Théorie quantique de la dispersion et formule de Kramers-Heisenberg dans le formalisme de l'opérateur statistique

Burhan Unal, Theo Kahan

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 17, DÉCEMBRE 1956, PAGE 1010.

THÉORIE QUANTIQUE DE LA DISPERSION ET FORMULE DE KRAMERS-HEISENBERG DANS LE FORMALISME DE L'OPÉRATEUR STATISTIQUE

Par Burhan UNAL et Theo KAHAN,
Institut Henri-Poincaré, (Sorbonne) et C. N. R. S.

Sommaire. — Les auteurs appliquent le formalisme de l'opérateur (matrice) statistique à la théorie quantique de la dispersion dans un système atomique et moléculaire.

Nous nous proposons de reprendre dans ce travail la théorie quantique de la dispersion et l'établissement de la formule de Kramers-Heisenberg à l'aide de la matrice statistique.

Soit donc un ensemble de systèmes atomique (ou moléculaire) formé d'atomes (ou de molécules) soumis à un champ de rayonnement électromagnétique. La perturbation sera donc due à ce champ électromagnétique $\overrightarrow{\mathcal{E}}(t) = Re\left(\overrightarrow{\mathcal{E}}\, e^{-i\omega t}\right)$. L'hamiltonien du système perturbé s'écrira alors :

$$H(t) = H^0 + V \cos \omega t = H^0 - \vec{p}\,.\,\vec{\mathcal{E}} \cos \omega t$$

où $\vec{p}$ est le moment dipolaire du système envisagé. Nous nous proposons de calculer la valeur moyenne de ce moment $\overset{\Rightarrow}{p}$ pour le système, soit :

$$\overset{\Rightarrow}{p(t)} = \sum_{m,n} \vec{p}_{nm}\,.\,\rho_{(t)}^{mn} = \text{Trace}\left[\vec{p}\,.\,\rho(t)\right]$$

$\rho(t)$ est la matrice de densité pour l'ensemble des systèmes. $\rho(t)$ traduit les deux aspects de la statistique, l'un caractérisant la distribution des systèmes dans l'ensemble que nous admettrons ici sous la forme d'une distribution de Boltzmann, et l'autre exprimant les moyennes quantiques relatives au système individuel. On aura par conséquent en présence de la perturbation :

$$\rho(t) = C \exp\left(-H(t)/kT\right), \text{ avec } 1/C = \Sigma\, e^{-H(t)/kT},$$

et avant la perturbation :

$$\rho^0(t) = B \exp\left(-H^0/kT\right) \text{ avec } 1/B = \Sigma \exp\left(-H^0/kT\right).$$

B et C sont des facteurs de normalisation puisqu'on doit avoir :

$$\text{Trace}\,\rho(t) = 1.$$

Tout revient donc à calculer la matrice statistique $\rho(t)$. $\rho(t)$ vérifie l'équation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}(H\rho - \rho H),$$

ou en remplaçant H par sa valeur :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}(H^0\rho - \rho H^0) - \frac{i}{\hbar}(V\rho - \rho V) \cos \omega t.$$

Choisissons une représentation qui diagonalise l'hamiltonien non perturbé H^0, l'élément de matrice $\rho_{mn}(t)$ vérifiera alors l'équation :

$$\frac{\partial \rho_{mn}(t)}{t} = -\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)\, \rho_{mn}(t) - \frac{i}{\hbar}\sum_k \left(V_{mk}\, \rho_{kn}(t) - \rho_{mk}(t)\, V_{kn}\right) \cos \omega t$$

Avec $\omega_{mn} = \dfrac{E_m^0 - E_n^0}{\hbar}$ et $V_{mn} = -\left(\vec{p}_{mn}\, \vec{F}\right)$, $\vec{p}_{mn}$ étant l'élément de matrice de $\vec{p}$ dans la représentation (non-perturbée) choisie et les E_m^0 étant les valeurs propres de H^0, il vient

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{mn}\right) \rho_{mn} = -\frac{i}{\hbar}\sum_k \left(V_{mk}\, \rho_{kn} - \rho_{mk}\, V_{kn}\right) \cos \omega t.$$

Calculons $\rho_{mn}(t)$ par la méthode des perturbations : $H(t) = H^0(t) - \mathcal{E} p^{\mathcal{E}} \cos \omega t$, puisque $\vec{p}\, \vec{\mathcal{E}} = p^{\mathcal{E}} \left|\vec{\mathcal{E}}\right|$ où $p^{\mathcal{E}}$ est la composante suivant $\mathcal{E}$ du moment dipolaire $\vec{p}$.

Dans la représentation choisie $H^0(t)$ est diagonalisée, et l'intensité $\mathcal{E}$ du champ extérieur $\vec{\mathcal{E}}$ est considéré comme le paramètre de perturbation λ.

On a :

$$\rho(t) = C \exp\left(-\frac{H(t)}{kT}\right), \text{ où } C \text{ est une constante :}$$

$$1/C = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \text{ avec}$$

$$E_n = E_n^0 - F p_{nn} \cos \omega t, \text{ en première approximation.}$$

Si l'on suppose que le milieu est dépourvu de moment électrique permanent, alors un simple calcul donne [1] :

$$1/C = 1/C^0 = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right).$$

Le calcul de $\rho_{mn}(t)$ se trouve ainsi ramené au calcul de l'élément mn de l'opérateur

$$\exp\left(-\frac{H(t)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{H^0(t)}{kT} + \frac{\mathcal{E} p^{\mathcal{E}}}{kT} \cos \omega t\right).$$

Posons

$$A = -\frac{H^0(t)}{kT}, \qquad B = \frac{p^{\mathcal{E}} \cos \omega t}{kT}, \qquad \lambda = \mathcal{E}.$$

L'on aura donc :

$$\rho(t) = 1/C^0 \exp (A + \lambda B) \text{ où } (A, B) \neq 0.$$

Écrivons la relation bien connue en théorie des groupes :

$$e^{A+\lambda B} = e^A + \lambda B\, e^A + \frac{1}{2\,!}[A, \lambda B]\, e^A + \frac{1}{3\,!}[A, [A, \lambda B]]\, e^A + \ldots$$

où les termes en λ^2 et d'ordre supérieur sont négligés d'après l'hypothèse faite sur l'intensité faible du champ extérieur.

Dans la représentation choisie, $H^0(t)$, donc A et e^A seront diagonaux, soit

$$A_{mn} = A_m\, \delta_{mn}, \quad < e^A >_{mn} = e^{A_m}\, \delta_{mn}.$$

Il s'ensuit :

$$< e^{A+\lambda B} >_{mn} = \; < e^A >_{mn} + \lambda < B\, e^A >_{mn} + \frac{1}{2\,!} < [A, \lambda B]\, e^A >_{mn} + \frac{1}{3\,!} < [A, [A, \lambda B]]\, e^A >_{mn} + \ldots$$

où :

$$< e^A >_{mn} = e^{A_m}\, \delta_{mn},$$

$$< B e^A >_{mn} = \sum_i B_{mi}\, e^{A_n}\, \delta_{in} = B_{mn}\, e^{A_n}$$

$$< [A, \lambda B\, e^A >_{mn} = \sum_j < [A, \lambda B] >_{mj}\, e^{A_n}\, \delta_{jn},$$
$$= \; < [A, \lambda B] >_{mn}\, e^A = (A_m - A_n)\, \lambda B_{mn}\, e^{A_n},$$

puisque :

$$< [A, \lambda B] >_{mn} = \lambda \sum_i (A_{mi} B_{in} - B_{mi} A_{in}) = (A_m - A_n)\, \lambda B_{mn},$$

$$< [A, [A, \lambda B]]\, e^A >_{mn} = \sum_k [A, [A, \lambda B]]_{mk}\, e^{A_n}\, \delta_{kn}$$
$$= [A, [A, \lambda B]]_{mn}\, e^{A_n} = (A_m - A_n)^2\, \lambda B_{mn}\, e^A,$$

puisque :

$$[A, [A, \lambda B]]_{mn} = \sum_l (A_{ml}\, [A, \lambda B]_{ln} - [A, \lambda B]_{ml}\, A_{ln})$$
$$= (A_m - A_n)\, [A, \lambda B]_{mn}$$
$$= (A_m - A_n)^2\, \lambda B_{mn}.$$

On aura de même :

$$< \underbrace{[A, \ldots\ldots, A}_{k}[A, \lambda B]]\, e^A >_{mn} = (A_m - A_n)^k\, \lambda B_{mn},$$

où k représente l'ordre de commutation avec A.

Montrons que c'est vrai pour $k + 1$:

$$< \underbrace{[A, \ldots\ldots, A}_{k+1}[A, \lambda B]]\, e^A >_{mn}$$
$$= \sum_l [A, \ldots\ldots, A[A, \lambda B]]_{ml}\, e^{A_n}\, \delta_{ln}$$
$$= (A_m - A_n)\, \underbrace{[A, \ldots\ldots, A}_{k}[A, \lambda B]]\, e^{A_n}$$
$$= (A_m - A_n)^{k+1}\, \lambda B_{mn}\, e^{A_n},$$

puisque

$$\underbrace{[A, \ldots\ldots, A}_{k+1}, [A, \lambda B]]_{mn} = (A_m - A_n)$$
$$\underbrace{[A, \ldots\ldots, A}_{k}, [A, \lambda B]] = (A_m - A_n)^{k+1}\, \lambda B_{mn}.$$

$< e^{A+\lambda B} >_{mn}$ devient :

$$< e^{A+\lambda B} >_{mn} = e^{A_m}\, \delta_{mn} + \lambda B_{mn}\, e^{A_n} + \frac{1}{2\,!}(A_m - A_n)\, \lambda B_{mn}\, e^{A_n} + \frac{1}{3\,!}(A_m - A_n)^2\, \lambda B_{mn}\, e^{A_n} + \ldots + \frac{1}{k\,!}(A_m - A_n)^{k-1}\, \lambda B_{mn}\, e^{A_n} + \ldots$$

$$= e^{A_m}\, \delta_{mn} + \frac{\lambda\, B_{mn}\, e^{A_n}}{A_m - A_n}\left[(A_m - A_n) + \frac{1}{2\,!}(A_m - A_n)^2 + \ldots + \frac{1}{k\,!}(A_m - A_n)^k + \ldots\right]$$

$$= e^{A_m}\, \delta_{mn} + \frac{\lambda B_{mn}\, e^{A_n}}{A_m - A_n}\left[e^{(A_m - A_n)} - 1\right]$$

$$\boxed{= e^{A_m}\, \delta_{mn} + \frac{e^{A_m} - e^{A_n}}{A_m - A_n}\, \lambda B_{mn}.}$$

Il s'ensuit que :

$$\rho_{mn}(t) = C^0\left[e^{-\frac{E_m}{kT}}\, \delta_{mn} - \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}} - e^{-\frac{E_n}{kT}}}{E_m - E_n}\, \mathscr{E}.\, p^{\mathscr{E}}_{mn} \cos \omega t\right]$$

$$= C^0\left[e^{-\frac{E_m}{kT}}\, \delta_{mn} + \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}} - e^{-\frac{E_n}{kT}}}{E_m - E_n}\, V_{mn} \cos \omega t\right]$$

où : $\quad 1/C^0 = \sum_n e^{-E^0_n/kT}.$

On voit que ρ_{mn} traduit bien les deux aspects signalés plus haut, par $\rho^0_n - \rho^0_m$ d'une part et V_{mn} d'autre part.

Par conséquent : $\overline{\overline{\vec{p}}} = \sum_{m,n} \vec{p}_{rm} \cdot \rho_{mn}$. Pour la composante suivant l'axe des x, par exemple, on aura :

$$\overline{\overline{p^x}} = \sum_{m,n} p^x_{nm}\, (\vec{p}_{mn}\, \vec{F})\, e^{-i\omega t}\, \frac{\rho^0_n - \rho^0_m}{2\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \sum_{m,n} p^x_{mn}\, (\vec{p}_{mn}\, \vec{F})\, e^{i\omega t}\, \frac{\rho^0_n - \rho^0_m}{2\hbar(\omega_{mn} - \omega)}.$$

Changeons les indices m et n dans le second terme du second membre, après avoir remplacé $\vec{p}_{mn} \cdot \vec{\mathscr{E}}$ par $p^{\mathscr{E}}_{mn} \cdot |\vec{\mathscr{E}}| = p^{\mathscr{E}}_{mn} . \mathscr{E}$ de la composante suivant $\vec{\mathscr{E}}$ du moment dipolaire. Il vient donc,

$$\overline{\overline{p^x}} = \sum_{m,n} p^x_{nm}\, p^{\mathscr{E}}_{mn}\, \mathscr{E}\, e^{-i\omega t}\, \frac{\rho^0_n - \rho^0_m}{2\hbar(\omega_{mn} - \omega)} + \sum_{m,n} p^x_{mn}\, p^{\mathscr{E}}_{nm}\, \mathscr{E}\, e^{i\omega t}\, \frac{\rho^0_n - \rho^0_m}{2\hbar(\omega_{mn} - \omega)}.$$

L'opérateur $\vec{p}$ étant hermitique, l'on a :

$$p^x_{mn} = (p^x_{nm})^* \text{ et } p^{\mathscr{E}}_{nm} = (p^{\mathscr{E}}_{mn})^*.$$

Par conséquent :

$$\overline{\overline{p^x}} = \mathcal{R}e\left\{\mathcal{E}\,e^{-i\omega t}\sum_{m,n}\frac{p^x_{nm}\,p^{\mathcal{E}}_{mn}}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)}(\rho^0_n-\rho^0_m)\right\},$$

expression qui traduit l'émission secondaire issue dans la direction des x, en fonction des coefficients de l'émission spontanée p^x_{mn} et $p^{\mathcal{E}}_{mn}$. On y voit apparaître des termes négatifs ω_{mn} lorsque $m < n$, dont l'existence a été signalée pour la première fois par Kramers.

$\overline{\overline{p^{\mathcal{E}}}}$ permet de définir la susceptibilité χ :

$$\chi = \frac{\overline{\overline{p^{\mathcal{E}}}}}{\mathcal{E}\cos\omega t} = \sum_{m,n}\frac{\left|p^{\mathcal{E}}_{nm}\right|^2}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)}(\rho^0_n-\rho^0_m)$$

$$= \left\{\sum_{m,n}\frac{\left|p^{\mathcal{E}}_{nm}\right|^2}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)}\rho^0_n - \sum_{m,n}\frac{\left|p^{\mathcal{E}}_{nm}\right|^2}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)}\rho^0_m\right\}.$$

Avec le procédé habituel de changement des indices m et n dans le dernier terme, l'on obtient la susceptibilité pour un système atomique ou moléculaire :

$$\chi = 2\sum_{m,n}\frac{\omega_{mn}\left|p^{\mathcal{E}}_{nm}\right|^2}{\hbar(\omega^2_{mn}-\omega^2)}\rho^0_n,$$

avec

$$\rho^0_n = B\exp(-E^0_n/kT)$$

$$1/B = \sum_m \exp(-E^0_m/kT).$$

Or, pour un ensemble de N systèmes, par exemple N atomes par cm^3, il faut normaliser ρ à N, c'est-à-dire qu'il faut prendre :

$$B = \frac{N}{\sum_m \exp(-E^0_m/kT)}.$$

Cela revient à prendre la valeur moyenne par cm^3, d'où :

$$\chi = \frac{N\overline{\overline{P^{\mathcal{E}}}}}{\vec{\mathcal{E}}(t)} = \frac{n^2-1}{4\pi} = 2B\sum_{m,n}\frac{\omega_{mm}\left|p^{\mathcal{E}}_{nm}\right|^2}{h(\omega^2_{mn}-\omega^2)}e^{-E_n^0/kT}.$$

C'est précisément la formule de la dispersion de Kramers-Heisenberg.

Manuscrit reçu le 5 mai 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] VAN VLECK, *Theory of electric and magnetic susceptibilities*, p. 182.