TRANSITIONS QUANTIQUES

Professeur Abdelali Rahmani
Master de Physique des Appliquée et Ingénierie Physique 2019/2020
Université MY Ismaïl, Faculté des Sciences

Contents

1 Position du problème **2**

2 Fonction de GREEN ou Propagateur **3**
2.1 Définition . . . 3
2.2 Equation d'évolution . . . 4
2.3 Solution de l'équation d'évolution . . . 4
2.4 Calcul explicite de $\tilde{G}_0$ . . . 6

3 Calcul de $< \psi(t) \mid \tilde{R} \mid \psi(t) >$ **6**

4 Discussion **9**

5 Exemples **10**
5.1 Oscillateur harmonique chargé . . . 10
5.2 Absorption des radiations par un atome d'hydrogène . . . 11

1 Position du problème

En physique, deux types d'expériences sont effectuées en général:
- soit une application d'une action extérieure (champ électrique, magnétique, contrainte, etc...) au système étudié et on observe les réponses du système.
- soit en envoyant des particules et on étudie comment ces particules sont diffusées.
Dans le premier cas, si l'on appelle A le champ appliqué et R la réponse du système, on écrira que la réponse au temps t dépend des actions appliquées aux temps t' antétrieur à t. Dans le cas de la réponse linéaire on écrit que:

$$R(t) = \int_{-\infty}^{t} \chi(t-t')A(t')dt' \tag{1}$$

où par définition $\chi(t-t')$ est appelée la susceptibilité du système.
De même pour la diffusion des particules on déduit la notion de section efficace de diffusion qui est le rapport du flux de probabilité diffusé au flux incident par unité de surface.
La connaissance de $\chi(t-t')$ permet de caractériser complètement la réponse du système. En général on étudie la réponse du système à fréquence donnée. Si l'on suppose que la fonction de l'appareil est une fonction de Dirac, on observe en fait la transformée de Fourier de $\chi(t-t')$, soit

$$\chi(t-t') = \frac{1}{2\pi}\int \chi(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega \tag{2}$$

On peut montrer que le principe de causalité entraine que $\chi(\omega)$ est une fonction complexe de la variable réelle

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \tag{3}$$

où $\chi''(\omega)$ est directement reliée à la dissipation d'énergie du système. Par exemple en électromagnétisme on aura

$$\epsilon = \epsilon_0(1+\chi(\omega)) = (n+ik)^2 \tag{4}$$

et le coefficient d'absorption sera

$$\alpha = 2k(\omega)\omega/c \tag{5}$$

Lorsqu'une transition d'un niveau n à un niveau n' sera permise, il y aura annihilation d'un photon d'énergie $\hbar\omega = E_{n'} - E_n$. Cela correspondra à un pic dans la susceptibilité (coefficient d'absorption) pour cette fréquence ω. De même si l'on étudie la conductivité du matériau, on sait que celle-ci est donnée par

$$\sigma = \epsilon\chi''(\omega) \tag{6}$$

Notre problème consiste à calculer les valeurs de $\chi(\omega)$ à partir des propriétés microscopiques du système.
En mécanique quantique la valeur moyenne quantique de la réponse R est donnée à l'instant t par

$$< R(t) >_{|\psi>} = < \psi(t) \mid \tilde{R} \mid \psi(t) > \tag{7}$$

le système étant décrit par $\mid \psi(t) >$ à l'instant t. Cependant, cet état dépend de l'état initial du système et de la perturbation que l'on lui applique
Nous supposerons

- que le système à l'instant t' est dans un état propre de l'hamiltonien du système non perturbé H_0
- que l'on applique au système un champ extérieur A
- et que la perturbaton est de la forme:

$$\tilde{V}(t) = -\tilde{M}A(t) \tag{8}$$

où $\tilde{M}$ est un opérateur correspondant à une grandeur physique du système étudié couplé au champ A. Dans les théories semi-classiques, le champ extérieur dépendant du temps est classique c'est-à-dire que ce n'est pas un opérateur:il n'agit pas sur les fonctions propres du système.
Par exemple: en électromagnétisme on aura

$$V = -\vec{M}_e.\vec{E} \tag{9}$$

le couplage entre le champ d'induction électrique $\vec{E}$ et le moment dipolaire $\vec{M}_e$, ou

$$V = -\vec{M}_m.\vec{B} \tag{10}$$

le couplage entre le champ d'induction magnétique $\vec{B}$ et le moment dipolaire magnétique $\vec{M}_m$.
A l'instant t l'hamiltonien du système est donc

$$\tilde{H}(t) = \tilde{H}_0 + \tilde{V}(t) \tag{11}$$

et l'équation de Schrödinguer

$$\tilde{H}(t) \mid \psi(t) >= i\hbar\frac{\partial \mid \psi(t) >}{\partial t} \tag{12}$$

Le problème consiste donc à calculer:$< \psi(t) \mid \tilde{R} \mid \psi(t) >$ en fonction de $A(t)$ pour obtenir $\chi(t-t')$ ou $\chi(\omega)$.

2 Fonction de GREEN ou Propagateur

2.1 Définition

On introduit l'opérateur $\tilde{G}(t,t')$ tel que

$$\mid \psi(t) >= i\tilde{G}(t,t') \mid \psi(t') > \tag{13}$$

avec les propriétés suivantes

$$\tilde{G}(t,t') \neq 0, t > t'; \tilde{G}(t,t') = 0, t < t'. \tag{14}$$

et par définition

$$\tilde{G}(t,t_1)\tilde{G}(t_1,t') = \tilde{G}(t,t'); \tilde{G}(t,t) = -i. \tag{15}$$

Si on se place en représentation $\mid \vec{r} >$, on aura

$$< \vec{r} \mid \psi(t) >= i\int < \vec{r} \mid \tilde{G}(t,t') \mid \vec{r'} > d^3r' < \vec{r'} \mid \psi(t') > \tag{16}$$

soit,

$$\psi(\vec{r},t) = i\int d^3r'\tilde{G}(\vec{r},t;\vec{r'},t')\psi(\vec{r'},t') \tag{17}$$

en posant

$$\tilde{G}(\vec{r},t;\vec{r'},t') =< \vec{r} \mid \tilde{G}(t,t') \mid \vec{r'} > \tag{18}$$

Si on travaille en représentation $\mid n >$, on aura

$$< n \mid \psi(t) >= i \sum_{n'} < n \mid \tilde{G}(t,t') \mid n' >< n' \mid \psi(t') > \tag{19}$$

soit,

$$\mid n,t >= i \sum_{n'} \tilde{G}(nt,n't') \mid n',t' > \tag{20}$$

2.2 Equation d'évolution

On introduit la fonction de Heaviside:

$$\theta(\tau) = 0, \tau < 0; \theta(\tau) = 1, \tau > 0; \frac{d\theta}{d\tau} = \delta(\tau). \tag{21}$$

La condition (14) est équivalente à:

$$\theta(t-t') \mid \psi(t) >= i\tilde{G}(t,t') \mid \psi(t') > \tag{22}$$

On introduit l'opérateur

$$\tilde{D} = i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\hbar}\tilde{H} \tag{23}$$

Par définition (équation de Schrödinguer), on a:

$$\tilde{D} \mid \psi(t) >= 0 \tag{24}$$

d'où en applicant $\tilde{D}$ à (22), on obtient

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\hbar}\tilde{H})\theta(t-t') \mid \psi(t) >= (\tilde{D}\theta(t-t')) \mid \psi(t) > +\theta(t-t')(\tilde{D} \mid \psi(t) >) \tag{25}$$

on en déduit que

$$\tilde{D}\tilde{G}(t,t') \mid \psi(t') >= \delta(t-t') \mid \psi(t) > \tag{26}$$

La seule possibilité est que

$$\tilde{D}\tilde{G}(t-t') = (i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}(t))\tilde{G}(t-t') = \delta(t-t') \tag{27}$$

$\tilde{G}(t-t')$ est dite fonction de Green ou propagateur, c'est une distribution qui n'a de sens que par son action sur une fonction.

2.3 Solution de l'équation d'évolution

On pose

$$\tilde{H}(t) = \tilde{H}_0 + \tilde{V}(t) \tag{28}$$

où $\tilde{H}_0$ est l'hamiltonien du système non perturbé.
Soit $\tilde{G}_0(t-t')$ la fonction de Green du système non perturbé (stationnaire) que l'on suppose connue. On a

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}_0)\tilde{G}_0(t-t') = \delta(t-t') \tag{29}$$

où $\tilde{G}_0(t-t')$ dépend de $(t-t')$ car le système étant stationnaire, les propriétés ne dépendent que du choix de l'origine du temps.
Montrons que

$$\tilde{G}(t,t') = \tilde{G}_0(t-t') + \frac{1}{\hbar}\int dt_1 \tilde{G}_0(t-t_1)\tilde{V}(t_1)\tilde{G}_0(t_1-t') + \tag{30}$$

$\frac{1}{\hbar^2}\int dt_1 dt_2 \tilde{G}_0(t-t_1)\tilde{V}(t_1)\tilde{G}_0(t_1-t_2)\tilde{V}(t_2)\tilde{G}_0(t_2-t') + \frac{1}{\hbar^3}\int ...$

est bien solution de l'équation (27).
On pose

$$\tilde{D}_0 = i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}_0; \tilde{V}' = \frac{1}{\hbar}\tilde{V}(t) \tag{31}$$

et l'on a

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 - \tilde{V}' \tag{32}$$

avec

$$\tilde{D}\tilde{G} = \delta(t-t'); \tilde{D}_0\tilde{G}_0 = \delta(t-t') \tag{33}$$

Afin de simplifier l'écriture, on n'écrit pas l'intégration sur les variables de temps. La solution (30) va s'écrire

$$\tilde{G} = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 + \tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 + ... \tag{34}$$

On applique l'opérateur $\tilde{D}$ à $\tilde{G}$ pour vérifier si celui-ci est bien solution de l'équation(27). On obtient

$$\tilde{D}\tilde{G} = \tilde{D}\tilde{G}_0 + \tilde{D}\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 + \tilde{D}\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 + ... \tag{35}$$

or d'après (32), on a

$$\tilde{D}\tilde{G}_0 = \tilde{D}_0\tilde{G}_0 - \tilde{V}'\tilde{G}_0 \tag{36}$$

d'où

$$\tilde{D}\tilde{G} = \tilde{D}_0\tilde{G}_0 - \tilde{V}'\tilde{G}_0 + \tilde{D}_0\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 - \tilde{V}'\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 + ... \tag{37}$$

D'après (33):

$$\tilde{D}_0\tilde{G}_0 = \delta(t-t') \tag{38}$$

Si l'on considère le terme $\tilde{D}_0\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0$, on a

$$\tilde{D}_0\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 = \tilde{D}_0\int dt_1 \tilde{G}_0(t-t_1)\tilde{V}'(t_1)\tilde{G}_0(t_1-t') \tag{39}$$

Soit

$$\tilde{D}_0\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 = \int dt_1 \delta(t-t_1)\tilde{V}'(t_1)\tilde{G}_0(t_1-t') = \tilde{V}'(t)\tilde{G}_0(t-t') \tag{40}$$

On fait de même pour les autres termes et on obtient alors

$$\tilde{D}\tilde{G} = \delta(t-t') - \tilde{V}'\tilde{G}_0 + \tilde{V}'\tilde{G}_0 - \tilde{V}'\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0 + \tilde{V}'\tilde{G}_0\tilde{V}'\tilde{G}_0... \tag{41}$$

Donc (30) est bien solution (27) ou (33).

2.4 Calcul explicite de $\tilde{G}_0$

On considère l'équation

$$i\frac{\partial}{\partial t}\tilde{G}_0(t-t') - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}_0(t)\tilde{G}_0(t-t') = \delta(t-t') \tag{42}$$

En introduisant la transformée de Fourier

$$\tilde{G}_0(t-t') = \frac{1}{2\pi}\int d\omega \tilde{G}_0(\omega)e^{-i\omega(t-t')} \tag{43}$$

dans l'équation (42), on obtient

$$\frac{1}{2\pi}\int -i\omega\tilde{G}_0(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega = \frac{1}{2\pi\hbar}\int \tilde{H}_0\tilde{G}_0(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega = \frac{1}{2\pi}\int e^{-i\omega(t-t')}d\omega \tag{44}$$

D'où

$$(\omega - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}_0)\tilde{G}_0 = I \Rightarrow \tilde{G}_0(\omega) = (\omega - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}_0)^{-1} \tag{45}$$

Dans la base des états propres H_0 et avec $E_n = \hbar\omega_n$, on obtient

$$< n \mid \tilde{G}_0(\omega) \mid m >=< n \mid (\omega - \frac{1}{\hbar}\tilde{H}_0)^{-1} \mid m >= \frac{\delta_{nm}}{\omega - \omega_n} \tag{46}$$

que l'on peut écrire sous la forme d'opérateur

$$\tilde{G}_0(\omega) = \sum_n \frac{\mid n >< n \mid}{\omega - \omega_n} \tag{47}$$

D'où

$$\tilde{G}_0(t-t') = \frac{1}{2\pi}\sum_n \int \frac{\mid n >< n \mid}{\omega - \omega_n}e^{-i\omega(t-t')}d\omega \tag{48}$$

Pour calculer cette quantité, on effectue une continuation analytique et on intègre dans le plan complexe. On montre que

$$\tilde{G}_0(t-t') = -i\sum_n \mid n >< n \mid e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')}\theta(t-t') \tag{49}$$

3 Calcul de $< \psi(t) \mid \tilde{R} \mid \psi(t) >$

D'après l'équation (1), on a

$$\mid \psi(t) >= i\tilde{G}(t-t') \mid \psi(t') >\Rightarrow< \psi(t) \mid = -i < \psi(t') \mid \tilde{G}^+(t-t') \tag{50}$$

Au premier ordre le propagateur est donné par

$$\tilde{G}(t-t') = \tilde{G}_0(t-t') + \frac{1}{\hbar}\int dt_1 \tilde{G}_0(t-t_1)\tilde{V}(t_1)\tilde{G}_0(t_1-t') \tag{51}$$

et

$$\tilde{G}^+(t-t') = \tilde{G}_0^+(t-t') + \frac{1}{\hbar}\int dt_1 \tilde{G}_0^+(t_1-t')\tilde{V}^+(t_1)\tilde{G}_0^+(t-t_1) \tag{52}$$

sachant que

$$\tilde{G}_0^+(t-t') = i\sum_n \mid n >< n \mid e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')}\theta(t-t') \tag{53}$$

On suppose qu'à l'instant initial, $t' \to -\infty$, le système était dans l'état propre $\mid n >: \mid \psi(t') >= \mid n >$. On obtient alors

$$< \tilde{R} >=< \psi(t) \mid \tilde{R} \mid \psi(t) >=< n \mid \tilde{G}^{+}(t-t')\tilde{R}\tilde{G}(t-t') \mid n > \tag{54}$$

Si l'on se tient au premier ordre de l'équation (30), on obtient

$$< \psi(t) \mid \tilde{R} \mid \psi(t) >=< n \mid \tilde{G}_0^{+}(t-t')\tilde{R}\tilde{G}_0(t-t') \mid n > \tag{55}$$

$$+\frac{1}{\hbar}\int dt_1 < n \mid \tilde{G}_0^{+}(t-t')\tilde{R}\tilde{G}_0(t-t_1)\tilde{V}(t_1)\tilde{G}_0(t_1-t') \mid n > \tag{56}$$

$$+\frac{1}{\hbar}\int dt_1 < n \mid \tilde{G}_0^{+}(t_1-t')\tilde{V}(t_1)\tilde{G}_0^{+}(t-t_1)\tilde{R}\tilde{G}_0(t-t') \mid n > \tag{57}$$

où l'on a tenu compte que $\tilde{V}^{+}(t_1) = \tilde{V}(t_1)$ dans le cas étudié.

- 1^{er} terme (55):I

On remplace $\tilde{G}_0$ et $\tilde{G}_0^{+}$ par (49) et (53) respectivement et l'on obtient,

$$I =< n \mid \sum_m \mid m >< m \mid e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')}\tilde{R}\sum_l \mid l >< l \mid e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} \mid n > \tag{58}$$

Soit,

$$I =< n \mid e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')}\tilde{R}e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} \mid n >=< n \mid \tilde{R} \mid n > \tag{59}$$

On suppose que cette valeur moyenne qui ne joue aucun rôle est nulle.

- 2^{eme} terme (56): J

Avec $\omega_{nl} = (E_n - E_l)/\hbar$, on obtient

$$J = \frac{-i}{\hbar}\sum_l \int dt_1 e^{i\omega_{nl}(t-t_1)} < n \mid \tilde{R} \mid l >< l \mid \tilde{V}(t_1) \mid n > \tag{60}$$

avec $\tilde{V}(t_1) = -\tilde{M}A(t_1)$, on obtient

$$J = \frac{i}{\hbar}\int \sum_l e^{i\omega_{nl}(t-t_1)} < n \mid \tilde{R} \mid l >< l \mid \tilde{M} \mid n > A(t_1)dt_1 \tag{61}$$

- 3^{eme} terme (56): K

$$K = \frac{i}{\hbar}\sum_l \int dt_1 e^{-i\omega_{nl}(t-t_1)} < n \mid \tilde{V}(t_1) \mid l >< l \mid \tilde{R} \mid n > \tag{62}$$

Soit,

$$K = \frac{-i}{\hbar}\int \sum_l e^{-i\omega_{nl}(t-t_1)} < n \mid \tilde{M} \mid l >< l \mid \tilde{R} \mid n > A(t_1)dt_1 \tag{63}$$

L'addition de J et K donne

$$< \tilde{R} >= \frac{i}{\hbar}\sum_l \int_{-\infty}^{+\infty} [e^{i\omega_{nl}(t-t_1)}C_{nl} - e^{-i\omega_{nl}(t-t_1)}C_{nl}^{*}]A(t_1)dt_1 \tag{64}$$

où

$$C_{nl} =< n \mid \tilde{R} \mid l >< l \mid \tilde{M} \mid n > \tag{65}$$

on voit que l'expression obtenue est exactement du type (1). On en tire que la susceptibilité du système s'écrit

$$\chi(t-t_1) = \frac{i}{\hbar}\sum_l [e^{i\omega_{nl}(t-t_1)}C_{nl} - e^{-i\omega_{nl}(t-t_1)}C^*_{nl}]\theta(t-t_1) \tag{66}$$

On désire calculer la transformée de Fourier de $\chi(t-t_1)$. On pose

$$\chi(\omega) = \int_0^{+\infty} \chi(\tau)e^{i(\omega+i\varepsilon\tau)}d\tau; \tau = t-t_1 \tag{67}$$

où l'on introduit la quantité ε positive et qui tend vers zéro. Cette quantité représente le fait que l'on suppose que la perturbation est appliquée d'une manière adiabatique.

$$\chi(\omega) = \frac{i}{\hbar}\sum_l C_{nl}\int_0^{+\infty} e^{i(\omega_{nl}+\omega+i\varepsilon)\tau}d\tau - C^*_{nl}\int_0^{+\infty} e^{i(-\omega_{nl}+\omega+i\varepsilon)\tau}d\tau \tag{68}$$

Soit,

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_l [C_{nl}\frac{1}{\omega_{ln}-\omega-i\varepsilon} + C^*_{nl}\frac{1}{\omega_{ln}+\omega+i\varepsilon}] \tag{69}$$

On suppose que $\tilde{R}$ et $\tilde{M}$ sont tel que $C_{nl} = C^*_{nl}$ et on obtient

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_l C_{nl}\frac{2\omega_{ln}}{\omega^2_{ln}-(\omega+i\varepsilon)^2} \tag{70}$$

Il est toutefois plus intéressant de calculer la partie imaginaire de $\chi(\omega)$. On suppose que les C_{nl} sont réels et on obtient

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_l C_{nl}\frac{\varepsilon}{(\omega_{ln}-\omega)^2+\varepsilon)^2} - C_{nl}\frac{\varepsilon}{(\omega_{ln}+\omega)^2+\varepsilon)^2} \tag{71}$$

Soit,

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\sum_l C_{nl}[\delta(\omega_{ln}-\omega) - \delta(\omega_{ln}+\omega)] \tag{72}$$

Pour simplifier on se place dans le cas où la réponse $\tilde{R}$ et le couplage $\tilde{V}$ font intervenir la même grandeur physique.
Ce sera le cas pour l'absorption de la lumière où $\tilde{M}$ représente le moment dipolaire du système et où la réponse est donnée par le moment dipolaire induit par le champ appliqué: $\tilde{R} = \tilde{M}$ et $(C_{nl} = C^*_{nl})$

$$C_{nl} =< n \mid \tilde{M} \mid l >< l \mid \tilde{M} \mid n >=|< n \mid \tilde{M} \mid l >|^2 \tag{73}$$

Si l'on désire calculer l'absorption, on calcule

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\sum_l |< n \mid \tilde{M} \mid l >|^2 \,[\delta(\omega_{ln}-\omega) - \delta(\omega_{ln}+\omega)] \tag{74}$$

On remarquera que $\chi''(\omega) = -\chi''(-\omega)$ en conformité avec la théorie générale de la réponse linéaire.

4 Discussion

La méthode développée dans ce chapitre est générale et peut être appliquée à n'importe quel système quantique. Dans l'expression, le signe (+) représente l'absorption d'un quanta d'énergie $\hbar\omega = \hbar\omega_{nl}$, alors que le signe (-) représente l'émission d'un quanta d'énergie $\hbar\omega = \hbar\omega_{nl}$.
Pour simplifier, supposons que les systèmes sont dans l'état fondamental à l'instant initial c'est-à-dire que seul l'état $\mid 0 >$ était occupé.
La seule possibilité est que $l > 0$, donc on aura

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{l>0} |< 0 \mid \tilde{M} \mid l >|^2 \left[\delta(\omega_{l0} - \omega) - \delta(\omega_{l0} + \omega)\right] \tag{75}$$

Soit $(\omega > 0)$,

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{l>0} |< 0 \mid \tilde{M} \mid l >|^2 \, \delta(\omega_{l0} - \omega) \tag{76}$$

L'absorption consistera donc en une série de pics de fréquences: $\omega_{l0} = (E_l - E_0)/\hbar$, à condition que l'élément $< l \mid M \mid 0 >$ soit différent de zé ro.
L'élément $< l \mid M \mid 0 >$ est l'amplitude de transition de l'état $\mid 0 >$ à l'état $\mid l >$ et l'intensité d'absorption dépend de la grandeur de cet L'élément de matrice. Si cette élément est nul, on dit que la transition est interdite.

Dans le cas général, il y a une balance entre l'absorption et l'émission provenant des deux termes J et K et l'expression serait nulle si les états avaient tous la même propriété. Cependant, il y a une assymétrie entre les états $\mid n >$ et $\mid l >$ car ils ne sont pas peuplés de la même manière. Par exemple, dans le cas des fermions du fait du principe d'exclusion de Pauli, les transitions ne pourront avoir lieu que d'un état occupé à un état vide (dans ce cas le système a plusieurs particules), où bien seuls les états fondamentaux sont occupés à l'instant initial.

- La formule (70) est dite formule de Lorentz (1880) car elle correspond tout à fait à l'absorption obtenue en supposant que les électrons sont liés à l'atome par une force élastique qui donnerait une fréquence d'oscillation ω_{ln}.

- Si la transition a lieu vers un continum d'état quantique, il faut remplacer la sommation sur l par une intégrale sur la densité des états finaux. L'expression est alors dite règle d'or de Fermi.

- Les fonctions de Green ont permis d'effectuer le calcul dans le cas général. Cependant dans le cas de l'absorption nous avons vu qu'il n'est pas nécessaire de les calculer. Par contre si l'on étudie la diffusion de particules on doit les déterminer.

- Dans le cas général, on doit tenir compte du fait qu'en réalité un système peut à l'instant initial se trouver dans différents états $\mid n >$. En fait, on a aucune possibilité de déterminer lesquels à priori. En physique statistique, on dit qu'on a à faire à un mélange d'états (et non pas un état pur) que l'on va d'écrire

en introduisant la notion de probabilité de trouver le système dans un état propre donné. La probabilité de trouver le système dans l'état $\mid n >$ est donné par: $\frac{1}{Z}e^{-\beta E_n}$, où Z est la fonction de partition.
La partie imaginaire de la susceptibilité est donc donnée par

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\frac{1}{Z}\sum_{nl} e^{-\beta E_n} C_{nl}[\delta(\omega_{ln} - \omega) - \delta(\omega_{ln} + \omega)] \tag{77}$$

5 Exemples

5.1 Oscillateur harmonique chargé

On suppose que la particule porte une charge q et que l'oscillateur est placé dans un champ électromagnétique de fréquence ω_0. Il est facile de voir que l'énergie de couplage est

$$\tilde{V} = -e\tilde{X}E(t) = -\tilde{M}E(t) \tag{78}$$

En effet, la force exercée sur la particule est bien

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} = eE(t) \tag{79}$$

soit donc $M = ex$ est le moment dipolaire.
Dans le cas d'un oscillateur harmonique, on montre que

$$\tilde{M} = e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(a^+ + a) \tag{80}$$

où a^+ et a sont les opérateurs de création et d'annihilation définis par

$$a^+ \mid n >= \sqrt{n+1} \mid n+1 >; a \mid n >= \sqrt{n} \mid n-1 > \tag{81}$$

et

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \tag{82}$$

On utilise alors l'expression (77) pour calculer la réponse

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\frac{1}{Z}\sum_{nl} e^{-\beta E_n} \mid< n \mid \tilde{M} \mid l >\mid^2 [\delta(\omega_{ln} - \omega) - \delta(\omega_{ln} + \omega)] \tag{83}$$

On fixe n et on calcule les termes C_{nl}

$$\chi''(\omega) = \frac{e^2\hbar}{2m\omega_0} < n \mid (a + a^+) \mid l >< l \mid (a + a^+) \mid n > \tag{84}$$

d'après les relations (81) deux cas seulement donneront des termes non nuls. En effet,
si $l = n - 1$, on aura $< n \mid (a + a^+) \mid n - 1 >=< n - 1 \mid (a + a^+) \mid n >= \sqrt{n}$
d'où pour $l = n - 1$, on a $C_{n,n-1} = \frac{e^2\hbar}{2m\omega_0}n$
Ce terme correspond à

$$\omega_{ln} = \frac{E_{n-1} - E_n}{\hbar} = \frac{(n - 1 + 1/2)\hbar\omega_0 - (n + 1/2)\hbar\omega_0}{\hbar} = -\omega_0 \tag{85}$$

Dans l'expression (83) le terme non nul sera$-\delta(-\omega_0+\omega)$. Il s'agit donc d'une émission d'un quanta d'énergie et le système est passé de l'état n à état $n-1$.

pour $l=n+1$, on aura $< n \mid (a+a^+) \mid n+1 >=< n+1 \mid (a+a^+) \mid n >= \sqrt{n+1}$
d'où pour $l=n-1$, on a $C_{n,n+1}=\frac{e^2\hbar}{2m\omega_0}(n+1)$ et $\omega_{ln}=\omega_0$.
Ce terme correspond à une absorption d'un quanta d'énergie et le système est passé de l'état n à létat $n+1$.

Au total, on obtient

$$\chi''(\omega) \propto \sum_n e^{-\beta E_n}[(n+1)(\delta(\omega_0-\omega)-\delta(\omega_0+\omega))-n(\delta(-\omega_0-\omega)-\delta(-\omega_0+\omega))] \tag{86}$$

On voit que cette expression est indépendante de n. Or comme on a: $Z=\sum_n e^{-\beta E_n}$, on en tire que

$$\chi''(\omega)=\frac{e^2\pi}{m}\frac{1}{2\omega_0}[\delta(\omega-\omega_0)-\delta(\omega+\omega_0)] \tag{87}$$

Cette expression montre que les seules transition possibles sont d'un état à l'état immédiatement supérieur ou inférieur$(n \to n \pm 1)$. L'absorption ou l'émission ne peut se faire que par quanta $\hbar\omega_0$.

5.2 Absorption des radiations par un atome d'hydrogène

On suppose que l'onde incidente est polarisée suivant Oz. L'énergie d'interaction est alors

$$\tilde{V}(t)=-\tilde{M}_z E_z(t) \tag{88}$$

avec $\tilde{M}_z=e\tilde{Z}$ puisque $\vec{\tilde{M}}=e\vec{\tilde{R}}$ où $\vec{r}$ est la position de l'électron.
L'état $\mid n >$ sera un état $\mid n_i, l_i, m_i >$ (indice i pour état initial) et l'état $\mid l >$ sera un état $\mid n_f, l_f, m_f >$ (indice f pour état final). Le spin ne joue aucun rôle, on ne le prend pas en compte. L'absorption sera possible si $< n_i, l_i, m_i \mid \tilde{Z} \mid n_f, l_f, m_f > \neq 0$ ou $< \vec{r} \mid n, l, m >= R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$. Sachant que $z=\sqrt{4\pi/3}Y_1^0(\theta,\varphi)$, on obtient

$$< n_i, l_i, m_i \mid \tilde{Z} \mid n_f, l_f, m_f > \propto \int R^*_{n_i}(r)Y_{l_i}^{m_i *}Y_1^0 R_{n_f}(r)Y_{l_f}^{m_f} r^2 dr d\Omega \tag{89}$$

Pour la partie radiale on a:

$$\int R^*_{n_i}(r)R_{n_f}(r)dr \tag{90}$$

Il n'y a pas à priori de règles de sélection dues à la partie radiale, sur la transition entre les niveaux n_i et n_f. La transition sera d'autant plus intense qu'il aura recouvrement entre les fonctions R_{n_i} et R_{n_f}.

Concernant la partie angulaire:

$$\int Y_{l_i}^{m_i *}Y_1^0 Y_{l_f}^{m_f} d\Omega, \tag{91}$$

il y a des règles de sélection sur l et m. En effet, on peut montrer que

$$Y_1^0 Y_{l_i}^{m_i} = AY_{l_i+1}^{m_i} + BY_{l_i-1}^{m_i} \tag{92}$$

et du fait de l'orthogonalité on voit que pour qu'une transition apparaisse, il faut que $l_f=l_i\pm 1$ et $m_f=m_i$. On dit que l'on a des règles de sélection dipôlaire.