

Chapitre 4

Interaction avec un atome

Dans ce chapitre nous détaillerons les mécanismes fondamentaux d'interaction entre la lumière et un atome isolé. Nous commencerons par quelques rappels sur le modèle de Thomson (ou modèle de l'électron élastiquement lié), en poursuivant ensuite par une description quantique de ces phénomènes. Enfin nous aborderons certains aspects de l'action mécanique de la lumière sur la matière.

4.1 Modèle classique de l'atome

L'étude scientifique de l'interaction matière rayonnement a débuté avec le développement de la spectrométrie. Les expériences réalisées au courant du XIXème siècle ont montré que les vapeurs atomiques ou moléculaires n'absorbaient ou n'émettaient la lumière que selon des raies discrètes dont la position fournissait l'identité du composé en question. Cette découverte permis de nombreuses percées, comme la découverte de l'hélium dans l'atmosphère solaire en 1868.

L'origine de ces raies discrètes constitua pendant très longtemps un défi à la sagacité des physiciens et son élucidation nécessita l'élaboration de la mécanique quantique. Des modèles classiques de l'atomes furent cependant élaborés. Ainsi, après sa découverte de l'électron, le physicien anglais J.J. Thomson propose en 1904 le modèle du *plum pudding* dans lequel les électrons sont piégés dans une sphère chargée uniformément. D'après le théorème de Gauss, le champ électrique dans une sphère chargée est linéaire en distance et exerce donc une force de rappel

$$\mathbf{F}_{\text{rapp}} = \frac{q_e \rho}{3\varepsilon_0} \mathbf{r}, \quad (4.1)$$

où q_e est la charge de l'électron, ρ désigne la densité de charge dans le "pudding". L'équation du mouvement correspond donc à une trajectoire sinusoïdale de pulsation

$$\omega_0^2 = \frac{q_e \rho}{3\varepsilon_0 m_e}. \quad (4.2)$$

Si on éclaire l'atome avec une onde électromagnétique, il faut ajouter à la force de rappel précédente la force de Lorentz dont l'expression bien connue est donnée par

$$\mathbf{F} = q_e [\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r})], \quad (4.3)$$

où \mathbf{E} et \mathbf{B} sont les champs électrique et magnétique et \mathbf{r} est la position instantanée de l'électron. Pour une onde plane progressive et monochromatique, le rapport E/B vaut c , la vitesse de la lumière. Le rapport des force électrique et magnétique vaut par conséquent $\dot{\mathbf{r}}/c$ et est donc très petit pour une particule non relativiste. Par ailleurs, la taille typique d'un atome valant une fraction d'Angstrom, l'amplitude du déplacement de l'électron reste faible devant la longueur du rayonnement (si celui-ci est choisi dans le domaine optique). On peut donc négliger les variations spatiales du champ électrique, ce qui nous permet d'écrire l'équation du mouvement de l'électron comme

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -m\omega_0^2 \mathbf{r} + q_e \mathbf{E}(0). \quad (4.4)$$

Lorsque le champ oscille à une pulsation ω fixée (champ monochromatique), cette équation se résout sans difficulté et l'on trouve pour le dipôle atomique $\mathbf{p} = q_e \mathbf{r}$

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (4.5)$$

avec

$$\chi = \frac{q_e^2}{m\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right), \quad (4.6)$$

et où la susceptibilité a la dimension d'un *volume*. Comme attendu pour un oscillateur harmonique forcé, on voit que la susceptibilité diverge pour $\omega \sim \omega_0$. Cette condition s'interprète par la conservation de l'énergie lors de l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ faisant passer l'atome de son état fondamental à un état excité d'énergie $\hbar\omega_0$.

4.2 Description quantique de l'interaction matière rayonnement

Comme nous allons le voir dans ce paragraphe, bien que se fondant sur des hypothèses complètement fausses, le modèle de Thomson redonne quantitativement les mêmes résultats que la mécanique quantique.

4.2.1 Rappels de physique atomique. Ordres de grandeur

On considère un atome constitué d'un noyau de charge $-Zq_e$ entouré de Z électrons. On suppose pour simplifier le noyau infiniment lourd et la dynamique

4.2. DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'INTERACTION MATIÈRE RAYONNEMENT³

des électrons non relativiste, de sorte que l'on puisse écrire le hamiltonien du système comme

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{P}_i^2}{2m_e} - \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.7)$$

Ce hamiltonien est bien entendu bien trop complexe pour pouvoir être diagonalisé de façon exacte, excepté dans le cas de l'atome d'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes. On se contente ici de remarquer que l'énergie du $n^{\text{ème}}$ état excité peut formellement s'écrire

$$E_n = F(\hbar, m_e, q_e, \epsilon_0; Z, n). \quad (4.8)$$

Dimensionnellement, on constate aisément qu'il existe une seule combinaison de \hbar , m_e , q_e et ϵ_0 ayant la dimension d'une énergie¹. On voit alors que E_n peut s'écrire comme

$$E_n = \frac{e^4 m_e}{\hbar^2} \tilde{E}(n, Z), \quad (4.9)$$

avec $e^2 = q_e^2/4\pi\epsilon_0$, et $\tilde{E}(n, Z)$ est un simple nombre dépendant de l'espèce atomique (Z) et du nombre quantique caractérisant l'état n concerné². On reconnaît dans le préfacteur le Rydberg qui va donc fixer l'énergie caractéristique des systèmes atomiques.

Ces considérations nous permettent de préciser le critère de validité de l'approximation non relativiste. En effet, on quitte le régime classique pour $|E_n| \gtrsim m_e^2 c^2$, soit

$$\tilde{E}(n, Z) \left(\frac{e^4}{\hbar^2 c^2} \right) \gtrsim 1. \quad (4.10)$$

On voit ici apparaître la constante de structure fine α définie par

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137.04}. \quad (4.11)$$

Ce nombre sans dimension est une constante universelle qui, comme nous venons de le voir mesure l'importance des effets relativistes dans les atomes³. Ceci permet ainsi de faire apparaître ces effets supplémentaires dans un développement en puissance de α . Ainsi, le premier terme correctif relativiste apparaît-il comme une contribution en $\alpha^2 \text{Ry}$, que l'on appelle structure fine de l'atome.

1. Un simple comptage de paramètre suffit : on a en effet quatre paramètres pour satisfaire quatre équations aux dimensions associées aux unités MKSA.

2. On ne rentrera pas ici dans la zoologie des notations spectroscopique pour les atomes polyélectroniques.

3. Plus généralement, la constante de structure fine faisant intervenir la charge de l'électron fournit une mesure absolue de la force des interactions électromagnétiques, qui sont donc relativement faible au vu de la petite valeur de α .

4.2.2 Interaction avec un champ classique

Hamiltonien dipolaire

On suppose connus les états propres $|n\rangle$ de \hat{H}_0 associés aux valeurs propres $E_n = \hbar\omega_n$. On éclaire l'atome avec une onde plane progressive monochromatique. Dans la jauge de Coulomb, nous avons vu que l'on pouvait la décrire par un potentiel vecteur uniquement, dont la forme est donnée par

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (4.12)$$

Pour décrire l'interaction de cette onde avec l'atome, il suffit de faire le changement $\hat{\mathbf{P}}_i$ en $\hat{\mathbf{P}}_i - q_e \mathbf{A}$ dans le terme cinétique. On obtient alors le nouveau hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\hat{\mathbf{P}}_i - q_e \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t))^2}{2m_e} - \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.13)$$

On peut développer ce hamiltonien en puissance du potentiel vecteur et l'on trouve alors $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, où \hat{H}_0 est le hamiltonien de l'atome isolé et les $\hat{H}_{i=1,2}$ décrivent l'interaction avec le champ électromagnétique et valent respectivement

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{q_e}{2m_e} \sum_{i=1}^N \left[\hat{\mathbf{P}}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \hat{\mathbf{P}}_i \right] \\ \hat{H}_2 &= \frac{q_e^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N A^2(\mathbf{r}_i, t). \end{aligned}$$

Plaçons nous dans un régime de faible intensité lumineuse. Dans ce cas, le terme en A^2 devient négligeable devant les deux autres, ce qui nous permet de ne considérer que le terme \hat{H}_1 dans notre description de l'atome.

La seconde approximation, dite approximation dipolaire, consiste à comparer la taille de l'atome à la longueur d'onde λ du rayonnement incident. Dimensionnellement, ceci est d'ordre a_0/λ , où a_0 est le rayon de Bohr. Pour une onde résonnante avec une transition atomique on a $\lambda \sim \hbar c/Ry$ et donc pour finir

$$\frac{a_0}{\lambda} \sim \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha \ll 1. \quad (4.14)$$

Autrement dit, la taille de l'atome est petite devant la longueur d'onde du rayonnement utilisé (1 Å contre quelques centaines de nm pour un rayonnement dans le domaine visible). Ceci nous permet de négliger la dépendance spatiale de \mathbf{A} et donc de simplifier \hat{H}_1 comme

$$\hat{H}_1 \sim -\frac{q_e}{m_e} \cos(\omega t) \sum_{i=1}^N [\hat{\mathbf{P}}_i \cdot \mathbf{A}_0] = \cos(\omega t) \hat{h}_1, \quad (4.15)$$

avec $\hat{h}_1 = -\sum_i q_e \hat{\mathbf{P}}_i \cdot \mathbf{A}_0 / m_e$.

Équivalence des hamiltoniens $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ et $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$

La forme trouvée pour l'énergie d'interaction peut paraître surprenante et intuitivement, il aurait été plus naturel d'envisager un terme en $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ décrivant l'énergie d'interaction classique entre un dipôle $\mathbf{d} = \sum_i q_e \mathbf{r}_i$ et un champ électrique $\mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{A}$. Nous allons montrer ici qu'en réalité les deux formulations sont équivalentes et que proche de résonance, les deux hamiltoniens ont les mêmes éléments de matrice.

Considérons pour cela l'élément de matrice $\langle n | [\hat{H}_0, \hat{\mathbf{r}}_i] | m \rangle$ que l'on calcule de deux façon différentes. On utilise dans un premier temps la définition des états propres de \hat{H}_0 . En écrivant explicitement le commutateur, on voit sans difficulté que

$$\langle n | [\hat{H}_0, \hat{\mathbf{r}}_i] | m \rangle = (E_n - E_m) \langle n | \hat{\mathbf{r}}_i | m \rangle. \quad (4.16)$$

On peut par ailleurs calculer explicitement le commutateur. En effet, dans l'expression (4.7) de \hat{H}_0 , le seul terme ne commutant pas avec $\hat{\mathbf{r}}_i$ est le terme d'énergie cinétique de l'électron i . On a par conséquent

$$[\hat{H}_0, \hat{\mathbf{r}}_i] = \left[\frac{\hat{P}_i^2}{2m_e}, \hat{\mathbf{r}}_i \right]. \quad (4.17)$$

En utilisant la relation $[f(\hat{\mathbf{P}}), \mathbf{r}] = -i\hbar \partial_{\mathbf{P}} f$, il vient alors sans difficulté

$$[\hat{H}_0, \hat{\mathbf{r}}_i] = -i\hbar \frac{\hat{\mathbf{P}}_i}{m_e}. \quad (4.18)$$

En combinant les équations (4.16) et (4.18), il vient pour finir

$$\langle n | \hat{\mathbf{r}}_i | m \rangle = -\frac{i}{m_e \omega_{nm}} \langle n | \hat{\mathbf{P}}_i | m \rangle, \quad (4.19)$$

avec $E_n - E_m = \hbar \omega_{nm}$. D'après cette formule, les éléments de matrice de \hat{h}_1 peuvent par conséquent s'écrire

$$\langle n | \hat{h}_1 | m \rangle = \frac{q_e \omega_{nm}}{i} \sum_{i=1}^N \langle n | \hat{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{A}_0 | m \rangle = -i \omega_{nm} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{d}_{nm}, \quad (4.20)$$

où $\mathbf{d}_{nm} = \langle n | \hat{\mathbf{d}} | m \rangle$ désigne l'élément de matrice du dipôle électrique $\hat{\mathbf{d}} = \sum_i q_e \hat{\mathbf{R}}_i$ entre les états n et m . Le champ électrique associé au potentiel vecteur se calcule grâce à la relation $\mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{A}$, soit

$$\mathbf{E} = \omega \mathbf{A}_0 \sin(\omega t). \quad (4.21)$$

Considérons un onde électromagnétique quasi-résonnante (c'est à cette condition seulement que le rayonnement aura un effet non négligeable sur l'atome). Dans ce cas, on a $\omega_{nm} \sim \omega$, ce qui permet d'écrire l'amplitude du champ électrique sous la forme $\mathbf{E}_0 \sim \omega_{nm} \mathbf{A}_0$, et donc

$$\langle n | \hat{h}_1 | m \rangle = -i \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{d}_{nm}. \quad (4.22)$$

Au facteur de phase près⁴ que l'on peut toujours éliminer en redéfinissant la phase d'un des états n ou m , on voit donc que les hamiltoniens en $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ et $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ ont des éléments de matrice identiques.

Traitement perturbatif

On considère le système initialement dans son état fondamental $|n = 0\rangle$. Comme nous avons supposé A faible de façon à pouvoir négliger le terme \hat{H}_2 , on peut envisager dans un premier temps de traiter \hat{H}_1 en perturbation de \hat{H}_0 . Suivant la procédure standard, on décompose donc le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ selon la base des états propres de \hat{H}_0 que l'on écrit en représentation d'interaction,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle. \quad (4.23)$$

Si l'on écrit l'équation de Schrödinger pour $|\Psi\rangle$ on obtient après projection sur l'état $|n\rangle$

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \sum_m c_m(t) e^{i\omega_{nm}t} \langle n | \hat{H}_1 | m \rangle. \quad (4.24)$$

En l'absence de perturbation, on aurait $\dot{c}_n = 0$, et donc c_n constant. Puisque l'on prépare le système dans l'état $n = 0$, on en déduit que $c_n(t) = \delta_{n,0}$. Si la perturbation est faible on peut raisonnablement penser (ce que l'on vérifiera *a posteriori*) que les $c_n(t)$ vont rester proches de leurs valeurs en l'absence de perturbation, ce qui nous permet de supposer que pour $|c_0| \sim 1$ et $c_{n \neq 0} \ll 1$. Dans cette limite, on peut donc restreindre la somme apparaissant dans l'équation (4.24) à $m = 0$ car \hat{H}_1 étant déjà d'ordre 1 en perturbation, un terme $c_{n \neq 0} \hat{H}_1$ sera d'ordre 2. On a alors à l'ordre 1

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = c_0(t) e^{i\omega_{n0}t} \langle n | \hat{H}_1 | 0 \rangle. \quad (4.25)$$

Étudions dans un premier temps le cas particulier $n = 0$. L'équation s'écrit alors simplement $i\hbar \dot{c}_0 = c_0 \langle 0 | \hat{H}_1 | 0 \rangle$. Le hamiltonien \hat{H}_1 étant proportionnel aux \hat{P}_i , est impair. Si l'on considère une base d'état propres de parité donnée (ce qui est toujours possible), alors la valeur moyenne de l'impulsion est non nulle et

4. Dans l'approximation du champ tournant que nous verrons plus loin, le facteur i permet de décrire le déphasage de $\pi/2$ entre le champ électrique et le potentiel vecteur.

4.2. DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'INTERACTION MATIÈRE RAYONNEMENT 7

donc $\dot{c}_0 = 0$. On en déduit par conséquent que c_0 reste égal à 1 à tout instant, ce qui permet de simplifier plus avant les équations pour les c_n puisque l'on a alors

$$i\hbar\dot{c}_n(t) = e^{i\omega_{n0}t} \langle n | \widehat{H}_1 | 0 \rangle. \quad (4.26)$$

ce qui s'intègre comme

$$c_{n \neq 0}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{n0}t'} \cos(\omega t') \langle n | \widehat{h}_1 | 0 \rangle, \quad (4.27)$$

où l'on a utilisé la condition initiale $c_{n \neq 0}(0) = 0$. c_n se calcule alors sans difficulté et l'on obtient

$$c_{n \neq 0} = \frac{\langle n | \widehat{h}_1 | 0 \rangle}{2i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega + \omega_{n0})t} - 1}{i(\omega + \omega_{n0})} + \frac{e^{i(\omega_{n0} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{n0} - \omega)} \right]. \quad (4.28)$$

Connaissant les composantes du vecteur d'état sur les états $|n\rangle$, on peut à présent calculer le dipôle électrique \mathbf{d} de l'atome. À l'ordre 1 en perturbation, celui s'écrit

$$\langle \widehat{\mathbf{d}} \rangle = \langle 0 | \widehat{\mathbf{d}} | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \left[c_n e^{-i\omega_{n0}t} \langle 0 | \widehat{\mathbf{d}} | n \rangle + \text{c.c.} \right] + \dots \quad (4.29)$$

Dans un atome isolé, l'invariance par symétrie centrale par rapport au noyau permet de considérer les états propres du hamiltonien comme des états de parité fixée. On a alors dans ce cas $\langle \widehat{\mathbf{d}} \rangle = 0$. Le dipôle se trouve s'écrit alors comme la somme d'un terme forcé (oscillant à la pulsation ω) et d'un terme libre oscillant aux fréquences de Bohr ω_{n0} . Ce second terme est un artefact provenant du fait que nous avons brutalement allumé le champ électromagnétique à $t = 0$ et que notre modèle ne contient aucun mécanisme dissipatif - comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre la dissipation provient de l'émission spontanée⁵. Si l'on s'intéresse uniquement à la composante forcée, on trouve

$$\langle \widehat{\mathbf{d}} \rangle_{\text{forcé}} = -\frac{1}{\hbar} \text{Re} \left[\sum_{n \neq 0} \langle 0 | \mathbf{d} | n \rangle \langle n | \widehat{h}_1 | 0 \rangle \left(\frac{e^{i\omega t}}{\omega_{n0} + \omega} + \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{n0} - \omega} \right) \right] \quad (4.30)$$

En remplaçant \widehat{h}_1 par son expression en terme des éléments de matrice du dipôle électrique, on trouve que

$$\langle \widehat{\mathbf{d}} \rangle_{\text{forcé}} = -\frac{1}{\hbar} \text{Im} \left[\sum_{n \neq 0} \langle 0 | \widehat{\mathbf{d}} | n \rangle \langle n | \widehat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{A}_0 | 0 \rangle \omega_{n0} \left(\frac{e^{i\omega t}}{\omega_{n0} + \omega} + \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{n0} - \omega} \right) \right]. \quad (4.31)$$

5. Il est possible de s'en débarrasser en branchant lentement le champ électromagnétique. En pratique, on suppose que l'on prépare le système à $t = -\infty$ dans l'état $|n = 0\rangle$ et que la perturbation varie comme $\widehat{h}_1 e^{\varepsilon t}$ où ε^{-1} désigne le temps d'allumage de la perturbation, que l'on fait tendre vers l'infini.

Par invariance par rotation, le dipôle électrique est parallèle à \mathbf{A}_0 . Si l'on suppose l'onde électromagnétique polarisée selon la direction x , \mathbf{d} est aussi orienté dans cette direction et l'on trouve

$$\langle \widehat{d}_z \rangle_{\text{forcé}} = \frac{\omega A_0}{\hbar} \sin \omega t \left[\sum_{n \neq 0} \frac{2\omega_{n0} |\langle 0 | \widehat{d}_x | n \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right]. \quad (4.32)$$

Comme vu précédemment, $\mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{A} = \omega \mathbf{A}_0 \cos(\omega t)$. On peut donc écrire le dipôle atomique $\langle \widehat{d}_x \rangle_{\text{forcé}} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$, avec la susceptibilité

$$\chi = \frac{q_e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{n \neq 0} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}, \quad (4.33)$$

avec

$$f_{n0} = \frac{2m_e \omega_{n0} |\langle 0 | \widehat{\mathbf{d}} | n \rangle|^2}{q_e^2 \hbar} \quad (4.34)$$

L'analogie avec la susceptibilité prédite par le modèle de Thomson est frappante, puisque dans le modèle quantique la polarisabilité atomique apparaît comme une somme de polarisabilité classiques correspondant aux différentes résonances atomiques, pondérées par un coefficient f_{n0} appelé par conséquent force d'oscillateur. On retrouve notamment la condition de résonance lorsque la pulsation de la lumière est égale (au facteur \hbar près) à l'énergie séparant le niveau fondamental d'un de ses états excités⁶

Complément : Règle de Thomas-Reich-Kuhn

Les forces d'oscillateurs satisfont la règle de somme

$$S = \sum_n f_{n0} = Z. \quad (4.35)$$

où Z désigne le nombre d'électrons dans l'atome. Pour démontrer cette relation, dite de Thomas-Reich-Kuhn, on remarque dans un premier qu'en utilisant la définition des forces d'oscillateur, cette somme peut se récrire comme

$$\frac{2m_e}{q_e^2 \hbar} \sum_{n \neq 0} \langle 0 | \widehat{d}_x^2 | n \rangle \omega_{n0} \langle n | \widehat{d}_x^2 | 0 \rangle. \quad (4.36)$$

Prenons pour origine des énergies l'état $n = 0$. Dans ce cas, on a simplement $\omega_{n0} = E_n/\hbar$. En utilisant la définition des états $|n\rangle$, on a $\widehat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$, et donc

6. À ce sujet, il est intéressant de noter que nous aboutissons à cette condition de résonance sans avoir à invoquer la notion de photon. Le caractère discret du spectre de fluorescence atomique est donc une preuve de la quantification des états atomiques plus que de la nature ondulatoire de la lumière comme on le lit parfois.

$$S = \frac{2m_e}{q_e^2 \hbar} \sum_{n \neq 0} \langle 0 | \hat{d}_x \hat{H}_0 | n \rangle \langle n | \hat{d}_x | 0 \rangle. \quad (4.37)$$

On voit alors apparaître une relation de fermeture qui nous permet d'écrire que

$$S = \frac{2m_e}{q_e^2 \hbar^2} \langle 0 | \hat{d}_x \hat{H}_0 \hat{d}_x | 0 \rangle = -\frac{m_e}{q_e^2 \hbar^2} \langle 0 | [\hat{d}_x, [\hat{d}_x, \hat{H}_0]] | 0 \rangle, \quad (4.38)$$

où l'on a utilisé le fait que par choix du zéro des énergies on a $\hat{H}_0 | 0 \rangle = 0$. Nous avons déjà calculé le commutateur $[\hat{d}_x, \hat{H}_0]$ dont nous avons vu qu'il valait

$$[\hat{d}_x, \hat{H}_0] = \frac{i\hbar q_e}{m_e} \sum_i \hat{P}_{x,i}. \quad (4.39)$$

On calcule ensuite sans difficulté le second commutateur, soit

$$[\hat{d}_x, [\hat{d}_x, \hat{H}_0]] = -\frac{\hbar^2 q_e^2 Z}{m_e}, \quad (4.40)$$

ce qui nous finalement le résultat souhaité.

Notion de règle de sélection

Les forces d'oscillateurs mesurent la facilité avec laquelle un atome peut transiter d'un état à un autre et un grand nombre d'entre eux sont en fait nuls en raison de conditions de symétrie. Illustrons ceci dans le cas de la symétrie miroir. On introduit pour cela l'opérateur parité $\hat{\Pi}$ dont l'action dans la base des positions est $\hat{\Pi} | \mathbf{r} \rangle = | -\mathbf{r} \rangle$ et dont les valeurs propres sont ± 1 et son associées aux vecteurs d'états symétriques ou antisymétriques par symétrie. Le hamiltonien \hat{H}_0 est bien entendu invariant sous l'action de $\hat{\Pi}$ ce qui se traduit en mécanique quantique par la condition de commutation de $\hat{\Pi}$ et \hat{H}_0 . Dans ce cas, on peut chercher les états propres de \hat{H}_0 comme des vecteurs de parité bien définie satisfaisant donc la condition $\hat{\Pi} | n \rangle = \lambda_n | n \rangle$, avec $\lambda_n = \pm 1$.

Dans ce choix de base, on montre que l'opérateur dipôle \hat{d}_x ne peut coupler que des états de parité différentes. En effet, en utilisant l'action de $\hat{\Pi}$ sur la base des états de position, on voit sans difficulté que $\hat{\Pi}^\dagger \hat{d}_x \hat{\Pi} = -\hat{d}_x$. En prenant les éléments de matrices de cette égalité entre opérateurs, on voit que

$$\langle n | \hat{\Pi}^\dagger \hat{d}_x \hat{\Pi} | m \rangle = -\langle n | \hat{d}_x | m \rangle, \quad (4.41)$$

soit en introduisant la parité des états $| n \rangle$ et $| m \rangle$,

$$(1 + \lambda_n \lambda_m) \langle n | \hat{d}_x | m \rangle = 0. \quad (4.42)$$

On voit ici que si les états n et m ont même parité alors $\lambda_n \lambda_m + 1 = 2$ et donc $\langle n | \hat{d}_x | m \rangle = 0$. En comparant à l'expression des forces d'oscillateurs, on en déduit donc qu'il ne peut y avoir de transition vers un état $| n \rangle$ si il a la même

parité que l'état fondamental. À titre d'exemple, on peut montrer que dans l'atome d'hydrogène les états de moment cinétique ℓ ont une parité $(-1)^\ell$. On en déduit donc que la transition de l'état 1S vers l'état 2S par absorption d'un photon est interdite par parité, les états ayant même ℓ et donc même parité.

Une autre symétrie important est l'invariance par rotation, que l'on utilise par exemple explicitement dans la diagonalisation du hamiltonien de l'atome d'hydrogène et qui reste valable dans le cas des atomes polyélectroniques. Sans entrer dans les détails qui font appels à la théorie de la composition des moments cinétiques et des coefficients de Clebsch-Gordan, on peut montrer que cette symétrie est elle aussi à l'origine d'un certain nombre de règles de sélection et impose notamment que le moment cinétique atomique ne change pas de plus d'une unité⁷. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'atome dans l'état fondamental se trouvant dans un état S de moment cinétique nul, on en déduit que l'interaction avec le champ électromagnétique ne peut entraîner des transitions vers des états P ($\ell = 1$), ou S ($\ell = 0$). Mais comme nous l'avons vu plus haut, les transitions $S - S$ violent la symétrie par parité et ne restent donc que les transitions $S - P$.

4.2.3 Aparté : violation de la parité

Bien qu'intuitivement, on s'attendrait intuitivement à ce que la physique soit la même pour un système et son image dans un miroir, on sait depuis les années 1950 que ce n'est pas le cas pour les phénomènes impliquant l'interaction faible. Cette interaction, qui fait partie des quatre interactions élémentaires du Modèle Standard de la physique des particules, intervient uniquement dans les réaction nucléaires et est responsable des mécanismes de radioactivité β , comme la désintégration du proton.

L'interaction faible intervient aussi dans l'interaction entre les électrons et le noyau d'un atome et viole là aussi la symétrie par parité. Autrement dit, tous les états propre d'un atome sont légèrement différents de leur image dans un miroir. Cette propriété assez contre-intuitive peut être testée par des expériences de spectroscopie atomique. En effet, la règle de sélection interdisant les transitions entre états de parité identiques se fondent sur la symétrie miroir d'un atome. Si celle-ci n'est pas exacte, alors ces transitions ne sont pas complètement interdites et doivent pouvoir être (faiblement) excitées. De nombreuses expériences sur le césium et l'ytterbium ont confirmé cet effet et ont vérifié les prédictions du modèle standard avec une précision d'un fraction de pour cent [3].

Excitation résonnante

Par définition, la méthode perturbative n'est valable que si les $c_{n \neq 0}$ restent faibles. Lorsque le champ électromagnétique est proche d'une résonance atomique excitant une transition vers un état que l'on note $|n = 1\rangle$, alors le dénominateur $\omega_{10} - \omega$ dans l'expression (4.28) devient petit et c_1 quitte donc le

⁷. Pour simplifier, le photon ayant un spin \hbar ne peut modifier le moment cinétique atomique que d'au plus une unité de \hbar .

régime perturbatif. On doit donc considérer dans le développement perturbatif que c_0 et c_1 sont tous les deux d'ordre 0. Ainsi, l'équation sur c_0 devient à l'ordre 1 en perturbation

$$i\hbar\dot{c}_0 = c_1 e^{-i\omega_{10}t} \langle 0 | \hat{h}_1 | 1 \rangle \cos(\omega t). \quad (4.43)$$

$$i\hbar\dot{c}_1 = c_0 e^{i\omega_{10}t} \langle 1 | \hat{h}_1 | 0 \rangle \cos(\omega t). \quad (4.44)$$

$$(4.45)$$

Ce système peut être simplifié plus avant en notant que lorsque l'on décompose le cosinus en exponentielle complexe, seul un des deux terme donnera un terme résonnant. L'autre oscillant à la fréquence $\omega + \omega_{10}$ pourra être traité en perturbation, comme les $c_{n \neq 0,1}$. On obtient alors le système suivant

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \hbar\Omega e^{i\Delta t}/2 \\ \hbar\Omega^* e^{-i\Delta t}/2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}, \quad (4.46)$$

avec $\Delta = \omega - \omega_{10}$ et $\hbar\Omega = \langle 0 | \hat{h}_1 | 1 \rangle$. Cette approximation s'appelle approximation du champ tournant. En effet, on peut mettre ce système sous la forme

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = \hat{H}_{\text{eff}} \cdot \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}, \quad (4.47)$$

avec $\hat{H}_{\text{eff}} = -\mathbf{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{S}$, $\gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}$ désigne un vecteur du plan (x, y) de coordonnées $\Omega(-\cos(\Delta t), \sin(\Delta t))$ et où $\hat{\mathbf{S}} = \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$ est l'opérateur moment cinétique d'une particule de spin 1/2. Ce hamiltonien décrit le comportement d'un spin 1/2 de facteur gyromagnétique $\gamma = 1$ placé dans un champ magnétique tournant dans le plan (x, y) à la pulsation Δ . Ce problème est bien connu puisqu'il est à la base de la physique de la RMN et l'équation de Schrödinger se résout en passant dans le référentiel tournant en posant $|\psi\rangle = \hat{U}(t)|\tilde{\psi}\rangle$, avec $\hat{U} = \exp(-i\hat{S}_z \Delta t/\hbar)$. Dans cette nouvelle représentation, $|\tilde{\psi}\rangle$ satisfait une équation de Schrödinger pour un hamiltonien \tilde{H}_{eff} indépendant du temps défini par

$$\tilde{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \hbar\Delta/2 & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\hbar\Delta/2 \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

Afin de calculer l'évolution du dipôle dans cette approximation, on commence par chercher le spectre de \tilde{H}_{eff} . Le polynôme caractéristique de \tilde{H}_{eff} s'écrivant simplement

$$\chi(E) = E^2 - \hbar^2(|\Omega|^2 + \Delta^2/4), \quad (4.49)$$

dont les racines sont simplement $E_{\pm} = \pm \hbar \sqrt{|\Omega|^2 + \Delta^2/4}$. On trouve les vecteurs propres associés en introduisant un angle de mélange θ défini par

$$\cos 2\theta = \Delta/2E_+ \quad (4.50)$$

$$\sin 2\theta = \Omega/E_+. \quad (4.51)$$

Si l'on écrit l'équation aux valeurs propres définissant les vecteurs $|\psi_{\pm}\rangle$, on en déduit alors aisément que

$$|\psi_{+}\rangle = \cos\theta|0\rangle + \sin\theta|1\rangle \quad (4.52)$$

$$|\psi_{-}\rangle = -\sin\theta|0\rangle + \cos\theta|1\rangle. \quad (4.53)$$

L'atome étant préparé dans l'état $|0\rangle$ à $t = 0$, on a dans un premier temps

$$|\tilde{\psi}(t=0)\rangle = |0\rangle = \cos\theta|\psi_{+}\rangle - \sin\theta|\psi_{-}\rangle. \quad (4.54)$$

Lorsqu'on laisse évoluer le système, chaque projection sur les états propres du système évolue selon un simple déphasage, et l'on trouve que

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \cos\theta e^{-iE_{+}t/\hbar}|\psi_{+}\rangle - \sin\theta e^{-iE_{-}t/\hbar}|\psi_{-}\rangle. \quad (4.55)$$

Si l'on repasse ensuite dans la base initiale, on trouve finalement que

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \left(\cos^2\theta e^{-iE_{+}t/\hbar} - \sin^2\theta e^{-iE_{-}t/\hbar}\right)|0\rangle - i\sin(2\theta)\sin(E_{+}t/\hbar)|1\rangle. \quad (4.56)$$

Commençons par étudier la probabilité de transition de l'état $|0\rangle$ à l'état $|1\rangle$ que l'on note $P_{01}(t) = |\langle 1|\tilde{\psi}(t)\rangle|^2$. On voit d'après ce qui précède que

$$P_{01}(t) = \sin^2(2\theta)\cos^2(E_{+}t) = \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + \Delta^2/4}. \quad (4.57)$$

Autrement dit, on assiste à des oscillations de Rabi entre l'état fondamental et l'état excité. L'amplitude de ces oscillations dépend du désaccord et suit une loi Lorentzienne valant

$$P_{01}^{\max} = \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + \Delta^2/4}. \quad (4.58)$$

À résonance ($\Delta = 0$) cette amplitude vaut 1, ce qui signifie que l'on peut passer avec une probabilité unité l'atome dans l'état excité.

Au-delà de l'approximation dipolaire

L'approximation dipolaire se fonde sur l'existence de deux petits paramètres que sont l'intensité lumineuse et la taille de l'atome. Le calcul présenté ci-dessus constitue donc le premier du développement en puissance de ces deux quantités, et l'on peut s'interroger sur le comportement du système lorsque l'on quitte le domaine de validité de cette approximation.

1. *Rayonnement de courte longueur d'onde.* Dans ce cas la taille de l'atome n'est plus négligeable devant la longueur d'onde et on ne peut plus considérer le champ électromagnétique comme constant sur l'ensemble de l'atome. Le développement de $\cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)$ fait alors apparaître des termes d'ordre $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)^n$ associés aux moments multipolaires de la distribution de probabilité du cortège électronique.

2. *Rayonnement de forte intensité.* Dans ce cas, l'ordre 1 de la théorie de perturbation ne suffit plus à traiter l'effet de \hat{H}_1 et \hat{H}_2 sur l'atome et il faut pousser le développement aux ordres supérieurs en \mathbf{A} . Ceci fait alors apparaître à l'ordre n des termes en A^n oscillant à la puissance $n\omega$. Bien que dans le détail les calculs soient plus complexes que ceux présentés dans le cadre de la théorie des perturbations à l'ordre 1, la condition de résonance reste la même et l'atome ne réagira que lorsque la fréquence de modulation $n\omega$ sera égale à une fréquence atomique ω_{n0} . En terme corpusculaire, ceci correspond à un processus multiphotonique, puisque par conservation de l'énergie n photons d'énergie $\hbar\omega$ sont ainsi nécessaires pour passer de l'état fondamental à l'état excité. Ce phénomène est à la base de l'optique non-linéaire qui permet notamment le doublement de la fréquence d'une source laser. En effet, considérons le cas d'une absorption à deux photons que l'on excite à l'aide d'un laser de pulsation $\omega = \omega_{10}/2$. Une fois arrivé dans l'état excité, l'atome peut se désexciter en émettant un photon de fréquence ω_{10} , ce qui va donc générer un rayonnement à la fréquence double de celle utilisée pour l'excitation. Ce phénomène est par exemple utilisé pour générer la lumière des pointeurs lasers verts à partir d'une source infrarouge.

4.2.4 Interaction avec un champ quantique.

L'atome habillé

Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré que le champ électromagnétique était un objet classique décrit par un potentiel vecteur \mathbf{A} réel. Comme nous l'avons vu au début de ce cours, le potentiel vecteur est en réalité un opérateur agissant sur l'espace de Hilbert des photons. Nous admettons ici que dans l'approximation dipolaire (grande longueur d'onde, faible nombre de photons) le hamiltonien du système atome + photons s'écrit $\hat{H} = \hat{H}_{\text{em}} + \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ où \hat{H}_0 et \hat{H}_1 ont la même forme que dans les équations (4.7) et (4.15), à condition de changer les potentiels vecteurs par les opérateurs $\hat{\mathbf{A}}$ et $\hat{H}_{\text{em}} = \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} \hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\mu}$ désigne le hamiltonien du champ libre.

Dans ce formalisme, une base de l'espace de Hilbert est donnée par les états $|n, \{N_{\mu}\}\rangle$, produits des états atomiques et des états du champ. On appelle cette description le formalisme de l'atome habillé, qui fut développé notamment par Claude Cohen-Tannoudji.

Couplage à un seul mode du champ

On considère dans un premier temps la situation où l'atome n'interagit essentiellement qu'avec un seul mode $\mu = (\mathbf{k}, \sigma)$ du champ électromagnétique de fréquence ω et contenant initialement N photons. On suppose que ce mode est quasi-résonnant avec la transition entre les états $|n = 0\rangle$ et $|n = 1\rangle$. Par conservation de l'énergie, ceci nous permet de ne considérer que la restriction des états

atomiques à l'espace engendré par ces deux états⁸.

En prenant $E_0 = 0$, on obtient alors le hamiltonien

$$\hat{H} = \hbar\omega_\mu \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu + \hbar\omega_1 |1\rangle\langle 1| - \frac{q_e}{m_e} \left(\sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{P}}_i \right) \cdot \mathbf{e}_\mu \mathcal{A}_\mu (\hat{a}_\mu + \hat{a}_\mu^\dagger). \quad (4.59)$$

Par parité, les éléments diagonaux des opérateurs $\hat{\mathbf{P}}_i$ sont nuls dans la base des états $|n\rangle$. En utilisant l'équivalence entre les éléments de matrice des hamiltoniens $\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A}$ et $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ démontrée dans le cadre du modèle classique, on peut récrire \hat{H} comme

$$\hat{H} = \hbar\omega_\mu \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu + \hbar\omega_1 |1\rangle\langle 1| - i\omega_1 (\mathbf{d}_{10}|1\rangle\langle 0| - \mathbf{d}_{10}^*|0\rangle\langle 1|) \cdot \mathbf{e}_\mu \mathcal{A}_\mu (\hat{a}_\mu + \hat{a}_\mu^\dagger). \quad (4.60)$$

On peut simplifier cette expression en utilisant une nouvelle fois l'argument de conservation de l'énergie qui nous permet d'éliminer les termes non résonants du hamiltonien. En effet, l'opérateur $|1\rangle\langle 0|$ fait passer l'atome de son état fondamental à son état excité. Par conservation de l'énergie, ceci ne peut se produire qu'en conjonction avec l'absorption d'un photon, et donc un opérateur annihilation, ce qui nous permet d'éliminer le terme $|1\rangle\langle 0| \hat{a}_\mu^\dagger$. En raisonnant de même le terme en $|0\rangle\langle 1|$ décrivant la désexcitation de l'atome, on aboutit à la forme simplifiée, appelée hamiltonien de Jaynes-Cummings,

$$\hat{H}_{\text{JC}} = \hbar\omega_\mu \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu + \hbar\omega_1 |1\rangle\langle 1| - i\omega_1 \mathcal{A}_\mu (\mathbf{d}_{10} \hat{a}_\mu |1\rangle\langle 0| - \hat{a}_\mu^\dagger \mathbf{d}_{10}^* |0\rangle\langle 1|). \quad (4.61)$$

La structure de ce hamiltonien est extrêmement simple, puisqu'il laisse stable les espaces \mathcal{E}_N de dimension 2 engendrés par les vecteurs $|1, N\rangle$ et $|0, N+1\rangle$, où N désigne le nombre de photons dans le mode μ considéré. La restriction de \hat{H}_{JC} à un \mathcal{E}_N s'écrit alors

$$\hat{H}_{\text{JC}} = (2N+1) \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega_1}{2} + \begin{pmatrix} \hbar\Delta/2 & \hbar\Omega_N \\ \hbar\Omega_N^* & -\hbar\Delta/2 \end{pmatrix}, \quad (4.62)$$

avec $\hbar\Omega_N = \sqrt{N+1} \omega_1 \mathcal{A}_\mu \mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_\mu$. En comparant au hamiltonien (4.48), on constate que le modèle quantique à un mode redonne au voisinage de la résonance les mêmes résultats que le modèle semi-classique développé plus haut.

La structure des niveaux habillés peut être sondée grâce à l'étude des doublets de Autler-Townes. Dans cette expérience, on considère un troisième niveau (noté $|2\rangle$). Un premier faisceau laser est accordé comme précédemment sur la transition $1-2$. Ce laser ne modifie pas l'état $|3\rangle$ mais couple en revanche les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Si N est comme précédemment le nombre de photons, la base propre du système est constituée des états $|\psi_\pm\rangle$ et $|2, N\rangle$.

⁸. On peut montrer que cette approximation est équivalente à l'approximation du champ tournant.

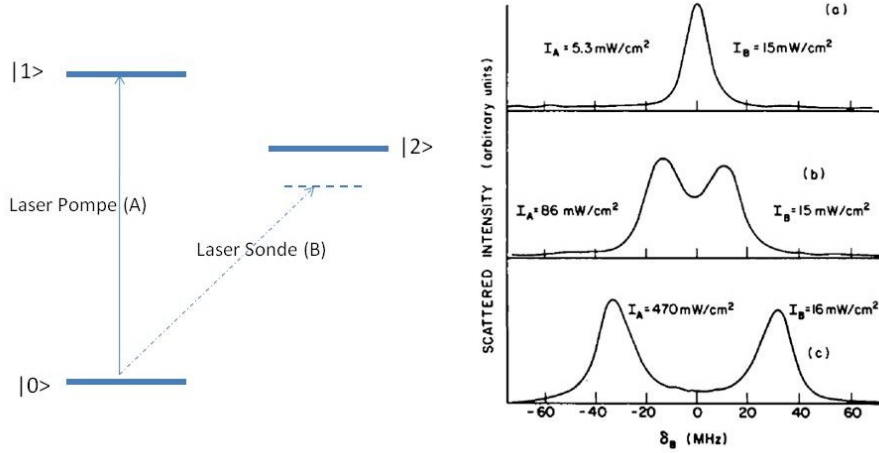


FIGURE 4.1 – Doublet de Autler-Townes [2]

On sonde ensuite la transition $2 - 1$ avec un second laser. Comme $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ possèdent tous les deux une projection sur $|1, N\rangle$, on s'attend donc à deux résonances, séparées de $E_+ - E_- = 2\hbar\Omega$ dans le cas où le premier laser est résonnant.

On peut ainsi prédire deux résultats importants : d'une part la structure de niveaux de l'atome habillé.

D'autre part, si l'on se place à résonance l'on part de l'état $|0, N+1\rangle$, on effectue des oscillations de Rabi avec l'état $|1, N\rangle$ à la pulsation $\Omega_N \propto \sqrt{N}$. La figure 4.2 présente une mesure de la probabilité de transition en présence d'une distribution de photons. La transformée de Fourier de ce signal montre une série de pics correspondant aux différents nombres de photons dans la cavité et confirme la dépendance en \sqrt{N} prédite par la théorie de l'atome habillé.

Émission spontanée

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré qu'un seul mode du champ électromagnétique, ce qui aboutissait à une physique relativement simple donnant lieu à des cycles d'émission/absorption réversibles entre l'état fondamental et l'état excité. On sait pourtant qu'en réalité un atome placé dans l'état excité se désexcite de manière irréversible en émettant un photon selon un processus d'émission spontanée. La différence essentielle par rapport au calcul précédent est que l'émission spontanée se fait dans un mode quelconque et en particulier dans les modes vides que nous n'avons pas considéré jusqu'à présent. On reprend donc le hamiltonien de Jaynes-Cummings dans lequel on considère à présent l'intégralité des modes du champs électromagnétique. Le hamiltonien dipolaire est dans ce cas

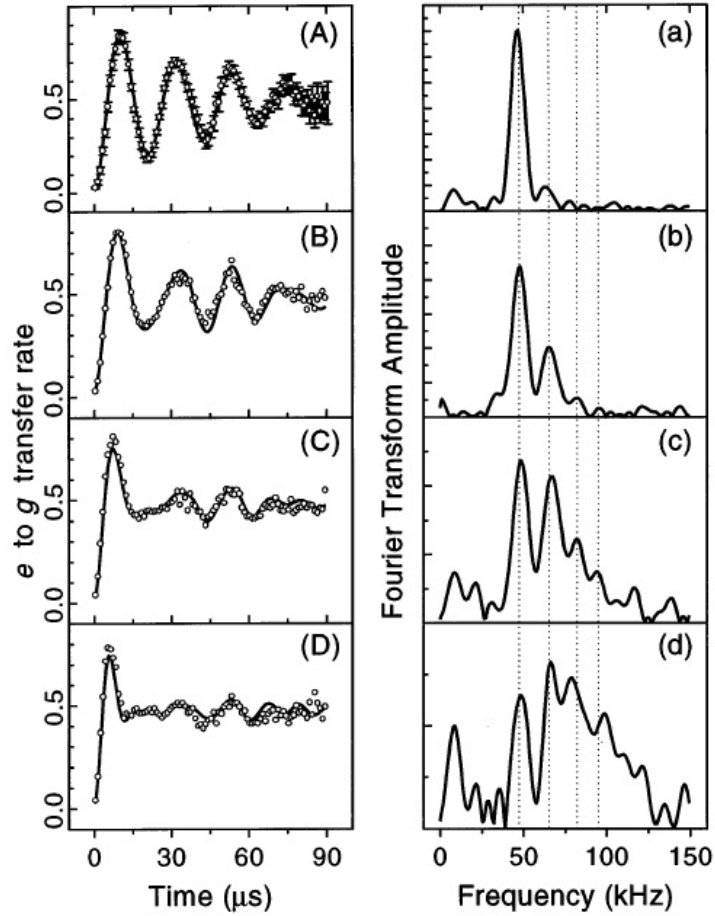


FIGURE 4.2 – Oscillation de Rabi quantiques : Oscillations de Rabi en électrodynamique en cavité. À gauche, probabilité de trouver l'atome dans l'état fondamental à l'instant t . À droite, transformée p de Fourier du signal précédent. Les pics à 47 kHz, 67 kHz $\sim \sqrt{2} \times 47$ kHz, 82 kHz $\sim \sqrt{3} \times 47$ kHz et 94 kHz $\sim \sqrt{4} \times 47$ kHz sont bien dans les rapports prédits par la théorie quantique. Données extraites de [1].

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} \hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\mu} + \hbar\omega_1 |1\rangle\langle 1| - i \sum_{\mu} \omega_1 \mathcal{A}_{\mu} (\mathbf{d}_{10} \hat{a}_{\mu} |1\rangle\langle 0| - \hat{a}_{\mu}^{\dagger} \mathbf{d}_{10}^* \cdot \mathbf{e}_{\mu} |0\rangle\langle 1|). \quad (4.63)$$

On considère la situation simplifiée d'un atome dans l'état excité ($|n = 1\rangle$) placé dans le vide de photons. Par le hamiltonien (4.63), cet état est couplé aux états $|0, 1_{\mu}\rangle$ associés à l'atome dans l'état fondamental en présence d'un photon dans le mode μ . En représentation d'interaction L'état du système s'écrit donc

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) e^{-i\omega_1 t} |1, \emptyset\rangle + \sum_{\mu} c_{\mu}(t) e^{-i\omega_{\mu} t} |0, 1_{\mu}\rangle. \quad (4.64)$$

On se trouve dans la situation de la Règle d'Or de Fermi, dans laquelle un état initial (l'état $|1, \emptyset\rangle$) est couplé à un continuum d'états finals (les états $|0, 1_{\mu}\rangle$) et qui aboutit à une évolution irréversible. Afin de retrouver ce résultat, on écrit l'équation de Schrödinger que l'on projette sur les états de base. On trouve alors

$$i\hbar\dot{c}_1 = -i \sum_{\mu} c_{\mu}(t) e^{-i(\omega_{\mu} - \omega_1)t} \omega_1 \mathcal{A}_{\mu} (\mathbf{d}_{10}^* \cdot \mathbf{e}_{\mu}) \quad (4.65)$$

$$i\hbar\dot{c}_{\mu} = ic_0(t) e^{i(\omega_{\mu} - \omega_1)t} \omega_1 \mathcal{A}_{\mu} (\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_{\mu}). \quad (4.66)$$

La seconde équation s'intègre formellement immédiatement, ce qui nous permet d'exprimer c_{μ} en fonction de c_0 . Puisque l'atome est initialement dans l'état $n = 1$, on a $c_{\mu}(0) = 0$ et l'on trouve alors

$$c_{\mu}(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' \left[c_1(t') e^{i(\omega_{\mu} - \omega_1)t'} \omega_1 \mathcal{A}_{\mu} (\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_{\mu}) \right]. \quad (4.67)$$

En intégrant cette expression dans l'équation (4.65), on obtient une équation intégrale-différentielle ne portant que sur c_1

$$\dot{c}_1 = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \sum_{\mu} \left[c_1(t') e^{i(\omega_{\mu} - \omega_1)(t' - t)} \omega_1^2 \mathcal{A}_{\mu}^2 |\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_{\mu}|^2 \right]. \quad (4.68)$$

On peut réécrire cette équation comme

$$\dot{c}_1 = - \int_0^t dt' K(t - t') c_1(t'), \quad (4.69)$$

avec $K(\tau) = \sum_{\mu} e^{i(\omega_{\mu} - \omega_1)\tau} \omega_1^2 \mathcal{A}_{\mu}^2 |\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_{\mu}|^2 / \hbar^2$. Intéressons nous à la structure du noyau K . Tout d'abord, on s'attend à ce que K tende vers 0 aux grandes valeurs de τ . En effet, lorsque τ devient grand, le facteur exponentielle oscille de plus en plus vite avec ω_{μ} . Lorsque l'on somme ensuite sur μ , ces oscillations se brouillent, ce qui aboutit à une diminution de K . On note dans la suite

$\Delta\tau$ le temps caractéristique de décroissance de K . Dimensionnellement, on a $\Delta\tau \sim \omega_1^{-1}$ car les autres paramètres du problème apparaissent comme un facteur d'échelle en facteur devant K .

Notons Γ^{-1} le temps caractéristique d'évolution de c_1 . Ce temps est d'autant plus long que le dipôle atomique est faible. En effet, si l'on fait tendre \mathbf{d} vers zéro on obtient l'équation triviale $\dot{c}_1 = 0$, traduisant l'absence d'évolution du système. Lorsque l'on considère à présent un dipôle fini, on s'attend à retrouver une évolution de c_1 , mais d'autant plus lente que d_{10} sera faible, par continuité. Dans la suite on fait donc l'hypothèse d'un couplage faible de l'atome au champ caractérisé par la condition $\Gamma\Delta\tau \sim \Gamma/\omega_1 \ll 1$.

Dans cette limite, c_1 n'a pas le temps de varier sur le temps caractéristique mis par K pur tendre vers 0. Ceci signifie dans l'équation (4.69), seules les valeurs de c_1 proche de $t' = t$ contribuent et que l'on peut donc faire l'approximation

$$\dot{c}_1 = -c_1(t) \int_0^t K(t-t') dt', \quad (4.70)$$

Si à présent on regarde le système à un temps t grand devant $\Delta\tau$, on peut remplacer la limite supérieure de l'intégrale par $t' = +\infty$, ce qui nous donne donc

$$\dot{c}_1 = -\gamma c_1, \quad (4.71)$$

avec $\gamma = \int_0^{+\infty} K(\tau) d\tau$. γ est un nombre complexe que l'on met sous la forme $\gamma = \Gamma/2 + i\Delta'$, où Δ' et Γ sont deux nombres réels. On résoud sans difficulté l'équation, en utilisant la condition initiale $c_1(0) = 1$ et l'on trouve alors

$$c_1(t) = e^{-i\Delta't - \Gamma t/2} \quad (4.72)$$

Afin de les interpréter physiquement, cherchons les probabilités d'occupation des états du système à un instant t . On voit que pour l'état initial $|1, \emptyset\rangle$, cette probabilité vaut simplement $P_1(t) = |c_1|^2$, soit

$$P_1(t) = e^{-\Gamma t}. \quad (4.73)$$

La probabilité de rester dans l'état initial décroît donc exponentiellement avec le temps, avec une probabilité de départ par unité de temps Γ .

Calculons la probabilité P_μ d'occupation d'un état $|0, 1_\mu\rangle$ à la fin de l'évolution. En utilisant la relation (4.67) ainsi que l'expression de c_1 , on en déduit que pour $t \rightarrow \infty$,

$$P_\mu = |c_\mu|^2 \sim \frac{1}{\hbar^2} \frac{\omega_1^2 \mathcal{A}_\mu^2 |\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_\mu|^2}{(\omega_\mu - \omega_1 - \Delta')^2 + \Gamma^2/4}. \quad (4.74)$$

On constate que le spectre des photons émis suit une loi lorentzienne de largeur à mi hauteur Γ . Cette largeur de la distribution peut être interpréter comme une illustration de la relation d'Heisenberg temps-énergie $\Delta t \Delta \sim \hbar$, dans laquelle Δt est la durée de vie de l'état excité et ΔE la largeur en énergie

de la distribution des photons émis. Notons que l'on s'attendrait naïvement à ce que P_μ soit centrée sur $\omega_\mu = \omega_1$. On constate qu'en réalité la fréquence d'émission la plus probable est $\omega_1 + \Delta'$. Ce décalage de la raie atomique est en fait la manifestation du déplacement de Lamb dont nous avons discuté au premier chapitre. En effet, l'énergie de l'état $|1\rangle$ est calculée pour le hamiltonien \hat{H}_0 d'un atome ne se couplant pas aux degrés de liberté du champ électromagnétique. Lorsque l'on introduit un moment dipolaire, on s'aperçoit que, même dans le vide de photon, les états $|n\rangle$ sont affectés par les fluctuations quantiques du vide.

Pour finir, on s'intéresse au diagramme de rayonnement des photons. Pour cela, on choisit l'axe z parallèle au vecteur \mathbf{d}_{10} et l'on choisit pour base de polarisation des polarisations linéaires, la première dans le plan (z, \mathbf{k}) et la seconde orthogonale à ce plan (ces deux polarisations correspondent donc aux vecteurs \mathbf{e}_θ et \mathbf{e}_φ en coordonnées sphériques). La présence du produit scalaire $\mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_\mu$ implique que la probabilité d'émission d'un photon de polarisation selon \mathbf{e}_φ est nulle. Tous les photons sont donc émis avec une polarisation selon \mathbf{e}_θ . Par ailleurs, la probabilité d'émission d'un photon de vecteur d'onde \mathbf{k} incliné d'un angle θ par rapport à z est proportionnelle $|\mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_z|^2 = \sin^2 \theta$. On retrouve ainsi la structure bien connue du diagramme de rayonnement d'un dipôle oscillant, avec en particulier une absence d'émission dans la direction z du dipôle.

L'analogie avec le dipôle oscillant est encore plus frappante lorsque l'on calcule explicitement la valeur du taux d'émission spontanée. D'après ce qui précède, nous avons posé $\gamma = \int_0^\infty K(\tau) d\tau$, soit n utilisation l'expression de K

$$\gamma = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\sum_\mu e^{i(\omega_\mu - \omega_1)\tau} \omega_1^2 \mathcal{A}_\mu^2 |\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_\mu|^2 \right] d\tau. \quad (4.75)$$

On calcule l'intégrale temporelle en utilisant la relation

$$\int_0^\infty e^{i\omega\tau} d\tau = \pi\delta(\omega) + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega}, \quad (4.76)$$

où \mathcal{P} désigne la partie principale au sens des distributions. En insérant cette égalité dans l'expression de γ , on trouve

$$\Gamma = 2\text{Re}(\gamma) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_\mu \omega_1^2 \mathcal{A}_\mu^2 |\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_\mu|^2 \delta(\omega_\mu - \omega_1). \quad (4.77)$$

La somme sur les modes μ du champ électromagnétique se décompose en principe en une somme sur le vecteur d'onde et une somme sur les polarisations. Comme nous l'avons vu cependant, le terme en $\mathbf{d}_{10} \cdot \mathbf{e}_\mu$ élimine la contribution de la polarisation \mathbf{e}_φ ce qui ne laisse qu'une seule polarisation. Si l'on transforme la somme en une intégrale, on obtient alors

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int \frac{d^3\mathbf{k}_\mu L^3}{(2\pi)^3} \omega_1^2 \mathcal{A}_\mu^2 d_{10}^2 \sin^2 \theta \delta(\omega_\mu - \omega_1). \quad (4.78)$$

Si l'on intègre en coordonnées sphériques en posant $k_\mu = \omega_\mu/c$ et que l'on remplace \mathcal{A}_μ par son expression, on obtient alors

$$\Gamma = \frac{L^3}{\hbar^2(2\pi)^2c^3} \int \omega_\mu^2 d\omega_\mu \sin\theta d\theta d\varphi \omega_1^2 \left(\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_\mu L^3} \right) d_{10}^2 \sin^2\theta \delta(\omega_\mu - \omega_1). \quad (4.79)$$

Les différentes intégrales se calculent sans difficulté et l'on obtient pour finir

$$\Gamma = \frac{\omega_1^3 d_{10}^2}{3\pi\hbar\varepsilon_0 c^3}. \quad (4.80)$$

Pour des paramètres typiques, on trouve $\Gamma \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ qui est très lent devant les fréquences de Bohr du système. Cette propriété, qui valide nos approximations, provient de nouveau de la faible valeur de la constante de structure fine. En effet, en notant que dimensionnellement $d_{10} \sim q_e a_0$, le rapport Γ/ω_1 se met en ordre de grandeur sous la forme

$$\frac{\Gamma}{\omega_1} \sim \alpha \frac{\omega_1^2 a_0^2}{c^2}. \quad (4.81)$$

Mais, par ailleurs, $\hbar\omega_1 \sim \text{Ry} \sim e^2/a_0$. On en déduit donc que

$$\frac{\Gamma}{\omega_1} \sim \alpha^3 \sim 10^{-6}. \quad (4.82)$$

Pour finir, remarquons que la formule (4.80) est très similaire à celle que l'on obtient dans le modèle de Thomson en incluant le rayonnement du dipôle. En effet, en électrodynamique classique, on montre que la puissance rayonnée par un dipôle oscillant à la pulsation ω s'écrit

$$P_{\text{cl}} = \frac{\mu_0 \omega^4 d_0^2}{12\pi c}. \quad (4.83)$$

L'amplitude du dipôle oscillant vaut $d_0 = q_e a$ où a est l'amplitude du mouvement de l'électron. Si l'on introduit l'énergie mécanique totale de l'électron $E = m_e \omega^2 a^2/2$, on peut récrire la puissance rayonnée comme

$$P_{\text{cl}} = \frac{\omega^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar} \left(\frac{\hbar q_e^2}{2m_e \omega} \right) E. \quad (4.84)$$

Si l'on écrit le bilan d'énergie pour le dipôle, on voit que $\dot{E} = -P_{\text{cl}}$ qui se résout sans difficulté et aboutit à une décroissance exponentielle de l'énergie à un taux Γ_{cl} donné par

$$\Gamma_{\text{cl}} = \frac{\omega^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar} \left(\frac{\hbar q_e^2}{2m_e \omega} \right). \quad (4.85)$$

Un calcul d'ordre de grandeur montre que le terme entre parenthèse est de l'ordre⁹ de d_{01}^2 . En effet, d'après le théorème du Viriel, les énergies cinétiques

9. Dans le cas d'un électron dans un piège harmonique, on a même égalité entre les deux expressions.

4.2. DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'INTERACTION MATIÈRE RAYONNEMENT 21

et potentielles contribuent de façon à peu près équivalente à l'énergie totale, et l'on a attend donc $\hbar\omega_1 \sim \hbar^2/m_e a_0^2$, si l'on suppose par ailleurs les inégalités de Heisenberg pratiquement saturées et donc $p \sim \hbar/a_0$. On en déduit alors que $\hbar q_e^2/2m_e\omega \sim q_e^2 a_0^2 \sim d_{10}^2$.

Bibliographie

- [1] M. Brune, F. Schmidt-Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, JM Raimond, and S. Haroche. Quantum Rabi oscillation : A direct test of field quantization in a cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 76(11) :1800–1803, 1996.
- [2] H. R. Gray and C. R. Stroud. Autler-townes effect in double optical resonance. *Optics Communications*, 25(3) :359 – 362, 1978.
- [3] J. Guena, M. Lintz, and M. A. Bouchiat. Atomic parity violation : Principles, recent results, present motivations. *Mod. Phys. Lett. A*, 20 :375, 2005.