MQII: Cours 1(résumé)

Théorie des perturbations dépendantes du temps
&
Interaction Matière-Rayonnement

Probabilités de transition $\mathcal{P}_{i\mapsto f}(t)$ (pour $i \neq f$)

$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \widehat{W}(t)$ avec $\widehat{H}_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$

- **Hypothèse**: L'état initial est $|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle$

$$|\psi(t)\rangle \simeq e^{-i\,\omega_i\,t}\,|\phi_i\rangle - \frac{i}{\hbar}\sum_{k\neq i} e^{-i\,\omega_k\,t}\left(\int_0^t e^{i\,\omega_{k,i}\,\tau}\,W_{k,i}(\tau)\,d\tau\right)|\phi_k\rangle$$

- La **probabilité de transition** $\mathcal{P}_{i\mapsto f}(t)$ est donnée par

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f}(t) = \left|\langle\phi_f|\psi(t)\rangle\right|^2 \simeq \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\,\omega_{f,i}\,\tau}\,W_{f,i}(\tau)\,d\tau\right|^2$$

Rappel:

$$\omega_{kn} = \omega_k - \omega_n$$
$$W_{kn}(t) = \langle\phi_k|\widehat{W}(t)|\phi_n\rangle$$

Exemples de perturbation:

- 2^{em} Cas particulier: une perturbation constante $\widehat{W}_0$ durant un intervalle $[0, T]$

  $\widehat{W}(t) = \widehat{W}_0$ pour $0 \leq t \leq T$ et $\widehat{W}(t) = 0$ pour t < 0 et $t > T$

- 3^{em} Cas particulier: une perturbation harmonique durant un intervalle $[0, T]$

  $\widehat{W}(t) = \widehat{W}_0 \cos\omega t$ pour $0 \leq t \leq T$ et $\widehat{W}(t) = 0$ pour t < 0 et $t > T$ (Rq. par définition $\omega > 0$)

Exemple Générique

Perturbation durant un intervalle $[0, T]$:
$\widehat{W}(t) = \widehat{W}_0 g(t)$ pour $0 \leq t \leq T$
et $\widehat{W}(t) = 0$ pour $t < 0, t > T$

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f}(t) = \left|\langle \phi_f | \psi(t) \rangle\right|^2 \simeq \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\,\omega_{f,i}\,\tau}\, W_{f,i}(\tau)\, d\tau \right|^2$$

$|\omega_{fi}| = |E_f - E_i|/\hbar$ est la fréquence de Bohr de la transition $\phi_i \mapsto \phi_f$

Pour $t \geq T$ on a: $\mathcal{P}_{i\mapsto f}(t) \simeq \frac{\left|\langle \phi_f | \widehat{W}_0 | \phi_i \rangle\right|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^T e^{i\,\omega_{fi}\,\tau}\, g(\tau)\, d\tau \right|^2$

- **Rappel**: Transformée de Fourier $\hat{f}(\omega)$ d'une fonction $f(t)$:
$$\hat{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\,\omega t} f(t) dt$$

- **Propriétés**:
  - Si $f(t) \in \mathbb{R}$, $\hat{f}(-\omega) = \hat{f}(\omega)^*$
  - Inversion de la TF: $f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\omega) e^{i\,\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}$

- Ici, posons: $\forall t \in [0, T],\ g_T(t) = g(t)$ et $\forall t \notin [0, T],\ g_T(t) = 0$ => $\mathcal{P}_{i\mapsto f} \simeq \frac{\left|\langle \phi_f | \widehat{W}_0 | \phi_i \rangle\right|^2}{\hbar^2} \left|\hat{g}_T(\omega_{if})\right|^2$

- $g_T(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{g}_T(\omega) e^{i\,\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \Rightarrow$ **$\mathcal{P}_{i\mapsto f}$ ne dépend que de l'amplitude $\hat{g}_T(\omega_{fi})$ de la composante de Fourier de $g_T(t)$ à la fréquence de Bohr ω_{fi}.** « $\mathcal{P}_{i\mapsto f}$ agit comme un filtre de fréquence »

- $\hat{g}_T(\omega_{if}) = \hat{g}_T(-\omega_{fi}) = \hat{g}_T(\omega_{fi})^* \Rightarrow \mathcal{P}_{i\mapsto f} = \mathcal{P}_{f\mapsto i}$

Résultat toujours vrai, sans approximation:
c'est une conséquence des postulats de la MQ.

Perturbation constante

Perturbation constante $\widehat{W}_0$ sur $[0,T]$:
$\widehat{W}(t) = \widehat{W}_0$ pour $0 \leq t \leq T$
$\widehat{W}(t) = 0$ pour $t < 0, t > T$

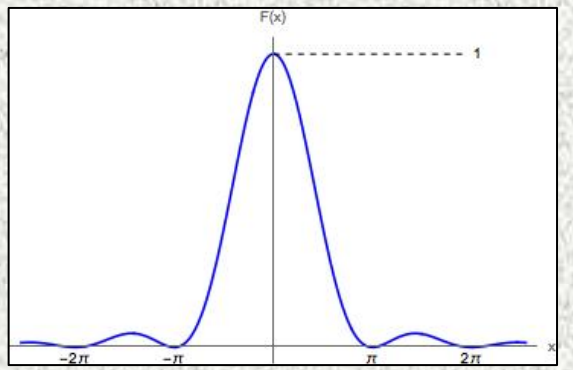
Si $t > T$ $\quad \mathcal{P}_{i\mapsto f}(t) \simeq \frac{\left|\left\langle \phi_f \middle| \widehat{W}_0 \middle| \phi_i \right\rangle\right|^2 T^2}{\hbar^2} F\left(\frac{\omega_{fi} T}{2}\right)$

$|\omega_{fi}| = |E_f - E_i|/\hbar$ est la fréquence de Bohr de la transition $\phi_i \mapsto \phi_f$

- $\mathcal{P}_{i\mapsto f} \neq 0$ si $\frac{|\omega_{fi}|\, T}{2} \lesssim \pi \Leftrightarrow |E_f - E_i| \lesssim \frac{2\pi\hbar}{T}$

Conservation de l'énergie à $2\pi\hbar/T$ près.

$F(x) = \frac{\sin^2 x}{x^2}$



Limite au sens des distributions

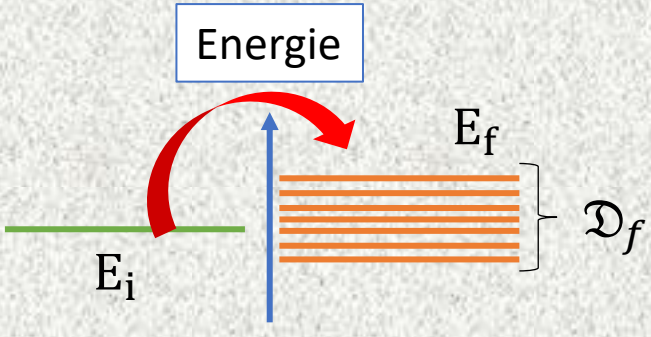
Résultat de maths:
$\mathrm{Lim}^{(\mathcal{D})}_{\alpha\mapsto+\infty}\ \alpha\, F(x\,\alpha) = \pi\, \delta(x)$
$\Rightarrow F\left(\frac{E_f - E_i}{2\,\hbar}\, T\right) \simeq \frac{2\pi\hbar}{T}\, \delta(E_f - E_i)$ pour T « grand »

- **Approximation aux temps « longs »** :

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f} \simeq \frac{2\pi\left|\left\langle \phi_f \middle| \widehat{W}_0 \middle| \phi_i \right\rangle\right|^2}{\hbar}\, T\, \delta(E_f - E_i)$$

- $\mathcal{P}_{i\mapsto f} \neq 0$ seulement si les états $|\phi_i\rangle$ et $|\phi_f\rangle$ sont dégénérés, i.e. il y a conservation de l'énergie $E_f \simeq E_i$
- $\mathcal{P}_{i\mapsto f} \propto T$ => on peut parler de **probabilité de transition par unité de temps** c'est le **« taux de transition »**
  => « **Règle d'or de Fermi** » (diapo suivante)

Conséquence: Règle d'or de Fermi



● Rappel: on regarde des transitions entre un état $|\phi_i\rangle$ et un grand nombre d'états $|\phi_f\rangle$ très proches en énergie (mais pas dégénérés: $|\boldsymbol{\phi_f}\rangle = |\boldsymbol{E_f}\rangle$) et constituant un domaine $\mathfrak{D}_f$ d'états finaux possibles => situation généralisable au cas où $\mathfrak{D}_f$ est un vrai continuum d'états.

La probabilité $P_i(T)$ que le système soit **toujours dans l'état $\boldsymbol{\phi_i}$** au bout du temps T est donc $P_i(T) \simeq 1 - \Gamma_i\, T$.
Validité? Si $\Gamma_i\, T \ll 1 \Leftrightarrow T \ll 1/\Gamma_i$

=> L'approximation « des temps longs » $\mathcal{P}_{i\mapsto\{f|f\neq i\}} \simeq \Gamma_i\, T$ n'est pas valable aux « temps trop longs »!!!

La formule correcte valable « jusqu'aux temps très longs » est

$$P_i(T) = \mathrm{e}^{-\Gamma_i T} \Leftrightarrow \mathcal{P}_{i\mapsto\{f|f\neq i\}} = 1 - \mathrm{e}^{-\Gamma_i T}$$

$$\mathcal{P}_{i\mapsto\mathfrak{D}_f} \simeq \Gamma_i\, T$$

$$\Gamma_i \simeq \frac{2\pi}{\hbar} w(E_i)\rho(E_i)$$

Ces expressions ne dépendent pas en fait du domaine $\mathfrak{D}_f$ => on peut prolonger la validité des formules pour tous les états finaux possibles $f \neq i$ ou $\mathfrak{D}_f = \{\mathrm{f}|\mathrm{f} \neq i\}$.

L'espérance de vie moyenne « τ » dans l'état $|\phi_i\rangle$ est: $\tau = \int_0^\infty T\, \frac{d\mathcal{P}_{i\mapsto\{f|f\neq i\}}}{dT}\, dT = \int_0^\infty \Gamma_i\, T\, e^{-\Gamma_i T}\, dT = \frac{1}{\Gamma_i}$.

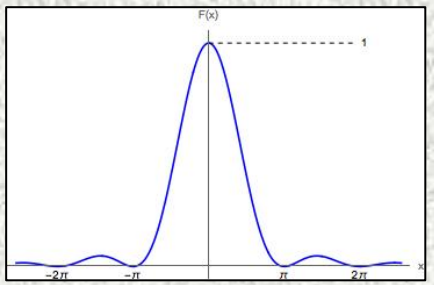
Perturbation Harmonique

Perturbation harmonique durant un intervalle $[0, T]$:

$\widehat{W}(t) = \widehat{W}_0 \cos \omega t$ pour $0 \leq t \leq T$

et $\widehat{W}(t) = 0$ pour $t < 0, t > T$

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f}(t) \simeq \frac{\left|\langle \phi_f | \widehat{W}_0 | \phi_i \rangle\right|^2 T^2}{4\hbar^2} \mathrm{F}\left(\frac{(\omega - |\omega_{fi}|)\, T}{2}\right)$$



$$F(x) = \frac{\sin^2 x}{x^2}$$

- $\mathcal{P}_{i\mapsto f} \neq 0$ si $\left|\frac{(\omega - |\omega_{fi}|)\, T}{2}\right| \lesssim \pi \Leftrightarrow \left|\hbar\omega - |E_f - E_i|\right| \lesssim \frac{2\pi\hbar}{T} \Leftrightarrow |E_f - E_i| - \frac{2\pi\hbar}{T} \lesssim \hbar\omega \lesssim |E_f - E_i| + \frac{2\pi\hbar}{T}$

Excitation

Energie

$E_f = E_n$

$E_i = E_m$

$\hbar\omega$

$2\pi\hbar/T$ $|\phi_f\rangle$

$|\phi_i\rangle$ $2\pi\hbar/T$

OU

Relaxation

Energie

$E_i = E_n$

$E_f = E_m$

$\hbar\omega$

$2\pi\hbar/T$ $|\phi_i\rangle$

$|\phi_f\rangle$ $2\pi\hbar/T$

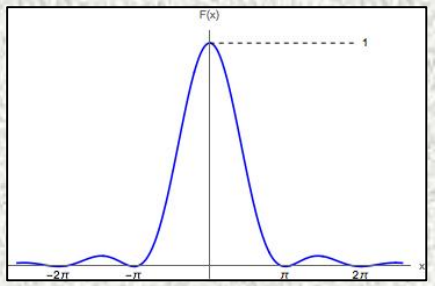
Gain d'une énergie $\Delta E \simeq E_f - E_i$

Perte d'une énergie $\Delta E \simeq E_i - E_f$

Emission « stimulée »

Conséquence: Règle d'Or de Fermi généralisée

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f} \simeq \frac{\left|\langle\phi_f|\widehat{W}_0|\phi_i\rangle\right|^2 T^2}{4\hbar^2} \mathrm{F}\left(\frac{(\omega-|\omega_{fi}|)\,T}{2}\right)$$



- $\mathcal{P}_{i\mapsto f} \neq 0$ si $\left|\frac{(\omega-|\omega_{fi}|)\,T}{2}\right| \lesssim \pi \Leftrightarrow \left|\hbar\omega - |E_f - E_i|\right| \lesssim \frac{2\pi\hbar}{T}$

Résultat de maths:

$$\mathrm{Lim}_{\alpha\mapsto+\infty}\ \alpha\, F(x\,\alpha) = \pi\,\delta(x)$$

$$\Rightarrow F\left(\frac{\hbar\omega-|E_f-E_i|}{2\,\hbar}\,T\right) \simeq \frac{2\pi\hbar}{T}\,\delta(\hbar\omega - |E_f - E_i|) \text{ pour } T \text{ « grand »}$$

- Limite aux temps « longs » $T \to +\infty$

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f} \simeq \frac{\pi\left|\langle\phi_f|\widehat{W}_0|\phi_i\rangle\right|^2}{2\hbar}\,T\,\delta(\hbar\omega - |E_f - E_i|)$$

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f} \neq 0 \Leftrightarrow E_f = E_i \pm \hbar\omega$$

- Règle d'Or de Fermi généralisée (hypothèses analogues au premier cas):

On note $w(E_f) = \left|\langle E_f|\widehat{W}_0|\phi_i\rangle\right|^2$ et $\rho(E_f)$ la densité d'états alors

$$\mathcal{P}_{i\mapsto\{f|E_f\gtrless E_i\}} \simeq \Gamma_i^{\pm}\,T \text{ avec } \Gamma_i^{\pm} = \frac{\pi}{2\hbar}\,w(E_f^{\pm})\rho(E_f^{\pm}) \text{ et } E_f^{\pm} = E_i \pm \hbar\omega$$

- Remarques:
  - Pour $E_i + \hbar\omega = E_f > E_i$, $\mathcal{P}_{i\mapsto\{f|E_f>E_i\}}$ décrit la probabilité d'excitation à un niveau d'énergie plus grand. Ceci n'est possible que si $\rho(E_f = E_i + \hbar\omega) \neq 0$, i.e. il existe bien des états tels que $E_f = E_i + \hbar\omega$.
  - Si $E_i - \hbar\omega = E_f < E_i$, $\mathcal{P}_{i\mapsto\{f|E_f<E_i\}}$ décrit la probabilité de relaxation vers un niveau d'énergie plus faible. Ceci n'est possible que si $\rho(E_f = E_i - \hbar\omega) \neq 0$, i.e. il existe bien des états tels que $E_f = E_i - \hbar\omega$.

Application: Absorption et Emission stimulée

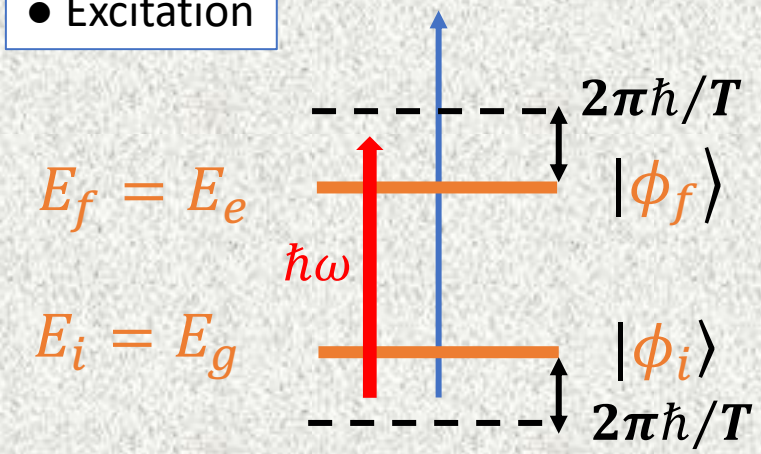
$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{0},t) = \mathcal{E}_0 \cos\omega t \ \vec{e} \implies \widehat{W}(t) = \widehat{W}_0 \mathcal{E}_0 \cos\omega t \ \text{ avec } \widehat{W}_0 = -\vec{\widehat{D}}.\vec{e}$$

Hamiltonien de l'atome: $\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0 + \widehat{W}(t)$
=> Application Exemple Harmonique

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f}(T) \simeq \frac{\left|\langle\phi_f|\widehat{W}_0|\phi_i\rangle\right|^2 \mathcal{E}_0^2 T^2}{4\hbar^2} \mathrm{F}\left(\frac{(\omega - |\omega_{fi}|)T}{2}\right)$$

Energie

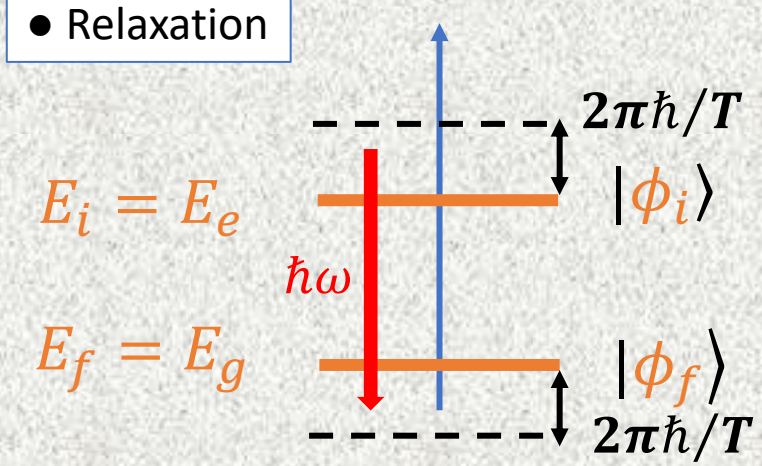
- Excitation



OU

Energie

- Relaxation



- **Absorption** par l'atome d'un photon d'énergie $\Delta E \simeq E_f - E_i$

- **Emission** par l'atome d'un photon d'une énergie $\Delta E \simeq E_i - E_f$

Emission « stimulée »

- Limite aux temps longs

$$\mathcal{P}_{i\mapsto f} \simeq \frac{\pi\left|\langle\phi_f|\widehat{W}_0|\phi_i\rangle\right|^2}{2\hbar} \mathcal{E}_0^2 \, T \, \delta\left(\hbar\omega - |E_f - E_i|\right)$$

Cours1: Résumé

FIN COURS 1 Résumé