega_{nl} \equiv (E_l - E_m)/\hbar$.

Notons que le préfacteur de cette section efficace est α^2 , où $\alpha = (e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c)$ est la constante de structure fine. Cette constante sans dimension joue le rôle du paramètre perturbatif dans l'électrodynamique quantique. Ici, un processus du deuxième ordre donne lieu à un facteur α^2 .

La puissance de α est égale à l'ordre du processus considéré. La petitesse de α 1/137.037.. assure que la théorie des perturbations fonctionne très bien en électrodynamique quantique. Examinons d'abord la limite des faibles fréquences. Dans ce cas l'atome doit rester dans le même état, disons, l'état fondamental $|n\rangle = |m\rangle = |0\rangle$. La fréquence du photon est alors inchangée $\omega = \omega'$. En négligeant $\hbar\omega$ au dénominateur, on obtient

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \alpha^2 \frac{\omega^4}{c^2} \left| \sum_l \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon}'^* | l \rangle \langle l | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon} | l \rangle \langle l | \hat{\vec{R}} \cdot \hat{\epsilon}'^* | 0 \rangle}{\omega_0 - \omega_l + i\eta/\hbar} \right\} \right|^2 \quad (101)$$

Il s'agit de la section efficace de *Rayleigh*, avec sa dépendance caractéristique en ω^4 , responsable entre autres de la couleur bleue du ciel (cf. Jackson).

section efficace non polarisée

Calculons maintenant la section de diffusion totale non polarisée. Considérons d'abord l'expression suivante

$$\sum_l \frac{\langle 0 | \hat{R}_a | l \rangle \langle l | \hat{R}_b | 0 \rangle}{E_0 - E_l + i\eta}. \quad (102)$$

En raison de l'isotropie de l'atome, ce tenseur doit être strictement proportionnel à δ_{ab} . En fonction des coefficients f_{mn} définis en (63), on peut écrire

$$\sum_l \frac{\langle 0 | \hat{R}_a | l \rangle \langle l | \hat{R}_b | 0 \rangle}{E_0 - E_l + i\eta} = -\frac{1}{2m} \delta_{ab} \sum_l \frac{f_{l0}}{\omega_{l0}^2}. \quad (103)$$

Il s'ensuit que la section différentielle est

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left[\sum_l \frac{\omega^2}{\omega_{l0}^2} f_{l0} \right]^2 |\hat{\epsilon}'^* \cdot \hat{\epsilon}|^2. \quad (104)$$

La somme sur les polarisations finales et la moyenne sur les polarisations initiales donne

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} |\hat{\epsilon}_i \cdot \hat{\epsilon}_j|^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta). \quad (105)$$

où θ est l'angle entre \vec{k} et \vec{k}' . L'intégrale sur tous les angles solides donne

$$\int d\Omega \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{8\pi}{3}. \quad (106)$$

La section efficace totale non polarisée est donc

$$\sigma_{\text{non pol.}} = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \left[\sum_l \frac{\omega^2}{\omega_{l0}^2} f_{l0} \right]^2. \quad (107)$$

Le préfacteur qui multiplie l'expression entre crochets n'est autre que la section de diffusion Thomson (89). Si on compare cette expression à l'expression correspondante obtenue par un calcul classique (modèle de Drude), on constate qu'il s'agit d'une somme sur différents oscillateurs, de fréquences ω_{l0} et d'abondances relatives f_{l0} . La positivité de f_{l0} et la règle de somme $\sum_l f_{l0} = Z$ sont importantes dans cette interprétation.

Diffusion Raman et parité

La diffusion Raman permet d'avoir accès à des transitions atomiques qui seraient faibles en absorption en raison de la conservation de la parité. En effet, les deux états atomiques figurant dans un processus d'absorption dans l'approximation dipolaire doivent être de parités opposées. Dans le cas de la diffusion Raman, les états intermédiaires doivent avoir des parités opposées à celles de $|n\rangle$ et de $|m\rangle$ pour que leur contribution à l'amplitude soit non nulle, ce qui implique que les états initial et final ont la même parité. Par exemple, la transition d'absorption $1s \rightarrow 2p$ est forte, mais la transition Raman correspondante est très faible (au-delà de l'approximation dipolaire) alors que le contraire est vrai pour la transition $1s \rightarrow 2s$.

3.4 Résonances

Les expressions ci-dessus pour les amplitudes de transition au deuxième ordre sont adéquates tant qu'elles sont petites, car ce sont des résultats perturbatifs. Elles deviennent évidemment invalides lorsque $E_n - E_l + \hbar\omega = 0$ pour un certain état $|l\rangle$, c'est-à-dire quand le photon a une énergie tout juste suffisante pour effectuer la transition $|n\rangle \rightarrow |l\rangle$. Dans ce cas, on dit qu'il y a *résonance*.

En réalité, le dénominateur ne s'annule pas vraiment, car tout état excité est instable, avec un taux de désintégration Γ_l et une demi-vie $\tau = 1/\Gamma_l$. La dépendance temporelle de l'état est alors

$$|l\rangle \rightarrow |l\rangle e^{-i(E_l/\hbar - i\Gamma_l/2)t} . \quad (108)$$

Pour tenir compte du fait que $|l\rangle$ n'est pas exactement un état stationnaire, on peut remplacer E_l par $E_l - i\frac{1}{2}\hbar\Gamma_l$ dans les dénominateurs. Le terme $i\eta$ n'est alors plus requis, puisque généré naturellement.

Tout proche d'une résonance, on peut ne conserver que le terme résonant dans l'amplitude de diffusion Raman (les autres termes sont souvent négligeables en comparaison) et on obtient la section résonante suivante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \alpha^2 \frac{\omega\omega'^3}{c^2} \frac{|\langle m|\hat{\mathbf{R}}\cdot\hat{\boldsymbol{\epsilon}}'^*|l\rangle\langle l|\hat{\mathbf{R}}\cdot\hat{\boldsymbol{\epsilon}}|n\rangle|^2}{(\omega - \omega_{ln})^2 + \frac{1}{4}\Gamma_l^2} \quad (109)$$

En fonction de ω , la section a un comportement de type Lorentzien (ou Breit-Wigner). Le taux de désintégration Γ_l , est la largeur de la raie à mi-hauteur. En variant ω , on pourrait observer les résonances en succession, jusqu'à ce que Γ_l devienne trop grand et que le pic se perde dans l'amplitude générale. Il est remarquable que la section différentielle résonante peut être écrite comme le produit de la section d'absorption de $|n\rangle$ vers $|l\rangle$ par le taux de désintégration de l'état $|l\rangle$ vers l'état $|m\rangle$:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{\text{res.}} = \sigma_{\text{abs.}}^{n \rightarrow l} \frac{d\Gamma^{l \rightarrow m}}{d\Omega_{\text{ém.}}} \frac{1}{\Gamma_l} . \quad (110)$$

La question se pose alors à savoir si on peut considérer la diffusion Raman résonante comme la succession de deux processus indépendants: une absorption suivie d'une émission dans un état différent. Cette interprétation est légitime si la demi-vie de l'état excité est beaucoup plus grande que le temps d'irradiation, c'est-à-dire si $\Gamma_l \ll \Delta\omega$, où $\Delta\omega$ est l'incertitude sur la fréquence du photon incident. Si cette condition n'est pas remplie, on ne peut pas considérer que l'état excité ait une vie propre, indépendante de l'excitation lumineuse. En d'autres termes, d'autres états sont excités et participent à l'amplitude, qui doit alors être considérée comme résultant d'un processus simple, c'est-à-dire cohérent.