

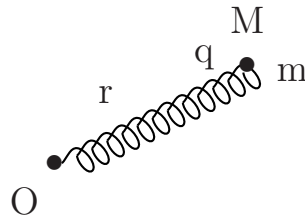
¹ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES ATOMES

I TRAITEMENT CLASSIQUE, SUBSTANCE TRANSPARENTE

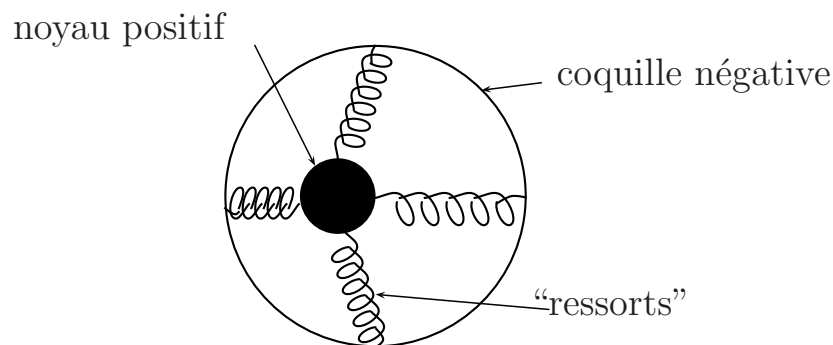
1 Modèle de l'électron élastiquement lié

L'électron de charge q et de masse m est lié élastiquement par un ressort à un point fixe O . Il est soumis au champ électrique d'une onde électromagnétique $\vec{E}_0 e^{i\omega t}$.

$$\vec{X} = \overrightarrow{OM}$$



Justification : La mécanique quantique nous donne l'image de l'atome constitué d'un noyau positif entouré par un nuage léger et symétrique d'électrons de charge égale et négative. On peut imaginer que les deux sont reliés par des ressorts, de telle manière que le centre de gravité et le barycentre des charges coïncident pour les électrons, et au repos, coïncident avec le centre du noyau. Quand le nuage électronique est perturbé, il oscille autour de cette position d'équilibre, la force de rappel étant proportionnelle à l'écart.



L'effet STARK correspond à cette polarisation d'un atome dans un champ électrique. Le modèle ci-dessus est conforté par la mécanique quantique. Sous l'action du champ électrique, l'électron fait des transitions, pendant de courts instants vers des états virtuels d'énergies plus élevées sur les orbitales plus éloignées.

¹rayleigh

Le traitement mathématique est alors le suivant :

$$m \frac{d^2 \vec{X}}{dt^2} = -K \vec{X} + q \vec{E}_0 e^{j\omega t} \quad \omega_0^2 = \frac{K}{m}$$

$$\frac{d^2 \vec{X}}{dt^2} + \omega_0^2 \vec{X} = \frac{q}{m} \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

$$(-\omega^2 + \omega_0^2) \vec{X} = \frac{q}{m} \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

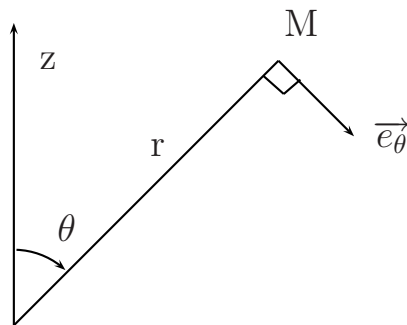
$$\vec{X} = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

Le moment dipolaire vaut :

$$\vec{p} = q \vec{X} = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{E}_0 e^{i\omega t} = \vec{p}_0 e^{i\omega t}$$

2- Rayonnement dipolaire

La théorie du rayonnement dipolaire résulte des équations de MAXWELL. \vec{E}_0 est pris suivant l'axe des z .



Elle donne : seul E_θ est non nul et

$$E_\theta = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin \theta}{r} \frac{\omega^2}{C^2} p_0 e^{i(\omega t - kr)}$$

$$E_\theta = -\frac{f(\theta)}{r} e^{i(\omega t - kr)} E_0$$

$f(\theta)$ est l'amplitude de diffusion.

3- Diffusion Rayleigh

On montre que la section efficace totale est :

$$\sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega$$

$d\Omega$ = élément d'angle solide. σ correspond à la vision intuitive de la surface totale formant écran à la lumière incidente. La puissance totale rayonnée vaut : $P = \sigma\phi$; ϕ = flux incident en watt par m^2 .

$$\int_0^\pi \sin^2\theta \overbrace{2\pi \sin\theta d\theta}^{d\Omega} = 2\pi \int_1^{-1} -(1-x^2) dx$$

$$= 2\pi \left[x - \frac{x^3}{3} \right]_{-1}^1 = 2\pi \left(2 - \frac{2}{3} \right) = \frac{8\pi}{3} \quad \phi = \frac{1}{\mu_0} E B = \frac{E_0^2}{\mu_0 C}$$

$$P = \frac{8\pi}{3} \frac{1}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 C^4} \frac{\omega^4}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \frac{E_0^2}{\mu_0 C} \quad \varepsilon_0 \mu_0 C^2 = 1$$

On obtient pour la puissance moyenne rayonnée, du fait que $\langle \sin^2 \omega t \rangle = \frac{1}{2}$:

$$\langle P \rangle = \frac{1}{6\pi \varepsilon_0 C^3} \frac{q^4 \omega^4}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \frac{E_0^2}{2}$$

Pour les substances usuelles comme le verre, ω_0 se situe dans l'ultraviolet. Pour $\omega \ll \omega_0$ $P \propto \omega^4 \propto \frac{1}{\lambda^4}$. On a donc la diffusion RAYLEIGH, le bleu est donc beaucoup plus diffusé que le rouge ou le vert. Leonardo da VINCI en 1500, en faisant des expériences de diffusion de la lumière du Soleil par de la fumée de bois observée sur un fond noir trouva le premier cette explication de la couleur bleue du ciel.

4- Indice de réfraction

En calculant les interférences multiples entre l'onde incidente et les infinités d'ondes émises cohérentes entre elles, H. A. LORENTZ trouva le premier que l'onde totale avance à la vitesse $\frac{C}{n}$; n est l'indice de réfraction. Un calcul un peu long donne pour n réel voisin de 1 :

$$n = 1 + \frac{2\pi N}{k^2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

N est le nombre d'atomes par unité de volume. On obtient :

$$n = 1 + \frac{2\pi}{k^2} N \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{\omega^2}{C^2} \frac{q^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)}$$

$$n = 1 + \frac{N}{2\varepsilon_0} \frac{q^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)}$$

$$C = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu = \frac{\lambda \omega}{2\pi}$$

$$n = 1 + \frac{\alpha}{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}} = 1 + \frac{\alpha \lambda_0^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} = 1 + \alpha \lambda_0^2 \left(1 + \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right)$$

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

C'est la formule de CAUCHY. Lorsque λ croît, n décroît. Le violet est donc le plus dévié par un prisme. La même loi qui donne que les courtes longueurs d'ondes interagissent plus fortement avec les atomes et sont plus diffusées, donne qu'elles sont plus déviées, ce qui est logique. Pour un gaz, $n - 1 \propto N \propto$ masse volumique, c'est la loi de GLADSTONE.

II TRAITEMENT QUANTIQUE

1- La règle d'or de FERMI

La règle d'or de FERMI donne la probabilité d'avoir un photon émis par unité de temps :

$$\Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle f | \widehat{T} | i \rangle |^2 \rho(E)_{E_f=E_i}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$; $\rho(E)$ est la densité d'états finaux; $\rho(E) dE$ est le nombre d'états quantiques finaux autour de l'énergie $E_f = E_i$ assurant la conservation de l'énergie totale. $\langle f | \widehat{T} | i \rangle$ est l'amplitude de probabilité.

A ce sujet, la mécanique quantique a ceci d'extraordinaire et de radicalement nouveau par rapport à la mécanique classique, qu'il ne peut y avoir une transition vers un état final que s'il y a des états quantiques disponibles : $\rho(E) \neq 0$, et que la transition est d'autant plus rapide qu'il y a plus d'états disponibles à l'arrivée. Un cailloux ne peut tomber que s'il y a de la place en bas. Mais justement, le sol correspond, avec le principe d'exclusion de PAULI, à un endroit où il n'y a pas d'états quantiques de disponibles.

Dans notre cas, la puissance totale émise vaut donc

$$P = \Gamma_{fi} h\nu$$

$|i\rangle$ correspond à un vecteur de l'espace de Hilbert des états initiaux : photon incident plus atome, $|f\rangle$ correspond dans le cas de la diffusion, à l'atome plus le photon diffusé représenté par une fonction d'onde sphérique autour de l'atome. \widehat{T} est l'opérateur de transition que l'on obtient à partir de l'opérateur Hamiltonien d'interaction \widehat{H}_{int} . C'est un opérateur linéaire (application linéaire) agissant sur les vecteurs de l'espace de Hilbert. On peut interpréter $\langle f | \widehat{T} | i \rangle$

comme le produit scalaire hermitien du vecteur $|f\rangle$ par le vecteur $|\widehat{T}|i\rangle$. On a alors $\sigma = \frac{P}{\phi}$ comme dans le cas classique et $f(\theta) \propto \langle f|\widehat{T}|i\rangle$

Là, le traitement quantique rejoint le traitement classique puisque l'on arrive au bout du compte à la même valeur de $f(\theta)$; en effet, lorsque l'on se pose le problème de la diffusion ou de la réfraction de la lumière, le champ électromagnétique quantique redonne le champ classique. Après avoir calculé rigoureusement $f(\theta)$ en traitant l'atome et le champ quantiquement, il faut revenir au classique.

On a cependant l'apparition nouvelle du concept de *force d'oscillateur* : Considérons par exemple l'atome d'hydrogène, l'électron dans l'état fondamental E_1 peut sauter dans les états d'énergies $E_2 \dots E_n$, Les pulsations ω_{k1} correspondant à ces transitions vérifient : $\hbar\omega_{k1} = \Delta E_{k1} = E_k - E_1$, alors

$$\underbrace{\sum_k f_{k1}} = 1 \quad \text{et} \quad f_{k1} = \frac{2m\omega_{k1} |\langle \varphi_k | \hat{z} | \varphi_1 \rangle|^2}{\hbar}$$

Règle de THOMAS-REICHE-KUHN

$|\varphi_k\rangle$ est le vecteur représentant l'atome dans l'état quantique numéro k d'énergie E_k , φ_k est la fonction d'onde correspondante. \hat{z} est l'opérateur position de l'électron sur l'axe des z , et :

$$n = 1 + \frac{Nq^2}{2m\varepsilon_0} \sum_k \frac{f_{k1}}{\omega_{k1}^2 - \omega^2}$$

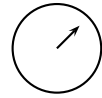
On voit là la supériorité de la mécanique quantique sur le traitement classique, puisque si le traitement classique permet de comprendre la formule ci-dessus, chaque f_{k1} correspondant à un "électron élastiquement lié", la mécanique quantique permet de calculer numériquement ces forces d'oscillateurs à partir des constantes fondamentales \hbar , ε_0 , C , et e .

2- Obtention du Hamiltonien d'interaction \widehat{H}_{int}

En mécanique quantique, le quadrivecteur impulsion-énergie p_μ est associé à l'opérateur $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \frac{\hbar}{i} \partial_\mu$.

L'électron étant représenté par une fonction d'onde, il y a invariance de la phase globale, l'image que l'on peut donner de ceci est que l'électron possède une petite horloge avec une aiguille représentant sa phase :

On peut tourner toutes les aiguilles en tout les points de l'espace-temps de la même quantité sans changer la physique du phénomène. On veut assurer l'invariance locale de la physique et pouvoir ainsi tourner l'aiguille de la quantité que l'on veut en chaque point. Il faut alors ajouter le quadripotential A_μ tel que :



$$\partial_\mu \longrightarrow D_\mu = \partial_\mu + iq A_\mu$$

On remplace donc dans l'équation de SCHRÖDINGER $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi$; ∂_μ par D_μ et H_0 devient $H_0 + H_{int}$. On montre en mathématique que l'espace total des états des électrons : position dans l'espace-temps et position de l'aiguille correspond à un espace fibré. La fibre est l'horloge. D_μ est une connexion sur un espace fibré. A_μ nous dit comment l'aiguille doit tourner à cause du champ électromagnétique quand l'électron se déplace. Ensuite, les interférences de l'onde électronique obtenue redonne la trajectoire classique de l'électron. Tout cela correspond à ce qu'on appelle une théorie de Jauge. Il y a invariance locale de la jauge.

3- Calcul de l'amplitude de probabilité $\langle f | \widehat{T} | i \rangle$

On fait un calcul en théorie des perturbations en supposant le Hamiltonien d'interaction \widehat{H}_{int} petit.

$$\langle f | \widehat{T} | i \rangle = \langle f | \widehat{H}_{int} | i \rangle + \sum_p \frac{\langle f | \widehat{H}_{int} | p \rangle \langle p | \widehat{H}_{int} | i \rangle}{E - E_p} + \dots \quad E = E_i = E_f$$

Les états quantiques $|i\rangle$, $|f\rangle$, $|p\rangle$ sont des états propres de H_0 le hamiltonien non perturbé. La série converge rapidement, car c'est une série en puissance de la constante de structure fine α mesurant l'intensité de l'interaction électromagnétique :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar C} = \frac{1}{137.036}$$

Les différents termes de l'équation décomposent la transition $|i\rangle \longrightarrow |f\rangle$ en une suite d'étapes élémentaires; pour le deuxième terme, on a

$$|i\rangle \longrightarrow |p\rangle \longrightarrow |f\rangle$$

pour le troisième :

$$|i\rangle \longrightarrow |q\rangle \longrightarrow |p\rangle \longrightarrow |f\rangle$$

Beaucoup de processus familiers sont décrits par cette formule. Comment interpréter les états intermédiaires $|p\rangle$?

Pour cela, il vaut mieux considérer la transition $|i\rangle \longrightarrow |f\rangle$ comme évoluant dans le temps. Pour $t \ll 0$ le système est dans l'état $|i\rangle$, pour $t \gg 0$ l'équation donne l'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état $|f\rangle$. Pendant que s'effectue la transition ($t \simeq 0$) l'interaction \widehat{H}_{int} perturbe l'état initial $|i\rangle$. Ce changement de $|i\rangle$ peut être décrit par une superposition linéaire d'états $|p\rangle$. Ces états $|p\rangle$ ont donc une existence transitoire dans la composition du vecteur d'état et sont appelés des états virtuels.

4- Application : absorption et émission d'un photon par un atome

Le Hamiltonien d'interaction \widehat{H}_{int} agit sur les produits tensoriels d'états quantiques de l'atome et du champ : $|i\rangle = |\varphi_k\rangle \otimes |n\rangle = |\varphi_k; n\rangle$. $|n\rangle$ est l'état quantique du champ contenant n photons. Dans \widehat{H}_{int} il y a un terme en \widehat{A}^2 produit de l'opérateur potentiel vecteur par lui-même connectant deux états de même nombre de photons, de l'ordre de α^2 et deux termes d'ordre α qui ne peuvent que augmenter ou diminuer le nombre de photons de 1. $\langle f| = |f\rangle^\dagger$; \dagger veut dire transposé du conjugué complexe.

$$\langle f| = (|\varphi_l\rangle \otimes |n\rangle)^\dagger = |\varphi_l; n\rangle^\dagger = \langle n; \varphi_l|$$

Au premier ordre en α , l'amplitude pour l'émission d'un photon est alors :

$$\langle f|\widehat{H}_{int}|i\rangle = \langle 1, n; \varphi_l|\widehat{H}_{int}|\varphi_k; n\rangle \propto \sqrt{n+1} \quad l < k$$

Pour l'absorption :

$$\langle f|\widehat{H}_{int}|i\rangle = \langle n-1; \varphi_l|\widehat{H}_{int}|\varphi_k; n\rangle \propto \sqrt{n} \quad l > k$$

En ce qui concerne l'émission d'un photon, on a une amplitude non nulle même pour $n = 0$, cela correspond à l'émission spontanée. Pour $n \neq 0$ on a l'émission induite d'autant plus forte qu'il y a plus de photons de la fréquence considérée dans l'enceinte. Le photon émis est exactement dans le même état quantique que les n photons présents, donc a exactement la même fréquence et la même direction. C'est le principe du Laser.

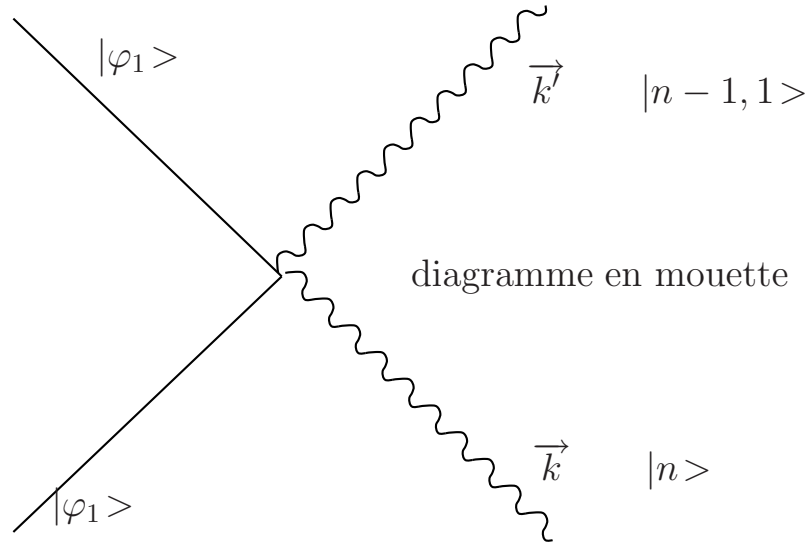
5- Diffusion Rayleigh

L'amplitude est donnée par la formule de KRAMERS-HEISENBERG.

Là, le nombre de photons est le même au départ et à l'arrivée. On a un terme en α^2 dû au premier ordre des perturbations par $\langle f|\widehat{A}^2|i\rangle$ qui s'écrit :

$$\langle 1, n-1; \varphi_1|\widehat{A}^2|\varphi_1; n\rangle$$

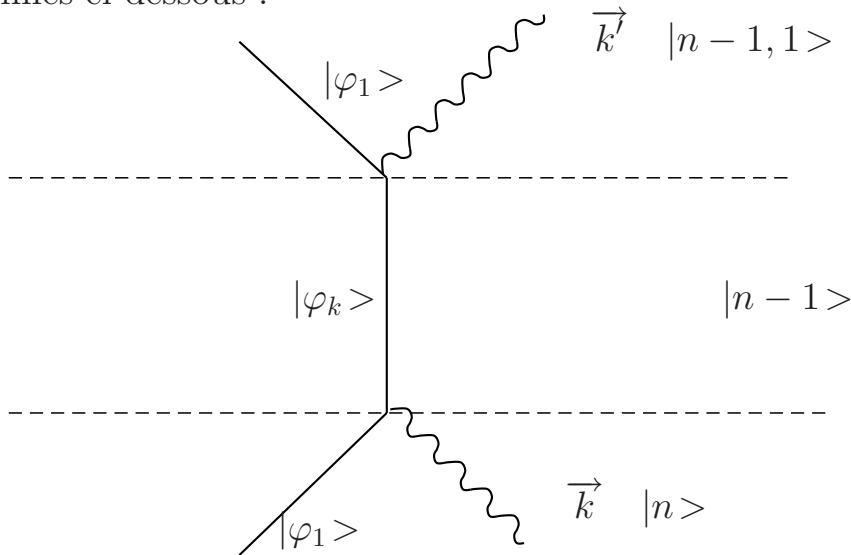
Il est négligeable pour la diffusion Rayleigh et correspond au diagramme en mouette ci-dessous : Le k de $|\varphi_k\rangle$ est un indice et n'a rien à voir avec les vecteurs d'ondes des photons \vec{k} et \vec{k}' .

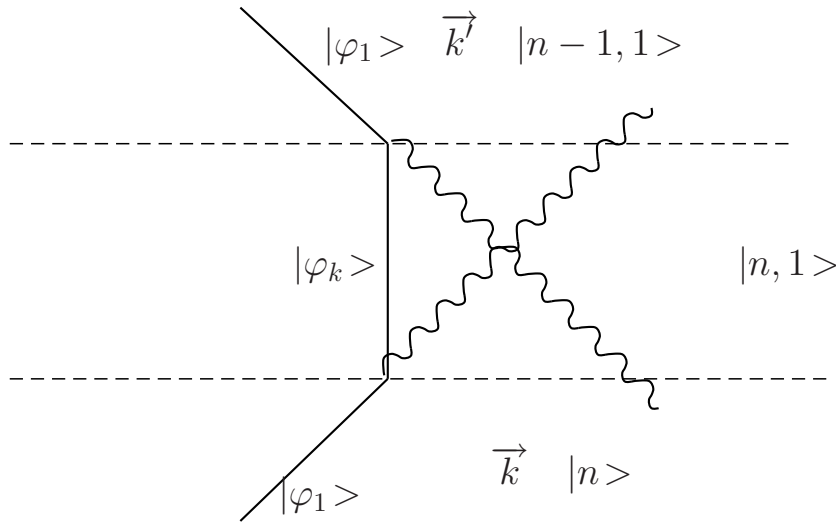


Il y a ensuite les termes du second ordre de la théorie des perturbations (en α^2 également) faisant intervenir la partie du Hamiltonien d'interaction qui ne peut que diminuer ou augmenter le nombre de photons de 1.

$$\begin{aligned} & \sum_p \langle f | \widehat{H}_{int} | p \rangle \langle p | \widehat{H}_{int} | i \rangle \\ = & \sum_k \{ \langle 1, n-1; \varphi_1 | \widehat{H}_{int} | \varphi_k; n-1 \rangle \langle n-1; \varphi_k | \widehat{H}_{int} | \varphi_1; n \rangle \\ & + \langle 1, n-1; \varphi_1 | \widehat{H}_{int} | \varphi_k; n, 1 \rangle \langle 1, n; \varphi_k | \widehat{H}_{int} | \varphi_1; n \rangle \} \end{aligned}$$

Les deux termes dans la somme correspondent respectivement aux deux diagrammes ci-dessous :





Chacun des deux termes de la somme correspondant à la valeur k de l'indice donne après calcul le terme de force d'oscillateur $f_{k,1}$.

Il faut donc ajouter ces deux dernières amplitudes pour obtenir $\langle f|\widehat{T}|i\rangle$.

On retrouve ici ce qui a été trouvé dans le cas de l'effet STARK (I 1) : le traitement quantique justifie le modèle classique où le nuage électronique se déplaçait un peu. Les états virtuels intermédiaires $|\varphi_k\rangle$ correspondent en effet à des états quantiques différents de l'électron dans lesquels sa probabilité de présence change. L'électron se déplace transitoirement dans les états virtuels $|\varphi_k\rangle$ sous l'action du champ électrique de l'onde représenté par l'état à n photons $|n\rangle$.

A noter que le traitement effectué s'applique également au cas de la réflexion métallique. Il existe toujours un état $|p\rangle$ tel que $E = E_p$. On a l'impression que la contribution est infinie, mais l'état d'énergie E_p est très instable, il faut ajouter au dénominateur un terme $\frac{i\Gamma}{2}$ (formule de BREIT-WIGNER). Cela est identique à la fluorescence de résonance ($\exists k, \hbar\omega = E_k - E_1$ pour des atomes isolés). Comme $\exists p, E = E_p$ l'état intermédiaire est réel. On peut dire qu'il y a absorption du photon, mise en mouvement de l'électron puis réémission. Mais il n'y a pas réduction du paquet d'onde et observation de l'électron en mouvement et l'amplitude se calcule de la même manière. L'état réel ne donne pas lieu à un calcul fondamentalement différent de l'état virtuel, et correspond au même dessin : deuxième diagramme de la page 8 où l'état intermédiaire est réel. on voit là la continuité entre ces deux états. Cependant la section efficace est multipliée par un facteur de 10^{16} dans le cas de la fluorescence de résonance par rapport à la diffusion RAYLEIGH : un ballon rempli de vapeur de sodium à la fluorescence de résonance réfléchit la lumière comme un miroir!

Cela nous permet de mieux comprendre ce qu'est un état virtuel. En fait, c'est un cas particulier d'effet tunnel. On sait que l'effet tunnel consiste au passage possible d'une particule par dessus une montagne alors qu'elle n'a pas l'énergie suffisante pour arriver en haut.

C'est le cas pour la diffusion RAYLEIGH; l'électron va vers des états d'énergies à priori impossible à atteindre compte tenu de l'énergie du photon incident, les états virtuels $|\varphi_k\rangle$.

Cet effet résulte directement de l'application de l'équation de SCHRÖDINGER. On peut appeler cet effet plutôt *saute-mouton*, car la particule ne passe pas par un tunnel, mais passe bien par en haut. L'effet provient de la délocalisation quantique d'une particule : pour une énergie cinétique donnée, une particule ponctuelle ne passera pas, là ou une particule allongée pourra passer, car tous ses points ne sont pas au même moment au sommet, le centre de gravité monte donc moins haut.

Le passage au sommet est considéré comme réel si la particule a l'énergie suffisante du point de vue classique, et virtuel si elle ne l'a pas, mais du point de vue quantique, il se passe la même chose. Cependant, on a la relation : $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$. Pour un Δt donné correspondant à la durée nécessaire pour traverser la barrière, donc à son épaisseur, on aura une fluctuation en énergie d'autant plus grande que Δt est petit; or il faut que cette fluctuation soit toujours supérieure au déficit en énergie ce qui est réalisé dès que Δt est suffisamment petit : $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$; $\Delta E \geq \Delta E_{\text{déficit}}$ vérifié dès que $\frac{\hbar}{2\Delta t} \geq \Delta E_{\text{déficit}}$ soit $\Delta t \leq \frac{\hbar}{2\Delta E_{\text{déficit}}}$. Il faut donc que la barrière ne soit pas trop épaisse. Pour les états réels, elle peut être aussi épaisse qu'on veut.

La formule classique pour n non voisin de 1 est :

$$n^2 = 1 + \frac{Nq^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Pour un métal $\omega_0 = 0$, et pour $\omega < \omega_{\text{plasma}}$ (= ultraviolet) $n^2 < 0$; n imaginaire pur comme le donnait le terme quantique $\frac{i\Gamma}{2}$.

On obtient un indice de réfraction imaginaire pur, ce qui correspond à la réflexion métallique :

III DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR L'ATMOSPHERE

La distance moyenne entre deux molécules d'air est d'un facteur 100 plus petite que la longueur d'onde de la lumière; de telle manière que la diffusion de la lumière est cohérente et doit donner lieu uniquement à une onde réfractée sans diffusion. Cependant les fluctuations de densité sont à l'origine de la diffusion.

On peut s'attendre à ce que la diffusion provienne de blocs de volume $V \simeq \lambda^3$ (λ étant la longueur d'onde de la lumière) ayant une densité un peu plus forte que les autres. Les blocs plus grands réfractent la lumière comme un tout sans diffusion, et les plus petits ne peuvent contribuer à une diffusion importante puisque la diffusion est alors cohérente.

Il y a alors en moyenne NV molécules. Les fluctuations sont alors de l'ordre de \sqrt{NV} ; ce sont ces fluctuations qui doivent être considérées comme les "particules" diffractantes.

Dans le volume $V = \lambda^3$: Pour une molécule $\langle P_1 \rangle = k \langle \ddot{p}^2 \rangle$, \ddot{p} est la dérivée seconde du moment dipolaire.

Pour \sqrt{NV} molécules

$$\langle P \rangle = k \langle (\sqrt{NV} \ddot{p})^2 \rangle = kNV \langle \ddot{p}^2 \rangle = (NV) \langle P_1 \rangle$$

ceci pour le volume V dans lequel il y a NV molécules. On voit donc que pour la diffusion totale il suffit de sommer les contributions individuelles de chaque molécule.