

APPLICATION DES FONCTIONS DE GREEN A L'ETUDE DU SPECTRE DU HAMILTONIEN

Nous avons, dans les chapitre précédents, développé le formalisme de Feynman. Ceci nous a amené tout naturellement à l'étude de la fonction de Green de l'équation de Schrödinger et à celle de sa transformée de Fourier, le propagateur.

Nous avons ainsi fait connaissance avec certains objets mathématiques, d'une utilisation très courante en physique théorique moderne et qui se révèlent très importants pour l'étude d'un grand nombre de problèmes.

Nous allons, dans cette partie du cours, passer en revue un certain nombre de ces problèmes afin de nous familiariser un peu plus avec ces objets mathématiques; ces problèmes permettent par ailleurs d'introduire des notions très importantes qui nous serviront constamment par la suite.

Le thème général de notre étude sera la recherche des valeurs propres et des états propres d'un hamiltonien \mathcal{H} constitué d'une partie \mathcal{H}_0 , dont le spectre est supposé connu, et d'une perturbation V . Cela pourra être le cas d'un système libre placé dans un potentiel extérieur ou de deux systèmes couplés par une interaction. Nous nous attacherons, en outre, à donner une image physique des états propres de \mathcal{H} en étudiant comment ils peuvent s'obtenir, dans une approche temporelle, à partir de ceux de \mathcal{H}_0 .

Le spectre de \mathcal{H} présentera en général deux parties : un spectre continu et un spectre discret. Cette division sera respectée dans le plan de cette étude qui sera le suivant :

.../...

1°) Etude des états stationnaires de collisions (états propres du spectre continu) :

Nous étudierons tout d'abord, de façon mathématique, les états propres du spectre continu (non normés) satisfaisant à certaines conditions aux limites. Ceci nous conduira à l'équation intégrale de la diffusion, ou équation de Lippmann-Schwinger.

Nous donnerons ensuite une image physique et temporelle de ces états, ce qui nous conduira à la matrice S et à la théorie des collisions. Nous terminerons par quelques méthodes d'approximation.

2°) Etude des états liés (états propres du spectre discret) :

Nous verrons l'utilité de la résolvante pour l'étude des états liés du hamiltonien \mathcal{H} , ce qui nous donnera une nouvelle théorie des perturbations stationnaires.

3°) Etude des états instables :

Nous aborderons enfin le problème des états instables qui, dans une certaine mesure, est intermédiaire entre celui des états liés et celui des états de collision. Nous donnerons, à partir de la résolvante une théorie de la durée de vie.

.../...

I - ETATS STATIONNAIRES DE COLLISION

=====

A. Introduction.

1°) Description du système

- Le système que nous étudierons sera celui d'une particule dans un potentiel $V(\vec{r})$. Son hamiltonien s'écrira donc

$$H = T + V(\vec{r})$$

T représente le hamiltonien d'énergie cinétique égal à $P^2/2m$; $V(\vec{r})$ un potentiel décroissant avec la distance plus vite que $\frac{1}{|\vec{r}|}$, non nécessairement central.

- Nous pouvons ramener au problème précédent, celui de deux particules A et B en interaction. Le hamiltonien s'écrit alors

$$H = \frac{P_A^2}{2m_A} + \frac{P_B^2}{2m_B} + V(A, B)$$

Le système présente l'invariance de translation et l'impulsion totale du mouvement est donc constante.

Nous pouvons séparer le mouvement du centre de masse, rectiligne et uniforme, du mouvement relatif dont le hamiltonien s'écrit

$$H = T + V$$

avec $T = \frac{P^2}{2m}$

en posant :

$$\left\{ \begin{array}{l} m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{masse réduite}) \\ \vec{P} = \frac{m_B \vec{P}_A - m_A \vec{P}_B}{m_A + m_B} \\ \vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B \end{array} \right.$$

.../...

Les particules A et B peuvent de plus être douées de degrés de liberté interne (spin).

- On pourrait envisager le cas plus complexe où A et B sont eux-mêmes des états liés de plusieurs particules, par exemple des atomes. Le hamiltonien relatif s'écrirait alors

$$H = T_{A,B} + h_A + h_B + V_{AB}$$

où T_{AB} représente l'énergie cinétique relative, h_A et h_B les énergies internes des atomes A et B, V_{AB} l'interaction.

Un tel cas pourrait conduire à des collisions inélastiques (où les atomes A et B voient leur énergie interne modifiée) ou à des collisions de réarrangement (où la composition de A et B peut être elle-même modifiée).

Nous n'étudierons pas ces cas plus complexes pour ne pas alourdir trop l'exposé. En fait, les méthodes que nous allons étudier s'appliquent parfaitement à ces problèmes.

Nous ne soulèverons pas non plus au début les difficultés liées à l'indiscernabilité des particules et nous considérerons les collisions entre deux particules différentes.

2°) Le spectre de T et de H

a) Spectre de T :

C'est un spectre continu de 0 à l'infini que l'on peut écrire

$$E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} . \text{ A chaque valeur de } E_i \text{ sont associés les états propres}$$

$|\phi_{\vec{k}_i}\rangle$ (avec $|\vec{k}_i| = k_i$) qui dans la représentation \vec{r} s'écrivent

$$\langle \vec{r} | \phi_{\vec{k}_i} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (*)$$

.../...

(*) Nous omettrons parfois dans la suite le facteur de normalisation $\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2}$.

Le système $|\phi_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle$, lorsqu'on a spécifié éventuellement les états de spin des deux particules μ_A et μ_B , constitue un système complet de fonctions propres. (De façon rigoureuse, il faudrait écrire $|\vec{k}_i, \mu_A, \mu_B\rangle$. Pour simplifier, nous écrirons les états propres $|\phi_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle$ ou même $|\phi_i^{\pm}\rangle$, tant qu'il n'y aura pas d'ambiguïté.).

Nous ne soulèverons pas ici les difficultés liées au spectre continu (les fonctions d'onde représentant $|\phi_i^{\pm}\rangle$ ne sont pas de carré sommable et seuls les paquets d'onde ont un sens physique).

b) Spectre de H :

Nous allons voir qu'à chaque état propre $|\phi_i^{\pm}\rangle$ de T, de valeur propre $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$, on peut associer au moins deux états propres $|\psi_i^{\pm}\rangle$ du hamiltonien H, de même valeur propre E_i .

Le spectre de H comprend donc au moins une partie continue qui va de zéro à l'infini.

On sait d'autre part que si V est attractif, il y a en plus un spectre discret de valeurs négatives, les états correspondants étant les états liés : le spectre de H présente donc en général l'aspect suivant :



Notons que les $|\psi_i^{\pm}\rangle$, qui constituent ce qu'on appellera les "états stationnaires de collision", ne forment donc certainement pas en général un système complet, car ils ne représentent pas la partie discrète du spectre.

.../...

3°) Plan suivi

- Nous allons tout d'abord, de façon purement mathématique, rechercher les états propres de H ayant un comportement asymptotique donné, que nous appellerons $|\psi_i^+\rangle$ et $|\psi_i^-\rangle$ (états stationnaires de collision). Pour cela, nous utiliserons les fonctions de Green. Nous serons conduits à l'équation intégrale de la diffusion (§ B).

- Nous verrons ensuite à quoi correspondent physiquement les états mathématiques ainsi introduits. Nous verrons notamment que si on établit adiabatement la perturbation V et si on appelle U l'opérateur d'évolution correspondant à cet établissement adiabatique, alors

$$|\psi_i^+\rangle = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} U(0, t_0) |\phi_i\rangle$$

$$|\psi_i^-\rangle = \lim_{t_0 \rightarrow +\infty} U(0, t_0) |\phi_i\rangle$$

ce qui justifiera les définitions d'onde entrante et d'onde sortante données à $|\psi_i^+\rangle$ et à $|\psi_i^-\rangle$.

- Nous serons alors amenés à étudier la quantité $S = \lim_{\substack{t_2 \rightarrow -\infty \\ t_1 \rightarrow +\infty}} U(t_1, t_2)$

(matrice S).

- Nous verrons enfin l'utilité des états stationnaires de collision pour le calcul des sections efficaces de collision.

B. Approche mathématique.

1°) Problème mathématique

Les états propres du spectre continu de \mathcal{H} sont donnés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

.../...

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (E > 0)$$

$$\text{Posons } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} U(r)$$

(1) devient alors

$$(2) \quad | -\Delta + U(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) = k^2 \psi(\vec{r})$$

Nous cherchons les solutions de (2) $\psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r})$ qui lorsque $|\vec{r}|$ tend vers l'infini ont pour forme asymptotique

$$A_{\pm}(\vec{r}) = e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f_{\pm}(\vec{k}_i, \theta, \phi) \frac{e^{\pm i k_i r}}{r}$$

(avec $k_i = |\vec{k}_i|$; $r = |\vec{r}|$).

ce qui signifie que l'on a, lorsque $|\vec{r}|$ tend vers l'infini :

$$(3) \quad \psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}) - A_{\pm}(\vec{r}) = o\left(\frac{1}{r}\right)$$

Nous appellerons ces solutions ondes stationnaires de collisions entrantes et sortantes.

Le fait qu'il existe des solutions asymptotiques de cette forme pour un potentiel $U(\vec{r})$ quelconque n'est pas évident. Nous pouvons ici établir une condition nécessaire de son existence : il faut que $U(\vec{r})$ décroisse plus vite que $1/r$.

En effet, aussi bien $e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ que $\frac{e^{i k_i r}}{r}$ sont solutions de l'équation "non perturbée" $(\Delta + k_i^2) f = 0$.

.../...

Il en résulte que

$$\begin{aligned} [\Delta + k_i^2 - U(\vec{r})] [A_i(\vec{r}) - \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})] &= [\Delta + k_i^2 - U(r)] A_i(\vec{r}) \\ &= -U(\vec{r}) A_i(\vec{r}) + \frac{e^{+i k_i r}}{r} \Delta f_i(\vec{k}_i, \theta, \phi) \end{aligned}$$

Or $\Delta f_i(\vec{k}_i, \theta, \phi)$ décroît en $1/r^2$ lorsque $r \rightarrow \infty$, quel que soit $f_i(\vec{k}_i, \theta, \phi)$ (d'après la forme du laplacien en coordonnées sphériques). On en déduit donc (à moins que $U(\vec{r})$ décroisse plus vite que $1/r^3$) que la partie principale de $[\Delta + k_i^2 - U(\vec{r})] [A_i(\vec{r}) - \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})]$ est $-U(\vec{r}) e^{i \vec{k}_i \vec{r}}$.

Or, d'après la définition (3), la partie principale de $A_i(\vec{r}) - \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})$ est en $1/r^\alpha$ avec $\alpha > 1$. La partie principale de $[\Delta + k_i^2 - U(\vec{r})] [A_i(\vec{r}) - \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})]$ doit donc également être en $1/r^\alpha$ (à cause du terme en k_i^2 , les termes en Δ et $U(\vec{r})$ conduisant à des ordres supérieurs).

Il est donc nécessaire que $U(\vec{r})$ décroisse en $1/r^\alpha$ avec $\alpha > 1$. Nous imposerons cette condition à $U(\vec{r})$ dans la suite de cette étude. (*)

Nous montrons par le même raisonnement que $\psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})$, s'il existe, est solution de (2) avec $k = k_i$ et représente donc un état propre H d'énergie $(\hbar^2 k_i^2)/2m$.

2°) Fonction de Green de $\Delta + k_i^2$

Pour déterminer, si elles existent, les fonctions $\psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})$, solutions de (2), admettant $A_i(\vec{r})$ pour forme asymptotique, la méthode de choix est celle des fonctions de Green.

.../...

(*) Nous excluons donc le cas du potentiel coulombien en $1/r$. On sait dans ce cas traiter le problème rigoureusement (cf. Messiah, "Mécanique Quantique, t. I, page 357).

Il suffit en effet d'écrire l'équation (2) formellement sous la forme inhomogène :

$$(4) \quad (\Delta + k_i^2) \psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

et de considérer $U(\vec{r}) \psi(\vec{r})$ comme une "source".

Nous sommes donc amenés à chercher la fonction de Green $G_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$ de l'opérateur $\Delta + k_i^2$ vérifiant les "bonnes conditions" aux limites pour $r \rightarrow \infty$.

L'équation vérifiée par $G_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}')$ est

$$(5) \quad (\Delta + k_i^2) G_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Nous ne précisons pas à ce niveau la forme des conditions aux limites sur G . Nous nous contenterons de choisir a priori parmi les solutions deux fonctions G_+ et G_- et nous vérifierons qu'elles conduisent bien, par résolution de (4), aux fonctions $\psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r})$.

Pour résoudre (5), nous allons, selon une méthode qui nous est maintenant habituelle, utiliser la transformée de Fourier :

Posons

$$(6) \quad G_{\vec{k}_i}(\vec{r} - \vec{r}') = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int G_{\vec{k}_i}(\vec{\chi}) e^{i\vec{\chi}(\vec{r} - \vec{r}')} d^3 \chi$$

La transformée de Fourier de (3) conduit à :

$$(7) \quad (-\chi^2 + k_i^2) G_{\vec{k}_i}(\vec{\chi}) = 1$$

L'équation (7) est analogue à l'équation (27) de la page 70. Sa solution générale s'écrit (cf page 71) :

$$G_{\vec{k}_i}(\vec{\chi}) = -\frac{1}{2k_i} \left\{ \mathcal{P} \left[\frac{1}{\chi - k_i} \right] - \lambda \delta(\chi - k_i) - \mathcal{P} \left[\frac{1}{\chi + k_i} \right] + \lambda' \delta(\chi + k_i) \right\}$$

Envisageons a priori les solutions

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = -i\pi \\ \lambda' = +i\pi \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = +i\pi \\ \lambda' = -i\pi \end{array} \right.$$

.../...

Elles donnent

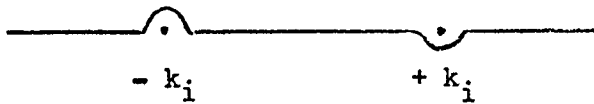
$$G_{k_i}^{\pm}(\vec{\chi}) = \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} -\frac{1}{2k_i} \left[\frac{1}{\chi - k_i \mp i\epsilon'} - \frac{1}{\chi + k_i \pm i\epsilon'} \right]$$

$$= \lim_{\epsilon' \rightarrow 0_+} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm 2ik_i\epsilon'}$$

Soit, en faisant le changement de variable $\epsilon = 2k_i\epsilon'$:

$$(8) \quad G_{k_i}^{\pm}(\vec{\chi}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm i\epsilon}$$

Ce sont les deux fonctions $G_{k_i}^{\pm}(\vec{\chi})$ que nous allons choisir a priori pour notre problème : elles correspondent aux contours d'intégration des figures a) et b).



(a) : $G_{k_i}^{++}(\chi)$



(b) : $G_{k_i}^{+-}(\chi)$

Nous constatons que G^{\pm} ne sont fonctions que de χ^2 et nous allons les écrire $G^{\pm}(\chi^2)$.

Pour obtenir $G_{k_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}')$, il suffit d'utiliser la formule (6) : en passant en coordonnées cylindriques avec $\vec{r} - \vec{r}'$ pour axe polaire et en posant $|\vec{r} - \vec{r}'| = \rho$, (6) devient

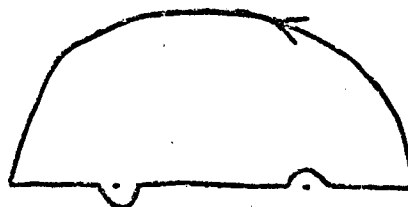
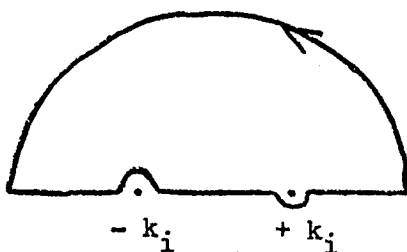
.../...

$$G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} 2\pi \chi^2 d\chi G^{\pm}(\chi^2) \int_0^{\pi} e^{i\chi\rho\cos\theta} \sin\theta d\theta$$

et après intégration sur θ :

$$\begin{aligned} G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{1}{i\rho} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} \chi d\chi (e^{i\chi\rho} - e^{-i\chi\rho}) G^{\pm}(\chi^2) \\ &= \frac{1}{i\rho} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi d\chi e^{i\chi\rho} G^{\pm}(\chi^2) \\ &= \frac{1}{i\rho} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi d\chi e^{i\chi\rho} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm i\epsilon} \end{aligned}$$

Pour calculer cette intégrale par la méthode des résidus, il faut fermer le contour d'intégration par un demi-grand cercle dans le plan des χ tel que $|e^{i\chi\rho}| = e^{-\mathcal{J}_m \chi\rho}$ tende vers zéro. Il faut donc fermer le contour dans le demi-plan supérieur



et on a $G_{\vec{k}_i}^{\pm}$

$$G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = 2i\pi \times \frac{1}{i\rho} \frac{1}{(2\pi)^2} \text{Résidu} \left[\frac{\chi e^{i\chi\rho}}{k_i^2 - \chi^2 \pm i\epsilon} \right]$$

Soit finalement

$$(9) \quad G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm i k_i |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

G^{\pm} sont donc les solutions à onde sortante (ou entrante).

.../...

3°) Equation intégrale de la diffusion

Reprenons maintenant l'équation (4) et traitons le second membre $U(\vec{r}) \psi(\vec{r})$ comme une source $\rho(\vec{r})$.

Nous savons que $G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}')$ permet de construire les solutions

$$(10) \quad \begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \int G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \\ &= \int G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \end{aligned}$$

L'équation (10) est une équation intégrale qui remplace l'équation (4) : $\psi(\vec{r})$ satisfaisant (10), satisfait nécessairement (4). Mais on peut ajouter à $\psi(\vec{r})$ une solution de l'équation "sans second membre" $(\Delta + k_i^2) \phi(\vec{r}) = 0$, par exemple $e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$.

L'équation intégrale (10) devient alors

$$(11) \quad \psi(\vec{r}) = e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

Il est facile de s'assurer que toute solution de l'équation intégrale (11) satisfait également à l'équation (4).

Nous admettrons sans discussion que si le potentiel $U(\vec{r})$, qui décroît plus vite que $1/r$ est suffisamment régulier, l'équation intégrale (11) admet une solution pour $G_{\vec{k}_i}^{+}(\vec{r} - \vec{r}')$ et une solution pour $G_{\vec{k}_i}^{-}(\vec{r} - \vec{r}')$. Nous montrons par la suite que ces solutions admettent $A_{\pm}(\vec{r})$ pour forme asymptotique. Nous avons donc ramené le problème que nous nous étions posé à la solution de l'équation intégrale :

$$(12) \quad \psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}) = e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

qui porte le nom d'équation intégrale de la diffusion.

.../...

Montrons en effet que les solutions $\psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})$ (dont nous admettons l'existence) ont le bon comportement asymptotique.

L'intégrale de (12) convergeant, il existe nécessairement une valeur de $|\vec{r}|$ telle que la contribution à l'intégrale des valeurs de \vec{r}' telles que $|\vec{r}'| > |\vec{r}|$ soit négligeable : en d'autres termes, on peut toujours prendre $|\vec{r}|$ suffisamment grand pour que $|\vec{r}'|$ soit très petit devant $|\vec{r}|$.

On peut alors développer $|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \cdot \vec{r}'$ ou encore,

en appelant \vec{n} le vecteur unitaire dans la direction θ, ϕ de \vec{r} :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \vec{n} \cdot \vec{r}'.$$

On développe alors :

$$G_{k_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') \sim -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm i k_i r}}{r} \times e^{\mp i k_i \vec{n} \cdot \vec{r}'}$$

et (12) conduit à :

$$(13) \quad \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r}) \sim e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i k_i r}}{r} \int e^{\mp i k_i \vec{n} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

L'intégrale au second membre n'est plus qu'une fonction de k_i et de \vec{n} , c'est-à-dire de θ et ϕ et on peut l'écrire :

$$(14) \quad f_{\pm}(k_i, \theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{\mp i k_i \vec{n} \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

et (13), compte tenu de (14), nous donne bien le comportement asymptotique cherché.

Les solutions de l'équation intégrale (12) sont donc bien les ondes stationnaires de diffusion cherchées et les fonctions de Green choisies a priori étaient bien celles qui correspondaient au problème étudié. De plus, la formule (14) nous donne le calcul explicite, connaissant

.../...

l'état stationnaire de collision, de la fonction $f(\vec{k}_i, \theta, \phi)$, qui comme nous le verrons joue un rôle essentiel dans le calcul des sections efficaces (*).

Il nous reste maintenant, comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents, à nous affranchir de la représentation r et à donner une forme intrinsèque à l'équation intégrale (12).

4°) Lien entre les fonctions de Green $G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}')$ et le propagateur de T

Rappelons que le propagateur avancé ou retardé de T s'écrit

(**)

$$G_{\pm}(E_i) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - T \pm i\epsilon}$$

La relation (6) peut s'écrire

$$(15) \quad G_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \frac{1}{k_i^2 - \chi^2 \pm i\epsilon} e^{-i\vec{\chi}\vec{r}'} d^3\vec{\chi}$$

Appelons $|\vec{\chi}\rangle$ les états propres de T de valeur propre $\frac{\hbar^2 \chi^2}{2m}$ représentant une onde plane de vecteur d'onde $\vec{\chi}$.

.../...

(*) Nous pouvons montrer que l'intégrale (14) est toujours convergente à l'infini si $U(\vec{r})$ décroît plus vite que $1/\vec{r}$. En effet nous pouvons majorer $\psi_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}')$ par un nombre M et $U(\vec{r}')$ par $1/r'^{\alpha}$ ($\alpha > 1$).

En intégrant d'abord sur les angles polaires de \vec{r}' par rapport à \vec{n} , il vient $|f| < \frac{M}{k_i} \int \frac{\sin k_i r'}{r'^{\alpha+1}} r'^2 dr'$ qui converge puisque $\alpha + 1 > 2$.

(**) La définition que nous donnons ici du propagateur diffère d'un terme en $i\hbar$ de celle du chapitre V de la première partie.

Nous avons les relations

$$\begin{cases} \langle \vec{r} | \vec{\chi} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} \\ \langle \vec{\chi} | \vec{r}' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-i\vec{\chi} \cdot \vec{r}'} \end{cases}$$

Compte tenu de ces relations et du fait que l'ensemble des $|\vec{\chi}\rangle$ est complet, (15) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} G_{k_i}^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}') &= \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int \langle \vec{r} | \vec{\chi} \rangle \langle \vec{\chi} | \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} | \vec{\chi}' \rangle \langle \vec{\chi}' | \vec{r}' \rangle d^3\vec{\chi} d^3\vec{\chi}' \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \langle \vec{r} | \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} | \vec{r}' \rangle \end{aligned}$$

Soit

$$(16) \quad G_{k_i}^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \vec{r} | \mathcal{G}_{\pm}(E_i) | \vec{r}' \rangle$$

Remarque :

Ce résultat peut être obtenu très simplement par ailleurs : l'équation (5) vérifiée par $G_{k_i}^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')$ est la transformée de Fourier par rapport au temps de l'équation vérifiée par la fonction de Green de la particule libre (équ. 13-a, p. 64) (à un coefficient en \hbar près). D'autre part les conditions aux limites adoptées sur les "transformées de Fourier totales" (par rapport au temps et à l'espace) sont les mêmes pour $G_{k_i}^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')$ et pour les fonctions de Green retardées et avancées de la particule libre (comparer les formules (20) p. 67 et (8) de ce chapitre qui sont identiques à des changements de variable évidents près : la "variable d'énergie" $\hbar\omega$ est remplacée par k_i^2 et la "variable d'impulsion" k par χ). On en déduit que $G_{k_i}^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')$ est la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction de Green retardée ou avancée de la particule libre (à un coefficient en \hbar près). Or nous savons (cf page 81) que la fonction de

.../...

Green de la particule libre est l'élément de matrice entre $\langle \vec{r} |$ et $| \vec{r}' \rangle$ de l'opérateur fonction de Green. $G_{k_i}^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}')$ est donc l'élément de matrice entre $\langle \vec{r} |$ et $| \vec{r}' \rangle$ de la transformée de Fourier (par rapport au temps évidemment) de l'opérateur fonction de Green, c'est-à-dire du propagateur avancé ou retardé (au coefficient $\hbar^2/2m$ près). C'est ce qu'exprime la formule (16) ci-dessus.

5°) Equation de Lippmann-Schwinger

Compte tenu de (16), l'équation intégrale de la diffusion (12) peut s'écrire en considérant $\psi_{k_i}^{\pm}(\vec{r})$ comme la fonction d'onde du vecteur

$| \psi_{k_i}^{\pm} \rangle$ dans la représentation $| \vec{r} \rangle$ et en notant que

$$\langle \vec{r}' | V | \vec{r}'' \rangle = \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') V(\vec{r}')$$

$$\langle \vec{r} | \psi_{k_i}^{\pm} \rangle = \langle \vec{r} | \phi_{k_i} \rangle + \int \langle \vec{r} | \mathcal{G}_{\pm}(E_i) | r' \rangle \langle r' | V | r'' \rangle \langle r'' | \psi_{k_i}^{\pm} \rangle d^3 r' d^3 r''$$

ce qui représente la projection sur $| \vec{r} \rangle$ de l'équation entre vecteurs d'états :

$$(17) \quad | \psi_i^{\pm} \rangle = | \phi_i \rangle + \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} V | \psi_i^{\pm} \rangle$$

(17) représente l'équation de Lippmann-Schwinger de la diffusion.

On peut lui associer l'équation conjuguée entre bras :

$$(18) \quad \langle \psi_i^{\pm} | = \langle \phi_i | + \langle \psi_i^{\pm} | V \frac{1}{E_i - T \mp i\epsilon}$$

dans laquelle il faut remarquer le changement de signe devant $i\epsilon$.

Nous pouvons donner à l'équation (17) une autre forme, non intégrale. Partons de la relation générale entre opérateurs :

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{B} (B - A) \frac{1}{A}$$

.../...

et posons $A = E_i - T \pm i\epsilon$

$B = E_i - H \pm i\epsilon$

Nous avons alors $B - A = -V$ et

$$\frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} - \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} = \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} (-V) \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon}$$

Soit

$$\frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} = \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} \left[1 - V \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} \right]$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} V &= \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} \left[V - V \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} V \right] \\ &= \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} V \left[1 - \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} V \right] \end{aligned}$$

d'où

$$(19) \quad \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} V | \psi_i^\pm \rangle = \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} V \left[| \psi_i^\pm \rangle - \frac{1}{E_i - T \pm i\epsilon} V | \psi_i^\pm \rangle \right]$$

Or le terme entre crochets dans le membre de droite n'est autre que $| \phi_i \rangle$ (d'après (17)).

(17) et (19) entraînent donc

$$(20) \quad | \psi_i^\pm \rangle = | \phi_i \rangle + \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} V | \phi_i \rangle$$

Remarque :

Nous avons donc remplacé l'équation intégrale (17) par l'équation (20), qui n'est plus intégrale. Cependant la difficulté est reportée sur le calcul des éléments de matrice $\langle r | \frac{1}{E_i - H \pm i\epsilon} | r' \rangle$ du propagateur

$\frac{1}{E - H \pm i\epsilon}$ du Hamiltonien H.

.../...

Nous savons d'ailleurs (grâce à la remarque du 4°) qui se transpose sans difficulté) que cet élément de matrice représente une des fonctions de Green solution de l'équation :

$$[\Delta + k^2 - U(r)] G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Nous pouvons obtenir, à partir de l'équation (17), un développement en série de l'état stationnaire de collision :

$$(21) |\psi_i^+\rangle = \left[1 + \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V + \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V + \dots \right] |\phi_i\rangle$$

Ce développement constitue le développement de Born de l'état stationnaire de collision. Il nous permettra d'obtenir le développement à différents ordres de la section efficace différentielle de diffusion.

6°) Propriétés mathématiques des états stationnaires de collision

- Etats propres de H

Nous savons déjà que les états stationnaires de collision $|\psi_i^+\rangle$ et $|\psi_i^-\rangle$ sont états propres de H avec la valeur propre $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$.

- Orthonormalisation

Calculons le produit scalaire $\langle \psi_j^+ | \psi_i^+ \rangle$.

En prenant pour $\langle \psi_j^+ |$ la forme (20) et pour $|\psi_i^+\rangle$ la forme

(17), il vient :

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^+ | \psi_i^+ \rangle &= \langle \phi_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \psi_i^+ \rangle \\ &\quad + \langle \phi_j | V \frac{1}{E_j - H - i\epsilon} | \psi_i^+ \rangle \\ &= \langle \phi_j | \phi_i \rangle + \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} \langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle \\ &\quad + \frac{1}{E_j - E_i - i\epsilon} \langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle \\ &= \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta(\vec{k}_j - \vec{k}_i). \end{aligned}$$

.../...

On montre une formule identique pour $\langle \psi_j^- | \psi_i^- \rangle$. On a donc :

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \langle \psi_j^+ | \psi_i^+ \rangle = \delta(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \\ \langle \psi_j^- | \psi_i^- \rangle = \delta(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \end{array} \right.$$

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \langle \psi_j^+ | \psi_i^+ \rangle = \delta(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \\ \langle \psi_j^- | \psi_i^- \rangle = \delta(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \end{array} \right.$$

L'ensemble des $|\psi_i^+\rangle$ et l'ensemble des $|\psi_i^-\rangle$, pris séparément forment donc deux ensembles orthonormés.

Nous admettrons que si on ajoute à chacun de ces ensembles les vecteurs propres $|\psi_\beta\rangle$ du spectre discret de H, on obtient un système orthonormé complet (il est évident que les $|\psi_\beta\rangle$ et les $|\psi_i^+\rangle$, correspondant à des valeurs propres différentes de H sont orthogonaux).

On a donc les relations

$$(24) \quad \left\{ \int |\psi_i^+\rangle \langle \psi_i^+| di + \sum_\beta |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| = 1 \right.$$

$$(25) \quad \left\{ \int |\psi_i^-\rangle \langle \psi_i^-| di + \sum_\beta |\psi_\beta\rangle \langle \psi_\beta| = 1 \right.$$

Calculons enfin le produit scalaire $\langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle$.

Nous avons :

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle &= \langle \phi_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \psi_i^+ \rangle \\ &\quad + \langle \phi_j | V \frac{1}{E_j - H + i\epsilon} | \psi_i^+ \rangle \\ &= \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_j) + \langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle \left\{ \frac{1}{E_i - E_j + i\epsilon} + \frac{1}{E_j - E_i + i\epsilon} \right\} \end{aligned}$$

- Matrice R. Matrice S.

Posons $\langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle = R_{ji}$ et considérons R_{ji} comme l'élément de matrice entre $\langle \phi_j |$ et $|\phi_i\rangle$ d'une matrice R, dite matrice de réaction

$$(26) \quad R_{ji} = \langle \phi_j | R | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | V | \phi_i^+ \rangle$$

.../...

On a donc :

$$\langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle = \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_j) + R_{ji} \frac{-2i\epsilon}{\epsilon^2 + (E_i - E_j)^2}$$

Or

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{2i\epsilon}{\epsilon^2 + (E_i - E_j)^2} = 2i\pi \delta(E_i - E_j)$$

Finalement :

$$(27) \quad \langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle = \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_j) - 2i\pi R_{ji} \delta(E_i - E_j)$$

Remarque :

Si $E_i \neq E_j$, $|\psi_j^- \rangle$ et $|\psi_i^+ \rangle$ sont vecteurs propres de H correspondant à des valeurs propres différentes. Il est donc normal que la relation (27) donne alors

$$\langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle = 0.$$

Par définition, nous appellerons élément de matrice entre $\langle \phi_j |$ et $|\phi_i \rangle$ de la matrice S de collision $\langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle$, et nous avons donc la relation :

$$(28) \quad S_{ji} = \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_j) - 2i\pi R_{ji} \delta(E_i - E_j)$$

.../...

C - Approche physique

Nous avons, dans le § B, trouvé des états propres de H ayant à l'infini un comportement asymptotique en onde plane + onde sortante ou entrante. Nous avons obtenu pour ces états une équation intégrale et un développement en série ainsi que certaines propriétés d'orthogonalité et de fermeture. Il nous reste maintenant à dégager la signification physique des états $|\psi_i^+\rangle$ et $|\psi_i^-\rangle$.

Nous allons montrer que $|\psi_j^+\rangle$ est l'état que l'on obtient à l'instant $t = 0$ en étant parti de l'état libre $|\phi_j\rangle$ à l'instant $t = -\infty$: le couplage V transforme l'état libre initial $|\phi_j\rangle$ en $|\psi_j^+\rangle$. De même nous allons montrer que $|\psi_j^-\rangle$ est l'état à l'instant $t = 0$, qui sous l'effet de V deviendra l'état $|\phi_j\rangle$ à l'instant $t = +\infty$ (d'ailleurs $|\psi_j^-\rangle$ et $|\psi_j^+\rangle$ se déduisent l'un de l'autre par renversement du temps, si l'on fait abstraction des spins).

Ces propriétés justifieront le nom d'état stationnaire sortant ou entrant donné à $|\psi_j^+\rangle$ et à $|\psi_j^-\rangle$.

Remarque importante :

$|\psi_j^\pm\rangle$ sont des états propres du hamiltonien H. Ils sont donc stationnaires et n'évoluent pas au cours du temps. En toute rigueur, les propriétés que nous venons d'énoncer sur les liens entre $|\psi_j^\pm\rangle$ et $|\phi_j\rangle$ sont donc inexactes : l'état $|\phi_j\rangle$ qui n'est pas un état propre de H ne pourra pas évoluer à l'instant $t = 0$ vers l'état $|\psi_j^+\rangle$ et de même l'état propre $|\psi_j^-\rangle$ ne pourra pas évoluer à l'instant $t = +\infty$ vers l'état $|\phi_j\rangle$. Cependant, nous allons voir que les propriétés que nous avons énoncées sont des propriétés limites, valables sous certaines conditions qu'il va falloir préciser. Nous allons en considérer trois :

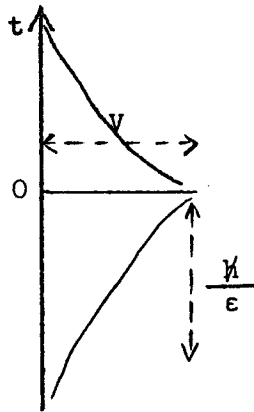
1°) Evolution du système sous l'effet d'un branchement, ou d'une coupure, adiabatique du couplage V.

2°) Evolution d'un état initial introduit progressivement.

.../...

3°) Evolution d'un paquet d'onde formé avec les états stationnaires de collision.

1°) Branchement (ou coupure) adiabatique de la perturbation



Supposons que la perturbation V stationnaire est remplacée par une perturbation dépendant du temps

$$V e^{-\frac{\epsilon}{\hbar} |t|} \quad (\text{avec } \epsilon \text{ très petit}).$$

Cela revient à considérer que la perturbation V a été branchée sur un intervalle de temps de l'ordre de \hbar/ϵ dans le passé et qu'elle est coupée dans le futur avec la même constante de temps (cf figure). Lorsque $\epsilon \rightarrow 0$, le branchement ou la coupure deviennent de plus en plus longs et la perturbation est pratiquement égale à V sur un très grand intervalle de temps autour de $t = 0$: nous avons un branchement (ou une coupure) adiabatique de la perturbation.

Envisageons maintenant un instant t très lointain dans le passé et antérieur à l'établissement de la perturbation (c'est-à-dire tel $|t| \gg \frac{\hbar}{\epsilon}$). Considérons qu'à cet instant, l'état initial est constitué par une onde^e libre de vecteur d'onde \vec{k}_i :

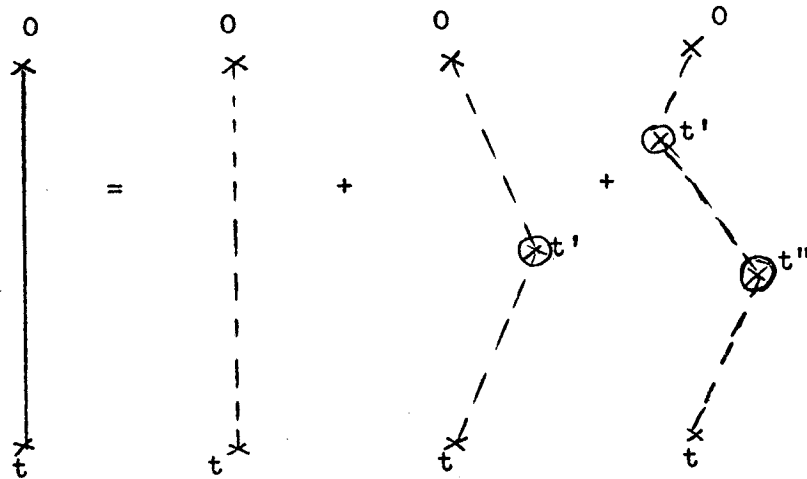
$$|\psi_i(t)\rangle = |\phi_i(t)\rangle = |\phi_i\rangle e^{-\frac{i E_i t}{\hbar}}$$

Cherchons à déterminer l'état du système $|\psi_i(0)\rangle$ à l'instant $t = 0$. Le hamiltonien total du système est $\mathcal{H}(t) = T + V(t) = T + V e^{-\frac{\epsilon}{\hbar} |t|}$ et nous pouvons développer sa fonction de Green avancée, \mathcal{K}_ϵ^+ en fonction de

.../...

la fonction de Green avancée \mathcal{K}_0^+ de T .

On obtient alors le développement diagrammatique :



qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 (29) \quad |\psi_i(0)\rangle &= \mathcal{K}_e^+(0,t) |\phi_i(t)\rangle \\
 &= \mathcal{K}_0^+(0,t) |\phi_i(t)\rangle \\
 &+ \frac{1}{i\hbar} \int \mathcal{K}_0^+(0,t') v(t') \mathcal{K}_0^+(t',t) |\phi_i(t)\rangle dt' \\
 &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int \mathcal{K}_0^+(0,t') v(t') \mathcal{K}_0^+(t',t'') v(t'') \mathcal{K}_0^+(t'',t) |\phi_i(t)\rangle dt' dt'' \\
 &+ \dots
 \end{aligned}$$

avec

$$(30) \quad \mathcal{K}_0^+(t',t'') = e^{-i \frac{T(t' - t'')}{\hbar}} \theta(t' - t'')$$

Evaluons les termes successifs du développement (29) :

1er terme : $|\phi_i\rangle$ étant un état propre de T , on a évidemment

$$\mathcal{K}_0^+(0,t) |\phi_i(t)\rangle = |\phi_i(0)\rangle = |\phi_i\rangle \quad (\text{avec les conventions de phase choisies}).$$

.../...

2e terme : Le 2e terme peut s'écrire en tenant compte de (30) et de la relation

$$| \phi_i(t') \rangle = e^{-\frac{i E_i t'}{\hbar}} | \phi_i \rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} \int_t^0 e^{\frac{iTt'}{\hbar}} e^{\frac{\epsilon t'}{\hbar}} V | \phi_i(t') \rangle dt' \\ = \frac{1}{i\hbar} \int_t^0 e^{\frac{(E_i - T + i\epsilon)t'}{\hbar}} V | \phi_i \rangle dt' \end{aligned}$$

Comme $-t \gg \frac{\hbar}{\epsilon}$, nous pouvons remplacer la borne inférieure par $-\infty$

et nous obtenons
$$\frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \phi_i \rangle$$

3e terme : Il s'écrit

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_t^0 dt' \int_t^{t'} dt'' e^{\frac{iTt'}{\hbar}} e^{\frac{\epsilon t'}{\hbar}} V e^{-\frac{iT(t' - t'')}{\hbar}} e^{\frac{\epsilon t''}{\hbar}} V e^{-\frac{iE_i t''}{\hbar}} | \phi_i \rangle$$

Soit, en faisant le changement de variable
$$\begin{cases} \tau' = t' - 0 \\ \tau'' = t'' - t' \end{cases}$$

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_t^0 d\tau' \int_t^0 d\tau'' e^{\frac{E_i - T + 2i\epsilon}{\hbar} \tau'} V e^{\frac{E_i - T + i\epsilon}{\hbar} \tau''} V | \phi_i \rangle$$

Comme $-t \gg \frac{\hbar}{\epsilon}$, nous pouvons encore remplacer la borne inférieure par $-\infty$, et nous obtenons

$$\frac{1}{E_i - T + 2i\epsilon} V \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \phi_i \rangle$$

etc...

La loi de formation des termes successifs devient évidente : avec les changements de variable

$$\begin{cases} \tau' = t' \\ \tau'' = t'' - t' \\ \tau''' = t''' - t'' \\ \text{etc...} \end{cases}$$

.../...

On obtient les termes

$$\frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V \dots \frac{1}{E_i - T + 2i\epsilon} V \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \phi_i \rangle$$

Lorsque $\epsilon \rightarrow 0_+$, chaque terme de la série ainsi obtenue tend vers le terme correspondant du développement de Born de $|\psi_i^+\rangle$.

$$|\psi_i^+\rangle = |\phi_i\rangle + \mathcal{G}^+(E_i) V |\phi_i\rangle + \mathcal{G}^+(E_i) V \mathcal{G}^+(E_i) V |\phi_i\rangle + \dots$$

Si l'on suppose que les deux développements sont uniformément convergents, on en déduit

$$(31) \quad \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0_+ \\ \left\{ \begin{array}{l} t \rightarrow -\infty \\ |t| \gg 1/\epsilon \end{array} \right.}} \mathcal{K}_\epsilon^+(0, t) | \phi_i(t) \rangle = |\psi_i^+\rangle$$

On montrerait de même que

$$(32) \quad \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0_+ \\ \left\{ \begin{array}{l} t \rightarrow +\infty \\ t \gg 1/\epsilon \end{array} \right.}} \mathcal{K}_\epsilon^-(0, t) | \phi_i(t) \rangle = |\psi_i^-\rangle$$

L'état $\mathcal{K}_\epsilon^+(0, t) | \phi_i(t) \rangle$ est l'état à l'instant $t = 0$ qui a évolué à partir d'un état initial d'onde libre établi à un instant antérieur au branchement adiabatique de la perturbation.

La relation (31) signifie donc qu'à la limite où le branchement devient de plus en plus lent ($\epsilon \rightarrow 0$) et où l'instant initial, tout en étant antérieur à l'établissement de la perturbation, tend vers $-\infty$, l'onde libre évolue vers l'état stationnaire de collision d'onde sortante. De même la relation (32) signifie qu'à la limite où la coupure devient de plus en plus lente ($\epsilon \rightarrow 0$) et où l'instant final, tout en étant postérieur à la disparition de la perturbation, tend vers $+\infty$, l'état stationnaire de collision d'onde entrante évolue vers l'onde libre. Nous avons ainsi donné une première interprétation physique des états $|\psi_i^\pm\rangle$.

.../...

2°) Introduction progressive de l'état initial

Revenons au couplage stationnaire V.

Introduisons à un instant $t < 0$ un état d'onde libre

$$(33) \quad |\phi_i(t)\rangle. \text{ A l'instant } t = 0, \text{ cet état est devenu}$$

$$|\psi_i(0)\rangle = e^{+\frac{iHt}{\hbar}} |\phi_i(t)\rangle = e^{\frac{i(H - E_i)}{\hbar} t} |\phi_i\rangle$$

$|\phi_i(0)\rangle$ ne s'exprime pas simplement car $|\phi_i\rangle$ n'est pas un état propre de H et la relation (33), développée sur les $|\psi_i\rangle$, fait intervenir un paquet complexe d'ondes de collision : on dit qu'on a un régime transitoire dû au fait que l'état introduit n'est pas un état propre du hamiltonien.

Essayons d'échapper à cet inconvénient en envisageant un état introduit de façon progressive entre les instants $-\tau$ et 0 : de façon plus précise, supposons qu'à l'instant $t < 0$, on introduise un état $\phi_i(t)$, à l'instant $t + \epsilon$ un état $\phi_i(t + \epsilon)$, etc. et étudions ce que devient cette superposition linéaire d'états, sous l'effet du hamiltonien H à l'instant $t = 0$.

Nous obtenons un état

$$(34) \quad |\psi_i(0)\rangle = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^0 e^{\frac{iHt}{\hbar}} |\phi_i(t)\rangle dt$$

$$= \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^0 e^{\frac{i(H - E_i)}{\hbar} t} |\phi_i\rangle dt$$

(le facteur $1/\tau$ est un facteur de normalisation. Supposons en effet qu'il n'y ait pas de couplage et que $H = T$. Alors

$$|\psi_i(0)\rangle = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^0 e^{-i(E_i - E_i)t} |\phi_i\rangle dt = |\phi_i\rangle.$$

Envisageons maintenant que l'instant $\tau \rightarrow -\infty$ et introduisons alors un facteur de convergence $e^{\epsilon t/\hbar}$ qui représente un effet d'amortissement des ondes introduites dans un passé lointain, on obtient un état

.../...

$$(35) \quad |\psi_i^{(\epsilon)}(0)\rangle = \frac{\epsilon}{\mathcal{N}} \int_{-\infty}^0 e^{\frac{iHt}{\mathcal{N}}} e^{\frac{\epsilon t}{\mathcal{N}}} |\phi_i(t)\rangle dt$$

$$= \frac{\epsilon}{\mathcal{N}} \int_{-\infty}^0 e^{\frac{i}{\mathcal{N}}(H-E_i-i\epsilon)t} |\phi_i\rangle dt$$

(le facteur ϵ/\mathcal{N} est encore introduit pour des raisons de normalisation : supposons en effet que $H = T$. Alors, on montre que $|\psi_i^{(\epsilon)}(0)\rangle = |\phi_i\rangle$).

(35) s'intègre alors immédiatement

$$|\psi_i^{(\epsilon)}(0)\rangle = \frac{i\epsilon}{(E_i - H + i\epsilon)} |\phi_i\rangle$$

$$= \frac{1}{E_i - H + i\epsilon} \left[E_i - H + i\epsilon - (E_i - H) \right] |\phi_i\rangle$$

$$= |\phi_i\rangle + \frac{1}{E_i - H + i\epsilon} (H - E_i) |\phi_i\rangle$$

et finalement, puisque $(H - E_i) |\phi_i\rangle = V |\phi_i\rangle$:

$$|\psi_i^{(\epsilon)}(0)\rangle = |\phi_i\rangle + \frac{1}{E_i - H + i\epsilon} V |\phi_i\rangle$$

Ce qui n'est autre que la définition (20) de $|\psi_i^+\rangle$. D'où :

$$(36) \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} |\psi_i^{(\epsilon)}(0)\rangle = |\psi_i^+\rangle$$

Nous avons ainsi fourni une deuxième image physique de $|\psi_i^+\rangle$:

$|\psi_i^+\rangle$ est l'état obtenu à l'instant $t = 0$ à la limite où l'on a introduit de façon progressive des états d'onde libre $|\phi_i\rangle$ depuis l'instant $t = -\infty$ avec un amortissement tendant vers zéro.

.../...

3°) Evolution d'un paquet d'ondes

Lemme préliminaire.

Soit $f(x)$ une fonction suffisamment régulière de x (continue, intégrale, différentiable) et soient $g_{\pm}(t)$ les deux fonctions de t définies par

$$(37) \quad g_{\pm}(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \frac{e^{-ixt}}{x \pm i\epsilon} dx$$

Cherchons la limite de $g_{\pm}(t)$ lorsque $t \rightarrow \pm \infty$.

Remarque :

Il est évident que de la façon dont nous avons posé le problème, la limite $\epsilon \rightarrow 0_+$ doit être prise avant la limite $t \rightarrow \pm \infty$.

Posons $f(x) = f(0) + f(x) - f(0)$

Nous avons

$$(38) \quad g_{\pm}(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) - f(0)}{x \pm i\epsilon} e^{-ixt} dx + f(0) \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int \frac{e^{-ixt}}{x \pm i\epsilon} dx$$

La première intégrale tend vers zéro lorsque $t \rightarrow \pm \infty$.

En effet $\frac{f(x) - f(0)}{x \pm i\epsilon}$ n'a pas de singularité (pour $x = 0$, elle tend vers

$f'(x)$ lorsque $\epsilon \rightarrow 0$). L'intégrale sur x du produit de cette fonction régulière par l'exponentielle oscillante e^{-ixt} dont la période en x , $\frac{1}{t}$, tend vers zéro lorsque $t \rightarrow \pm \infty$, tend elle-même vers zéro lorsque $t \rightarrow \pm \infty$. Si $f(x)$ est une courbe en "cloche" de largeur Δx , la largeur de $\frac{f(x) - f(0)}{x \pm i\epsilon}$ est du même ordre, et on peut dire de façon plus précise que la contribution de la première intégrale de (38) devient négligeable dès que la période $\frac{1}{|t|}$ devient petite devant Δx , c'est-à-dire dès que $|t| \gg \frac{1}{\Delta x}$.

Quant à la seconde intégrale

$$f(0) \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ixt}}{x \pm i\epsilon} dx$$

nous la calculons, selon une méthode habituelle, par les résidus en fermant le contour vers le bas si $t > 0$ et vers le haut si $t < 0$.

.../...

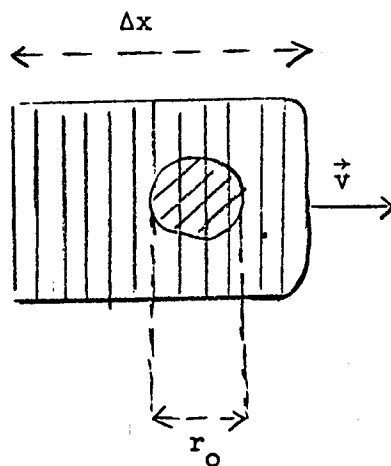
Nous avons ainsi défini un paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$, dont l'évolution au cours du temps, en l'absence de V , est parfaitement connue (équation 40).

Ce paquet d'onde possède une direction moyenne Ω_i , une vitesse moyenne $\frac{\hbar k_i}{m}$ et une énergie moyenne $\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$. Ces résultats sont classiques. Pour trouver la région de l'espace où se trouve concentré le paquet d'ondes à l'instant t , il faut passer en représentation \vec{r} et appliquer la méthode de la phase stationnaire (cf Messiah, page 43).

Nous supposons que la phase de $C(k_i, \Omega_i)$ est telle qu'à l'instant $t = 0$, le paquet $|\phi(t)\rangle$ se trouve autour de $\vec{r} = 0$, dans la région où sera appliqué $V(\vec{r})$.

Nous allons rappeler quelques résultats classiques relatifs aux dimensions et à l'étalement de ce paquet d'ondes :

- les dimensions longitudinales et transversales du paquet d'ondes sont d'autant plus grandes que la largeur de la fonction $C(k_i, \Omega_i)$ autour de Ω_i et k_i est plus petite. Nous ferons l'hypothèse que les dispersions en direction et en énergie $\Delta\Omega$ et Δk seront suffisamment petites pour que les dimensions du paquet d'ondes soient très grandes devant la portée r_0 du potentiel :



.../...

- Étalement du paquet d'ondes : la longueur du paquet d'ondes, Δx , est de l'ordre de $1/\Delta k$. Le temps de passage du paquet d'ondes en un point est $\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \frac{m}{\hbar k \Delta k} = \frac{\hbar}{\Delta E}$, (ΔE étant la dispersion en énergie $\frac{\hbar^2 k \Delta k}{m}$) ce qui n'est autre que l'expression de la quatrième relation d'incertitude temps-énergie.

Pendant le temps τ , le paquet d'ondes subit un étalement (dû à la dispersion des vitesses $\Delta v = \frac{\hbar \Delta k}{m}$). Cet étalement est égal à $\tau \Delta v = \frac{\hbar \tau \Delta k}{m}$. Cet étalement peut être considéré comme négligeable tant qu'il est très petit devant la longueur Δx du paquet d'ondes, c'est-à-dire tant que :

$$\frac{\hbar \tau (\Delta k)^2}{m} \ll 1.$$

Nous ferons l'hypothèse que pendant le temps mis par le paquet d'ondes pour passer en un point ($\Delta t = \frac{m}{\hbar k \Delta k}$), il subit un étalement négligeable, c'est-à-dire que l'on a :

$$\hbar \Delta t \frac{(\Delta k)^2}{m} \ll 1 \text{ soit } \frac{\Delta k}{k} \ll 1.$$

En résumé, nous envisageons donc un paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$, qui passe sur la région où règnera l'interaction, suffisamment bien défini en énergie et en direction pour que ses dimensions soient grandes devant la portée effective de l'interaction V et pour que son étalement soit négligeable durant son passage dans la région de cette portée effective.

b) Paquet d'onde formé avec les $|\psi_i^\pm\rangle$

Considérons maintenant une situation où l'interaction $V(\vec{r})$ existe et envisageons le paquet d'ondes formé avec les états de collision $|\psi_i^\pm\rangle$ (ou les états $|\psi_i^\pm\rangle$), avec les mêmes coefficients $C(k_i, \Omega_i)$ que ceux que nous avons définis pour le paquet d'ondes libres. A chaque paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$ vérifiant les conditions du § a), nous associons ainsi deux "paquets de collision" $|\Psi^\pm(t)\rangle$ définis par

.../...

$$(41) \quad |\psi^+(t)\rangle = \int C_i e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} |\psi_i^+\rangle d_i$$

dont l'évolution au cours du temps est parfaitement connue (et donnée par (41)) puisque les $|\psi_i^+\rangle$ sont des états propres du hamiltonien global $H = T + V$ avec la valeur propre E_i .

Nous avons ainsi créé deux paquets d'ondes $|\psi^+(t)\rangle$ particulièrement bien adaptés au problème de la collision. Il nous reste à voir le lien qui existe entre ces paquets d'ondes et le paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$ auquel ils correspondent. Raisonnons tout d'abord sur $|\psi^+(t)\rangle$.

c) Lien entre $|\psi^+(t)\rangle$ et $|\phi(t)\rangle$.

Remplaçons dans (41) $|\psi_i^+\rangle$ par l'expression (17) de l'équation de Lippmann-Schwinger. On obtient :

$$|\psi^+(t)\rangle = |\phi(t)\rangle + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int d_i C_i e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V |\psi_i^+\rangle$$

Soit, en utilisant la relation de fermeture $\int d_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| = 1$.

$$(42) \quad |\psi^+(t)\rangle = |\phi(t)\rangle + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \iint d_i d_j C_i \frac{e^{-i \frac{(E_i - E_j) t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\epsilon} R_{ji} |\phi_j(t)\rangle$$

en posant $|\phi_j(t)\rangle = e^{-i \frac{E_j t}{\hbar}} |\phi_j\rangle$

$$R_{ji} = \langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle \quad (\text{selon la définition 26})$$

En détaillant les intégrations, (42) s'écrit :

$$(43) \quad |\psi^+(t)\rangle - |\phi(t)\rangle = \iiint d\Omega_j dk_j k_j^2 |\phi_{kj}^+(t)\rangle$$

$$\times \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int k_i^2 dk_i \frac{e^{-i \frac{(E_i - E_j) t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\epsilon} \int d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) R(k_j, \Omega_j, k_i, \Omega_i)$$

Nous avons posé $R_{ji} = R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i)$.

.../...

Pour simplifier cette relation, nous devons faire appel aux hypothèses de a) et b) : le coefficient $C(k_i, \Omega_i)$ n'est important qu'au voisinage immédiat de Ω_i (sur une étendue $\Delta\Omega$). Or $R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i)$ varie peu en Ω_i sur $\Delta\Omega$: à l'approximation de Born, $R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i)$ est égal à $\langle \phi_j | V | \phi_i \rangle$, transformée de Fourier du potentiel $V(\vec{r})$ à la valeur $\vec{k}_j - \vec{k}_i$. \vec{k}_j étant fixé, $R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i)$ varie donc notablement dans l'espace des \vec{k}_i sur des intervalles de l'ordre de $1/r_0$, r_0 étant la portée effective du potentiel $V(\vec{r})$. Or au § a), nous avons justement choisi $\Delta\Omega$ suffisamment petit pour que l'intervalle de variation correspondant pour \vec{k}_i soit très petit devant $1/r_0$. Il en résulte donc que $R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i)$ varie peu en Ω_i sur l'intervalle $\Delta\Omega$, largeur de la fonction $C(k_i, \Omega_i)$. On peut donc écrire la dernière intégration de (43) :

$$\int d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i) \rightarrow R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i) \int d\Omega_i C(k_i, \Omega_i)$$

Posons alors

$$(44) \quad k_i R(k_j, \Omega_j; k_i, \Omega_i) \int d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) = F(k_i, k_j, \Omega_j).$$

La relation (43) nous conduit donc à calculer

$$B(t, k_j, \Omega_j) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int k_i dk_i F(k_i, k_j, \Omega_j) \frac{e^{-i \frac{(E_i - E_j)t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\epsilon}$$

c'est-à-dire, en effectuant le changement de variables $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$:

$$(45) \quad B(t, k_j, \Omega_j) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int \frac{m}{\hbar^2} F(E_i, k_j, \Omega_j) \frac{e^{-i \frac{(E_i - E_j)t}{\hbar}}}{E_i - E_j + i\epsilon} dE_i$$

En supposant que $F(E_i, k_j, \Omega_j)$ est une fonction suffisamment régulière de E_i , on peut calculer $B(t, k_j, \Omega_j)$ à l'aide du lemme résumé dans les relations (39-a) et (39-b) et on a donc :

.../...

$$(46-a) \left\{ \begin{array}{l} \lim_{t \rightarrow -\infty} B(t, k_j, \Omega_j) = 0 \end{array} \right.$$

$$(46-b) \left\{ \begin{array}{l} \lim_{t \rightarrow +\infty} B(t, k_j, \Omega_j) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} F(E_j, k_j, \Omega_j) \\ = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} k_j R(k_j, \Omega_j; k_j, \underline{\Omega}_i) \int d\Omega_i C(k_j, \Omega_i) \end{array} \right.$$

Remarquons également que la limite $|t| \rightarrow \infty$ signifie simplement que $\frac{|t|}{\hbar}$ est beaucoup plus grand que l'inverse de la largeur en E_i de $F(E_i, k_j, \Omega_j)$, qui d'après la relation de définition (44) n'est autre que la dispersion en énergie ΔE du coefficient $C(k_j, \Omega_i)$. On peut donc remplacer la limite $|t| \rightarrow \infty$ par la condition $|t| \gg \frac{\hbar}{\Delta E}$, c'est-à-dire $|t|$ grand devant le temps de passage du paquet d'ondes libres correspondant en un point (ou ce qui revient au même dans la région de portée du potentiel).

En résumé, (43) compte tenu des relations (46) nous conduit aux relations

$$(47-a) \left\{ \begin{array}{l} t \rightarrow -\infty \\ (t \ll -\frac{\hbar}{\Delta E}) \end{array} \right. \quad |\psi^+(t)\rangle \sim |\phi(t)\rangle$$

$$(47-b) \left\{ \begin{array}{l} t \rightarrow +\infty \\ (t \gg \frac{\hbar}{\Delta E}) \end{array} \right. \quad |\psi^+(t)\rangle \sim |\phi(t)\rangle + \int d_j \lambda_j |\phi_j\rangle e^{-i\frac{E_j t}{\hbar}}$$

avec les définitions :

$$(47-c) \left\{ \begin{array}{l} \int d_j = \iint dk_j k_j^2 d\Omega_j \\ \lambda_j = \lambda(k_j, \Omega_j) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} k_j R(k_j, \Omega_j; k_j, \underline{\Omega}_i) \int d\Omega_i C(k_j, \Omega_i) \end{array} \right.$$

Pour le paquet d'ondes $|\psi^-(t)\rangle$ une démonstration analogue peut être faite. Elle conduit notamment au résultat

$$(48) \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } t \rightarrow +\infty \\ (t \gg \frac{\hbar}{\Delta E}) \end{array} \right. \quad |\psi^-(t)\rangle \sim |\phi(t)\rangle$$

.../...

d) Conclusion et interprétation physique.

Nous venons donc de montrer que le paquet d'ondes $|\psi^+(t)\rangle$, formé à l'aide des états stationnaires de collision, se trouve dans le passé lointain (en fait si $t \ll -\frac{\hbar}{\Delta E}$) pratiquement confondu avec le paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$ construit à l'aide des mêmes coefficients.

De même le paquet d'ondes $|\psi^-(t)\rangle$, dans le futur lointain (en fait si $t \gg \frac{\hbar}{\Delta E}$) sera pratiquement confondu avec le paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$ correspondant.

De tels résultats sont extrêmement importants en ce qui concerne la théorie des collisions : dans une expérience de collision, on prépare en effet les particules incidentes, dans un passé lointain, loin de la cible, dans une région où le potentiel V n'existe pas.

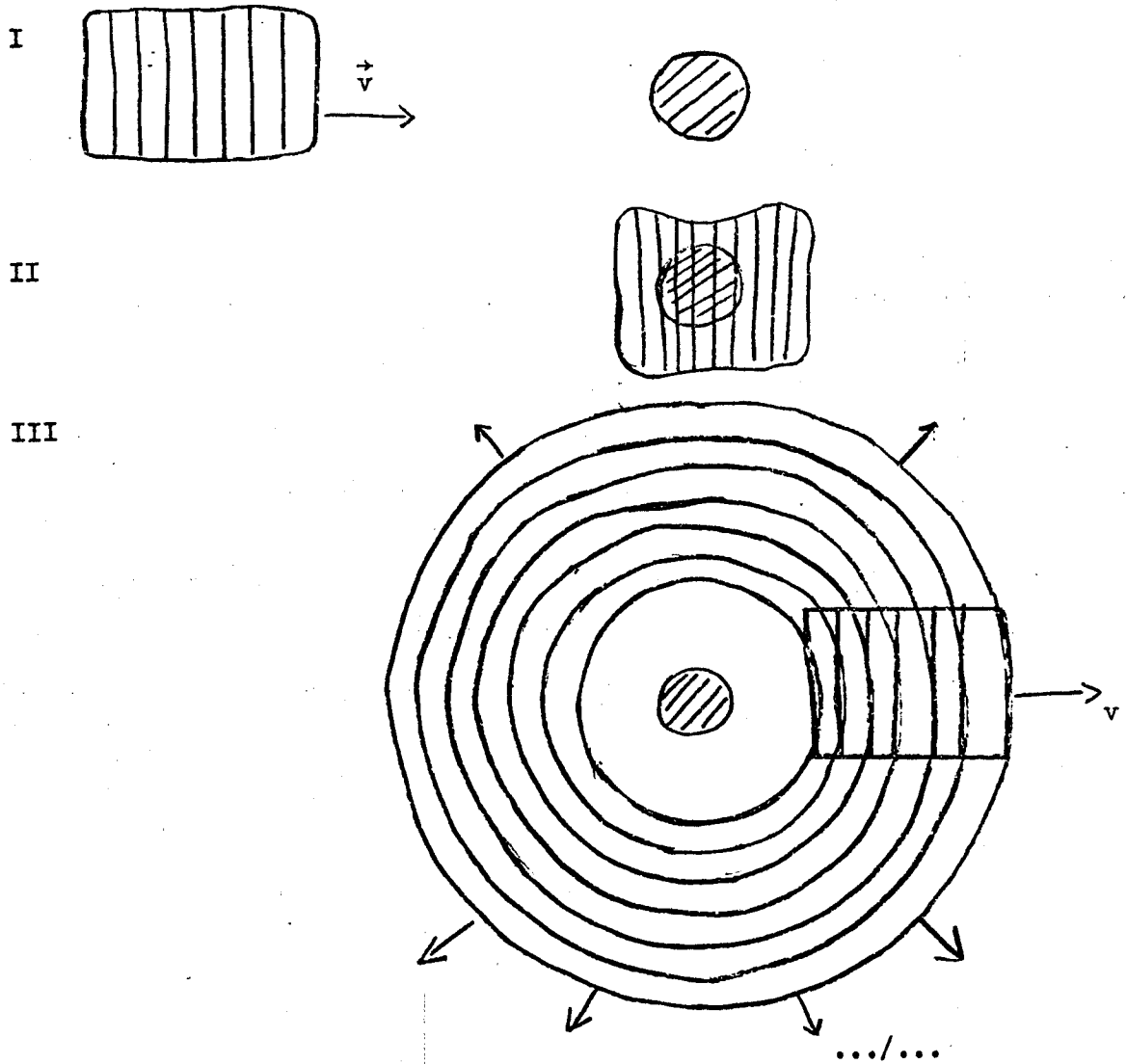
L'état initial correspond donc à un paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$ constitué à l'aide des $|\phi_i\rangle$. Mais les $|\phi_i\rangle$ n'étant pas des états propres de H , l'évolution d'un tel paquet d'ondes pendant et après la collision n'est pas facile à calculer. L'intérêt des états stationnaires de collision apparaît ici : nous venons en effet de montrer que dans le passé lointain (c'est-à-dire longtemps avant la collision), il revient au même de développer le paquet d'ondes suivant les états libres $|\phi_i\rangle$ ou les états stationnaires de collision $|\psi_i^+\rangle$. On peut donc prendre pour état initial de la collision un état $|\psi_i^+(t)\rangle$, au lieu ^{de} $|\phi(t)\rangle$. Les $|\psi_i^+\rangle$ étant, eux, des états propres de H , l'évolution de $|\psi_i^+(t)\rangle$ est connue et conduit pour le futur lointain (c'est-à-dire longtemps après la collision) à la formule (47-b). Cette formule, qui décrit donc l'état, après collision d'un paquet d'ondes libres incident, est très importante car c'est elle qui va nous permettre de calculer les sections efficaces de collision.

Nous pouvons déjà, à ce stade, remarquer qu'elle représente le paquet d'ondes libres incident auquel s'ajoute un paquet d'ondes libres, diffusé dans toutes les directions de l'espace, mais dont le module du vecteur d'onde est centré autour de la valeur k_i du paquet incident

.../...

(en raison du terme $C(k_j, \Omega_i)$ de la relation (47-c) ce qui n'est autre que l'expression de la conservation de l'énergie au cours de la collision élastique.

Enfin, si on veut avoir une représentation spatio-temporelle de la collision, il faut passer en représentation r et appliquer la méthode de la phase stationnaire pour déterminer la répartition à chaque instant du paquet d'ondes. On obtient alors l'image représentée par les figures suivantes (cf Messiah, p. 316 et suivantes).



Nous avons ainsi établi un nouveau lien physique entre les états stationnaires de collision $|\psi_i^+\rangle$ et les états libres $|\phi_i\rangle$, par l'intermédiaire des paquets d'ondes. C'est cette dernière propriété des $|\psi_i^+\rangle$ qui a le plus de signification physique car nous venons de montrer qu'elle est liée de façon évidente à la description même de l'expérience physique. Elle va nous permettre également d'éclairer sous un jour nouveau "l'approche adiabatique" ou celle de l'introduction progressive de l'état "initial" faites aux § 1°) et 2°) :

e) Lien avec les 2 autres approches physiques (§ C-1 et C-2)

Plus la fonction de répartition $C(k_i, \Omega_i)$ est étroite autour des valeurs moyennes \bar{k}_i et $\bar{\Omega}_i$, plus le paquet d'ondes $|\phi(0)\rangle$ est proche de l'état stationnaire $|\phi_i\rangle$ et plus le paquet d'ondes $|\psi^+(0)\rangle$ est proche de l'état stationnaire de diffusion $|\psi_i^+\rangle$, $|\phi_i\rangle$ et $|\psi_i^+\rangle$ sont les paquets d'ondes à l'instant $t = 0$ à la limite où on a remplacé $C(k_i, \Omega_i)$ par une fonction de Dirac au point $\bar{k}_i, \bar{\Omega}_i$. Mais tant que $C(k_i, \Omega_i)$ possède une certaine dispersion ΔE en énergie, on a vu qu'il existe un temps $t \ll -\frac{\hbar}{\Delta E}$, tel que le "paquet de collision" qui est très proche de l'état stationnaire de collision à l'instant $t = 0$, se réduise à ce temps au "paquet libre", qui est lui très proche de l'état libre $|\phi_i\rangle$.

Dans les deux autres approches physiques que nous avons données, le fait d'établir la perturbation sur un intervalle de temps \hbar/ϵ ou d'introduire progressivement l'état initial sur un intervalle de temps \hbar/ϵ fait que l'état obtenu à l'instant $t = 0$ n'est pas (pour $\epsilon \neq 0$) un état propre de H . Il existe sur son énergie une incertitude, qui provient de sa préparation même de l'ordre de ϵ . On peut encore dire, qu'avant de faire tendre $\epsilon \rightarrow 0$, l'état obtenu à l'instant $t = 0$, $|\psi_i^+\rangle_\epsilon$ qui obéit à l'équation (cf page 114)

$$|\psi_i^+(0)\rangle_\epsilon = |\phi_i\rangle + \frac{1}{E_i - H + i\epsilon} V |\phi_i\rangle$$

.../...

est une superposition d'états stationnaires $|\psi_i^+\rangle$ avec une dispersion de l'ordre de ϵ . $|\psi_i^+\rangle_\epsilon$ représente donc en quelque sorte un "paquet d'ondes" de largeur en énergie ϵ , auquel nous pouvons appliquer les résultats précédents.

En d'autres termes, le fait d'introduire progressivement la perturbation (ou l'état initial) sur un temps de l'ordre de \hbar/ϵ est une façon commode de simuler un paquet d'ondes de dispersion en énergie ϵ (*). Il est de plus beaucoup plus aisé de travailler avec des états du type $|\psi_i^+\rangle_\epsilon$ qu'avec des paquets d'ondes. C'est là tout l'intérêt de la théorie formelle des collisions qui est basée sur l'emploi systématique des états $|\psi_i^+\rangle_\epsilon$.

Il faut cependant prendre une précaution essentielle : le paramètre ϵ , qui a été introduit dans tous les calculs a, ainsi que nous venons de le voir, une signification physique très simple et fondamentale : il représente l'incertitude sur l'énergie dans l'expérience physique réelle : cette incertitude existe toujours. Tous les calculs mathématiques conduisant aux grandeurs physiques devront donc être faits avec un ϵ fini différent de zéro. Ce n'est qu'à la fin des calculs qu'on pourra faire tendre ϵ vers zéro. Deux cas peuvent alors se présenter : ou bien la limite existe et elle représente la grandeur physique cherchée dans le cas où la définition en

.../...

(*) On peut encore dire qu'il revient au même de "faire passer" le paquet d'ondes pendant un temps $\hbar/\Delta E$ devant la perturbation (ce qui correspond à l'expérience physique réelle) ou, par exemple, de brancher la perturbation sur une onde plane libre pendant le même temps (§ C-1).

énergie de l'expérience était très bonne; ou bien la limite n'existe pas ou est absurde : cela signifie alors que le résultat physique dépend cruciallement de la forme du paquet d'ondes et la théorie formelle des collisions ne peut s'appliquer : il faut raisonner sur les paquets d'ondes. En d'autres termes, tant que le résultat physique est indépendant de la forme du paquet d'ondes incident, la théorie formelle des collisions s'applique et permet de résoudre les problèmes de façon élégante. Nous allons d'ailleurs en voir un exemple en appliquant toute l'étude précédente à la théorie des collisions.

D - Application de l'étude précédente : Théorie des collisions

1°) Définition de la section efficace différentielle de diffusion

a) Probabilité de transition :

Soit $P(\Omega_j, t) d\Omega_j$ la probabilité de trouver à l'instant t le vecteur d'onde de la particule dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

Soit $W(\Omega_j, t)$ la dérivée $\frac{d}{dt} P(\Omega_j, t)$.

La quantité $d\Omega_j dt W(\Omega_j, t)$ représente la probabilité pour qu'entre les instants t et $t + dt$ la particule ait été diffusée dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

Si $W(\Omega_j, t)$ est indépendant du temps, on définit alors $W(\Omega_j)$ comme la probabilité de transition par unité de temps.

Enfin, si $\vec{k}_j \neq \vec{k}_i$, vecteur d'onde de la particule incidente, il est évident que $P(\Omega_j - \infty) = 0$.

$P(\Omega_j, +\infty) d\Omega_j$ représente la probabilité totale pour qu'après la collision la particule ait été diffusée dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$ et on a la relation

$$P(\Omega_j, +\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\Omega_j, t) dt$$

.../...

b) Flux des particules libres :

Supposons maintenant que $V = 0$ et que la particule est toujours libre.

Appelons $\vec{J}(\vec{r}, t)$ le flux à l'instant t , au point \vec{r} de la particule libre et prenons le point \vec{r} à l'intérieur de la zone, d'extension r_0 où règne le potentiel V . Le flux $\vec{J}(\vec{r}, t)$ ne varie d'ailleurs pas d'un point à l'autre de cette zone si, comme nous en avons fait l'hypothèse, la largeur du paquet d'ondes est grande devant r_0 .

Soit $\rho(\vec{r}, t)$ la densité de probabilité de présence de la particule libre en \vec{r} à l'instant t . On a alors

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \vec{v} = \rho(\vec{r}, t) \frac{\hbar \vec{k}_i}{m}$$

Soit σ une surface située en \vec{r} et perpendiculaire à la vitesse initiale de la particule libre : la probabilité totale pour que la particule libre soit passée à travers σ est

$$\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t) dt.$$

c) Définition de la section efficace différentielle de diffusion :

La section efficace différentielle de diffusion pour l'angle solide Ω_j est une surface $\sigma(\Omega_j)$ définie de la façon suivante :

La probabilité globale pour que, sous l'effet de V , la particule soit diffusée dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$ est égale à $d\Omega_j$ fois la probabilité globale pour que la particule passe à travers la surface $\sigma(\Omega_j)$ si elle restait toujours libre. ($\sigma(\Omega_j)$ est perpendiculaire à la vitesse de la particule incidente et située en un point \vec{r} où règne le potentiel V).

Par définition, on a donc

$$\sigma(\Omega_j) d\Omega_j \int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t) dt = d\Omega_j P(\Omega_j, +\infty)$$

$$(49) \quad \sigma(\Omega_j) = \frac{P(\Omega_j, +\infty)}{\int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t) dt} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Omega_j, t) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t) dt}$$

Vis-à-vis de la diffusion dans la direction Ω_j , tout se passe donc comme si le potentiel V était remplacé par la surface $\sigma(\Omega_j)$, perpendiculaire à la vitesse de la particule libre incidente : toute particule libre passant à travers $\sigma(\Omega_j)$ est diffusée dans la direction Ω_j , d'où le nom de section efficace de diffusion donné à $\sigma(\Omega_j)$.

La définition (49) présente une très grande importance car elle est indépendante de la forme du paquet d'ondes si celui-ci est suffisamment large (c'est ce que nous démontrons plus loin). La notion de section efficace présente ainsi un très grand intérêt physique et elle correspond bien à ce que mesure l'expérimentateur.

Nous n'avons jusqu'ici étudié que la diffusion d'une seule particule par un seul centre diffuseur. Les problèmes réels sont plus compliqués du fait des interactions possibles entre les particules incidentes et de la diffusion multiple due au grand nombre de particules de la cible. Mais nous n'étudierons pas ces problèmes.

Notons enfin que l'on obtient la section efficace totale en sommant sur les angles solides la section efficace différentielle de diffusion

$$(50) \quad \sigma_{\text{total}} = \int_{(4\pi)} \sigma(\Omega) d\Omega$$

Pour effectuer le calcul de la section efficace différentielle de diffusion, nous allons utiliser deux méthodes :

.../...

- a) La méthode des paquets d'ondes, la plus physique, qui nous permettra d'interpréter de façon physique simple les conditions mathématiques qui rendent la section efficace indépendante de la forme du paquet d'ondes.
- b) La théorie formelle des collisions, beaucoup plus simple, mais présentant des points délicats qu'il nous faudra discuter.

2°) Calcul de la section efficace par la méthode des paquets d'ondes

a) Plan du calcul :

A l'instant $t = -\infty$, nous envisageons le paquet d'ondes libres $|\phi(t)\rangle$, qui est équivalent au paquet $|\psi^+(t)\rangle$.

A l'instant $t = +\infty$, le paquet d'ondes est représenté par la formule (47-b). Nous calculerons tout d'abord la probabilité $P(\Omega_j, +\infty) d\Omega_j$ pour que la particule ait alors sa direction comprise dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

Nous calculerons ensuite le flux du paquet d'ondes libres incident en un point où règne le potentiel $V(\vec{r})$, à l'instant t , puis nous intégrerons le flux de $-\infty$ à $+\infty$ dans le temps.

Nous calculerons enfin la section efficace en appliquant la relation (49).

b) Calcul de $P(\Omega_j, +\infty)$:

Nous ne ferons le calcul de la section efficace que pour une direction Ω_j nettement différente de Ω_i de façon que dans le calcul de $P(\Omega_j, +\infty)$, seul le 2e terme de la relation (47-b) intervienne : physiquement, cela revient à placer le détecteur dans une direction différente de la direction incidente, de façon à éviter qu'il ne détecte le paquet d'ondes non diffusé.

D'après (47-b), la probabilité de trouver à $t = +\infty$ la direction du vecteur d'onde entre Ω_j et $\Omega_j + d\Omega_j$ et sa longueur entre k_j et $k_j + dk_j$ est

$$|\lambda(k_j, \Omega_j)|^2 k_j^2 dk_j d\Omega_j.$$

.../...

On obtient $P(\Omega_j, +\infty)$ en sommant sur k_j :

$$(51) \quad P(\Omega_j, +\infty) = \int_0^\infty |\lambda(k_j, \Omega_j)|^2 k_j^2 dk_j$$

$\lambda(k_j, \Omega_j)$ est donné par la relation (47-c).

Dans cette relation, $k_j R(k_j, \Omega_j; k_j, \underline{\Omega}_i)$ varie notablement sur des intervalles en k_j de l'ordre de $1/r_0$ (r_0 : portée du potentiel), c'est-à-dire varie très peu sur l'intervalle de variation de $C(k_j, \Omega_i)$, la longueur du paquet d'ondes étant très grande devant r_0 .

On peut donc remplacer, dans la formule (51) le terme

$k_j R(k_j, \Omega_j; k_j, \underline{\Omega}_i)$ qui figure dans l'expression de $\lambda(k_j, \Omega_j)$ par $\underline{k}_i R(\underline{k}_i, \Omega_j; \underline{k}_i, \underline{\Omega}_i)$:

Compte tenu de cette remarque et de (47-c), (51) devient :

$$(52) \quad P(\Omega_j, +\infty) = \frac{4\pi^2 m^2}{\hbar^4} \underline{k}_i^2 |R(\underline{k}_i, \Omega_j; \underline{k}_i, \underline{\Omega}_i)|^2 \int k_j^2 dk_j \left| \int d\Omega_i C(k_j, \Omega_i) \right|^2$$

Toujours en raison de la variation rapide de $C(k_j, \Omega_i)$ autour de k_i , on peut maintenant remplacer dans (52) $\underline{k}_i^2 \int k_j^2 dk_j \left| \int d\Omega_i C(k_j, \Omega_i) \right|^2$ par $\underline{k}_i^4 \int dk_i \left| \int d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) \right|^2$ ou encore par $\int dk_i \left| \int d\Omega_i k_i^2 C(k_i, \Omega_i) \right|^2$.

(52) devient alors

$$(53) \quad P(\Omega_j, +\infty) = \frac{4\pi^2 m^2}{\hbar^4} |R(\underline{k}_i, \Omega_j; \underline{k}_i, \underline{\Omega}_i)|^2 \int dk_i \left| \int d\Omega_i k_i^2 C(k_i, \Omega_i) \right|^2$$

c) Calcul de $\int_{-\infty}^{+\infty} \underline{J}(\vec{r}, t) dt$:

.../...

- Nous devons calculer le flux en un point \vec{r} où règne le potentiel, du paquet d'ondes libres. Ce flux $J(\vec{r}, t)$ est égal à $\vec{v} \cdot \rho(\vec{r}, t) =$

$$= \hbar \frac{k_i}{m} |\phi(\vec{r}, t)|^2$$

On a donc

$$(54) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t) dt = \frac{\hbar k_i}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(\vec{r}, t)|^2 dt$$

- Le paquet d'ondes libres $|\phi\rangle$ est composé d'ondes planes ϕ_{k_i} dont les directions sont légèrement dispersées autour de la direction Ω_i qu'on prendra pour axe Oz. Cette dispersion des directions est responsables des dimensions transversales finies du paquet d'ondes. Elle ne se fait sentir que sur les bords latéraux du paquet d'ondes. Au centre du paquet, notamment dans la région où règne le potentiel V, la fonction d'onde est la même que si on remplaçait chaque onde plane (k_i, Ω_i) par l'onde plane du vecteur d'onde k_i dirigé suivant Oz. Cette approximation n'est valable que si la région où règne le potentiel peut être considérée comme "au centre" du paquet d'ondes, donc si les dimensions transversales du paquet d'ondes sont grandes devant la portée du potentiel. On peut alors remplacer le paquet d'ondes libres

$$\phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint k_i^2 dk_i d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) e^{i k_i \cdot \vec{r}} e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}}$$

par le paquet à une dimension

$$\phi(z, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int dk_i e^{i k_i z} \left[\int k_i^2 d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) \right] e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}}$$

$$\text{Posons } \gamma(k_i) = \int k_i^2 d\Omega_i C(k_i, \Omega_i)$$

On a alors

$$(55) \quad \phi(z, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int dk_i \gamma(k_i) e^{i k_i z} e^{-i \frac{\hbar k_i^2}{2m} t}$$

.../...

Dans (55), nous pouvons écrire après un calcul élémentaire :

$$(56) \quad e^{-\frac{i \hbar k_i^2}{2m} t} = e^{-i \frac{\hbar}{2m} (k_i - \underline{k}_i)^2 t} e^{-i \frac{\hbar}{m} \underline{k}_i k_i t} e^{-\frac{i \hbar}{2m} \underline{k}_i^2 t}$$

Dans (54), l'intégration de $-\infty$ à $+\infty$ s'effectuera en pratique sur un intervalle de temps de l'ordre du passage du paquet d'ondes au point \vec{r} , qui est $\Delta t = \frac{m}{\hbar k \Delta k}$ (cf page 118).

Pendant cet intervalle de temps, la phase de la première exponentielle du second membre de (56) varie d'un terme de l'ordre

$$\frac{\hbar}{2m} \frac{\Delta k^2 m}{\hbar k \Delta k} = \frac{1}{2} \frac{\Delta k}{k}.$$

Or nous avons fait l'hypothèse que $\frac{\Delta k}{k} \ll 1$ (étalement négligeable du paquet d'ondes). La phase de la première exponentielle varie donc très peu autour de zéro et on peut remplacer $e^{-\frac{i \hbar}{2m} (k_i - \underline{k}_i)^2 t}$ par 1.

La troisième exponentielle est un facteur de phase indépendant de la variable k_i et qui disparaîtra quand on formera $|\phi(z, t)|^2$.

Finalement, on peut écrire

$$\begin{aligned} J(\vec{r}, t) &= J(z, t) = \frac{\hbar k_i}{m} |\phi(z, t)|^2 \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar k_i}{m} \left| \int_0^\infty dk_i \gamma(k_i) e^{i k_i (z - \frac{\hbar}{m} \underline{k}_i t)} \right|^2 \end{aligned}$$

Posons $z - \frac{\hbar}{m} \underline{k}_i t = u$

$J(z, t)$ devient $J(z, u)$ avec

$$J(z, u) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar k_i}{m} \iint dk_i dk_j \gamma(k_i) \gamma^*(k_j) e^{i(k_i - k_j) u}$$

$$\text{et enfin} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} J(z, t) dt = \frac{m}{\hbar k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} J(z, u) du$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint dk_i dk_j du \gamma(k_i) \gamma^*(k_j) e^{i(k_i - k_j) u}$$

.../...

L'intégration sur u donne $2\pi \delta(k_i - k_j)$

et finalement

$$(57) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} J(z, t) dt = \frac{1}{4\pi^2} |\gamma(k_i)|^2$$

$$= \frac{1}{4\pi^2} \left| \int k_i^2 d\Omega_i C(k_i, \Omega_i) \right|^2$$

d) Calcul de $\sigma(\Omega_j)$:

De (49), (53) et (57), on déduit

$$(58) \quad \sigma(\Omega_j) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{h^4} |R(\underline{k}_i \Omega_j, \underline{k}_i \Omega_i)|^2$$

Nous avons ainsi obtenu, comme annoncé, une section efficace de diffusion indépendante de la forme du paquet d'ondes, le terme dépendant de cette forme $\int k_i^2 d\Omega_i C(k_i, \Omega_i)$ s'étant éliminé dans le quotient des relations (53) et (57); il est à noter que la probabilité $P(\Omega_j, +\infty)$ et le flux $\int_{-\infty}^{+\infty} J(\vec{r}, t) dt$ n'étaient pas, quant à eux, indépendants de cette forme

Le calcul que nous venons de faire est rigoureux moyennant les conditions imposées au paquet d'ondes (longueur et largeur suffisantes). Si ces conditions n'étaient pas satisfaites, il n'aurait pas été possible de définir une section efficace indépendante de la forme du paquet d'ondes.

La relation (58) nous montre l'importance de la matrice R_{ji} de réaction qui, à elle seule, permet de calculer les sections efficaces. Notons enfin que la formule (58) se différencie par un facteur $(2\pi)^6$ des formules de certains auteurs qui utilisent au lieu d'ondes planes "normées" à l'unité, $(\frac{1}{2\pi})^{3/2} e^{i k_i r}$, comme nous l'avons fait, des ondes planes non "normées" $e^{i k_i r}$. Le facteur $(2\pi)^6$ se retrouve alors dans l'élément de matrice $|R_{ji}|^2$.

.../...

3°) Calcul de σ par la théorie formelle des collisions

a) Introduction : Les calculs à l'aide des paquets d'ondes, dont la signification physique est très claire, sont longs et assez pénibles.

La théorie formelle des collisions consiste à travailler avec des "quasi états de collision" $|\psi_i^+ \rangle_\epsilon$ qui vérifient l'équation de Lippmann-Schwinger

$$(59) \quad |\psi_i^+ \rangle_\epsilon = |\phi_i \rangle + \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V |\psi_i^+ \rangle_\epsilon$$

avec un paramètre ϵ petit mais non nul, ce qui permet de simuler un paquet d'ondes.

Les calculs sont alors beaucoup plus simples, mais comportent de nombreux pièges. En règle générale, il faut garder à l'esprit le sens physique de ϵ qui représente la dispersion en énergie de la particule incidente et ne faire tendre ϵ vers zéro qu'à la fin des calculs.

Supposons donc qu'à l'instant $t = 0$, la particule ait été préparée de telle manière qu'elle se trouve dans l'état $|\psi_i^+ \rangle_\epsilon$ défini par la relation (59). $|\psi_i^+ \rangle_\epsilon$ n'est pas un état propre de H . C'est un état approché ayant une dispersion ϵ en énergie. Il évolue, après $t = 0$, sous l'effet du hamiltonien $H = T + V$ et à un instant t , il devient

$$(60) \quad |\psi_i^+(t) \rangle_\epsilon = e^{-i \frac{Ht}{\hbar}} |\psi_i^+ \rangle_\epsilon$$

La probabilité de trouver à l'instant t la particule dans l'état $|\phi_j \rangle$, $P_{ji}(t)$ s'écrit :

$$(61) \quad P_{ji}(t) = |\langle \phi_j | \psi_i^+(t) \rangle_\epsilon|^2$$

Nous allons tout d'abord calculer la dérivée à l'instant $t = 0$ de cette quantité, puis nous rattacherons cette dérivée à la section efficace.

.../...

b) Calcul de $\left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t) \right]_{t=0}$

En dérivant la formule (60) par rapport au temps, on obtient :

$$(62) \quad \frac{d}{dt} | \psi_i^+ (t) \rangle_\epsilon = \frac{1}{i\hbar} H e^{-i \frac{Ht}{\hbar}} | \psi_i^+ \rangle_\epsilon$$

Compte tenu de (61) et (62), on a :

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t) \right]_{t=0} &= \left[\frac{d}{dt} \langle \phi_j | \psi_i^+(t) \rangle_\epsilon \epsilon \langle \psi_i^+(t) | \phi_j \rangle \right]_{t=0} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\langle \phi_j | H | \psi_i^+ \rangle_\epsilon \epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \psi_i^+ \rangle_\epsilon \epsilon \langle \psi_i^+ | H | \phi_j \rangle \right] \end{aligned}$$

Le terme entre crochets est égal à la différence de deux termes complexes conjugués l'un de l'autre. On a donc

$$\left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t) \right]_{t=0} = \frac{2}{\hbar} I_m \left[\langle \phi_j | H | \psi_i^+ \rangle_\epsilon \epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle \right] \quad (63)$$

Rappelons que $H = T + V$.

On a notamment

$$\langle \phi_j | T | \psi_i^+ \rangle_\epsilon \epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle = E_j | \langle \phi_j | \psi_i^+ \rangle_\epsilon |^2$$

($| \phi_j \rangle$ est en effet un état propre de T de valeur propre E_j).

Or $E_j | \langle \phi_j | \psi_i^+ \rangle_\epsilon |^2$ qui est réel, a sa partie imaginaire nulle.

Finalement, on peut donc, dans (63), remplacer H par V et on obtient

$$(64) \quad \left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t) \right]_{t=0} = \frac{2}{\hbar} I_m \left[\langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle_\epsilon \epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle \right]$$

Posons

$$(65) \quad \langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle_\epsilon = R_{ji}(\epsilon)$$

D'autre part, pour calculer $\epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle$, remplaçons $| \psi_i^+ \rangle_\epsilon$ par son expression (59); on obtient alors

.../...

$$(66) \quad \begin{aligned} \epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle &= \delta(i-j) + \frac{1}{E_i - E_j - i\epsilon} \epsilon \langle \psi_i^+ | V | \phi_j \rangle \\ &= \delta(i-j) + \frac{1}{E_i - E_j - i\epsilon} R_{ji}^{(\epsilon)*} \end{aligned}$$

Compte tenu de (65) et (66), (64) devient :

$$(67) \quad \left[\frac{d}{dt} P_{ji}(t) \right]_{t=0} = \frac{2}{\hbar} \left[I_m R_{ji}^\epsilon \delta(i-j) + \frac{\epsilon}{(E_i - E_j)^2 + \epsilon^2} | R_{ji}^{(\epsilon)} |^2 \right]$$

Nous n'avons en toute rigueur calculé la dérivée $\frac{d}{dt} P_{ji}(t)$ qu'au point $t = 0$. Cependant, on peut montrer, en calculant la dérivée seconde, que $\frac{d}{dt} P_{ji}$ varie très peu sur des temps inférieurs à \hbar/ϵ . On peut donc considérer $\frac{d}{dt} P_{ji}$ comme une constante, W_{ji} , donnée par la formule (67) et représentant la probabilité de transition par unité de temps vers l'état $|\phi_j\rangle$.

Comme nous l'avons déjà fait, nous allons supposer que $i \neq j$, autrement dit que l'observation se fait dans une direction différente de la direction incidente. On a alors, d'après (67),

$$(68) \quad W_{ji} = \frac{2}{\hbar} \frac{\epsilon}{(E_i - E_j)^2 + \epsilon^2} | R_{ji}^{(\epsilon)} |^2$$

Nous voyons que la probabilité de transition n'est appréciable que si l'énergie E_j est égale à E_i à ϵ près. Ceci rend compte de la conservation de l'énergie, compte tenu de l'incertitude ϵ sur l'état initial.

Nous devons calculer en fait la probabilité de transition par unité de temps $W(\Omega_j) d\Omega_j$ vers un état dont le vecteur d'onde k_j pointe dans l'angle solide $(\Omega_j, \Omega_j + d\Omega_j)$.

.../...

Nous avons évidemment (en supposant que R_{ji}^ϵ varie peu lorsque k_j varie autour de k_i)

$$(69) \quad W(\Omega_j) d\Omega_j = d\Omega_j \int k_j^2 dk_j W_{ji} \\ = d\Omega_j \frac{2\pi}{\hbar} |R_{ji}(\epsilon)|^2 \int k_j^2 dk_j \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{(E_i - E_j)^2 + \epsilon^2}$$

avec le changement de variable

$$E_j = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m}, \quad (69) \text{ devient}$$

$$W(\Omega_j) = \frac{2\pi}{\hbar} |R_{ji}(\epsilon)|^2 \frac{m}{\hbar^2} \int k_j dE_j \frac{\epsilon}{\pi [\epsilon^2 + (E_j - E_i)^2]}$$

Si ϵ est suffisamment petit, l'intégrale en E_j donne tout simplement k_i et on obtient

$$(70) \quad W(\Omega_j) = \frac{2\pi m k_i}{\hbar^3} |R_{ji}(\epsilon)|^2 \quad (\text{avec } k_j = k_i \text{ dans } R_{ji}^\epsilon)$$

c) Calcul de la section efficace :

Il ne nous reste plus qu'à calculer le flux de l'onde plane incidente $|\phi_i\rangle$. En représentation $|\vec{r}\rangle$, $\langle \vec{r} | \phi_i \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$

$$\text{et } J = v_i \rho = \frac{\hbar k_i}{m} |\phi_i(r)|^2 = \frac{\hbar k_i}{m} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3$$

Le flux est également indépendant du temps. En utilisant (49), il vient alors

$$(71) \quad \sigma_\epsilon(\Omega_j) = \frac{W(\Omega_j)}{J} = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |R_{ji}(\epsilon)|^2$$

Ce n'est que maintenant que nous pouvons faire tendre ϵ vers zéro. D'après (65), on a

$$R_{ji}(\epsilon) = \langle \phi_j | V | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | V \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \psi_i^+ \rangle_\epsilon$$

.../...

Lorsqu'on fait tendre $\epsilon \rightarrow 0$, les seules divergences pourraient provenir du terme en $\frac{1}{E_i - T + i\epsilon}$. Mais cet opérateur est entouré par les opérateurs V et n'agit pas directement sur une fonction $|\phi_j\rangle$.

On peut ainsi montrer qu'en général, $R_{ji}^{(\epsilon)}$ converge régulièrement vers $\langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle = R_{ji}$ lorsque $\epsilon \rightarrow 0$. Lorsque ϵ est suffisamment petit, $R_{ji}^{(\epsilon)}$ est pratiquement égal à R_{ji} et varie très peu quand k_j varie autour de k_i , ce qui justifie l'hypothèse faite pour établir (69) et permet de remplacer R_{ji} par $R(k_i, \Omega_j; k_i, \Omega_i)$.

Finalement

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sigma_\epsilon(\Omega) = \sigma(\Omega)$$

avec $\sigma(\Omega) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |R(k_i, \Omega_j; k_i, \Omega_i)|^2$

Nous retrouvons ainsi l'expression (58).

d) Remarques diverses :

α) Ressemblance de la formule (68) avec la règle d'or de Fermi :

La formule (68), donnant la probabilité par unité de temps W_{ji} est rigoureuse. Cependant, si on remplace R_{ji} par $\langle \phi_j | V | \phi_i \rangle = V_{ji}$ (approximation de Born), on obtient la relation approchée

$$W_{ji} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |V_{ji}|^2$$

qui n'est autre que la règle d'or de Fermi.

β) Difficultés de la théorie formelle des collisions :

Nous avons longuement insisté sur le fait qu'il fallait raisonner avec des états $|\psi_i^+\rangle_\epsilon$ avec ϵ fini non nul, de façon à simuler un paquet d'ondes physique de dispersion en énergie ϵ . Si dans l'expression (61) :

$$P_{ji}(t) = |\langle \phi_j | \psi_i^+(t) \rangle_\epsilon|^2$$

on avait fait tendre dès le début ϵ vers zéro, $|\psi_i^+(t)\rangle_\epsilon$ aurait été remplacé à la limite par l'état stationnaire $|\psi_i^+\rangle$ $e^{-i\frac{E_i t}{\hbar}}$ et $P_{ji}(t)$ aurait été une constante indépendante du temps. On aurait alors eu $W_{ji} = 0$.

.../...

De même si dans l'expression (63) de W_{ji} :

$$W_{ji} = \frac{2}{\hbar} I_m \langle \phi_j | H | \psi_i^+ \rangle_\epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle$$

on avait fait tendre ϵ vers zéro, et remplacé $|\psi_i^+\rangle_\epsilon$ par $|\psi_i^+\rangle$, fonction propre de H de valeur propre E_i , on aurait eu

$$W_{ji} = \frac{2}{\hbar} E_i I_m |\langle \phi_j | \psi_i^+ \rangle|^2 = 0.$$

On voit ainsi clairement qu'en théorie formelle des collisions il ne faut faire tendre $\epsilon \rightarrow 0$ qu'à la fin des calculs. Ceci ne résulte pas d'un simple artifice mathématique, mais se trouve lié à la signification physique même de ϵ .

Citons comme dernier exemple le cas où, au lieu de traiter le spectre continu, on a enfermé la particule dans une boîte de côté L. On est alors amené à la fin des calculs à faire tendre $L \rightarrow \infty$ et $\epsilon \rightarrow 0$. Or, il intervient dans le calcul des termes du type ϵL^3 qui conduisent à une forme indéterminée : c'est la nature physique de ϵ qui permet de lever l'indétermination : ϵ étant la dispersion en énergie du "pseudo paquet d'ondes", la longueur de ce dernier est de l'ordre de $\frac{\hbar}{\epsilon} v$. Pour que les conditions aux limites ne modifient pas le problème, il faut évidemment que l'on ait $L \gg \lambda$ soit $L\epsilon \gg \hbar v$. Il faut donc à la fin des calculs faire tendre $\epsilon L^3 \rightarrow \infty$.

γ) Expression de la section efficace en fonction de l'amplitude de diffusion $f(k_i, \theta, \phi)$:

En posant dans la formule (14), page 100, $k_i \cdot \vec{n} = k_j$, $f_+(\vec{k}_i, \theta, \phi)$ devient une fonction de \vec{k}_i et de Ω_j qui s'écrit

$$(72) \quad f_+(\vec{k}_i, \Omega_j) = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}'} v(\vec{r}') \psi_{k_i}^+(\vec{r}') d^3(r')$$

$$= -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} (2\pi)^3 R_{ji} = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} R_{ji}$$

On peut donc dans (58) remplacer R_{ji} par $-\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} f(\vec{k}_i, \Omega_j)$. Soit finalement

$$(73) \quad \sigma(\Omega_j) = |f(\vec{k}_i, \Omega_j)|^2$$

.../...

4°) Théorème optique

Etudions la quantité $\sum_j W_{ji}$.

Elle s'écrit, d'après (63),

$$\begin{aligned} \sum_j W_{ji} &= \frac{2}{\hbar} I_m \left[\epsilon \langle \psi_i^+ | \phi_j \rangle \langle \phi_j | H | \psi_i^+ \rangle \right] \\ &= \frac{2}{\hbar} I_m \left[\epsilon \langle \psi_i^+ | H | \psi_i^+ \rangle \right] \end{aligned}$$

(compte tenu de la relation de fermeture $\sum_j | \phi_j \rangle \langle \phi_j | = 1$).

Or l'opérateur H est hermitique et sa valeur moyenne dans l'état $| \psi_i^+ \rangle$ est réelle. On a donc

$$(74) \quad \sum_j W_{ji} = 0$$

La relation (74) exprime le fait que la somme des probabilités de transition par unité de temps vers tous les états $| \phi_j \rangle$ est nulle : c'est une équation de conservation de la probabilité de présence globale de la particule : en effet, en intégrant (74) on arrive à l'équation

$$\sum_j P_{ji} = C^{te} \text{ (indépendante du temps)}$$

qui exprime le fait que la somme des probabilités pour que la particule soit dans un état $| \phi_j \rangle$ quelconque est constante.

La relation (74), compte tenu de (67), conduit à :

$$\frac{2}{\hbar} I_m R_{ii}(\epsilon) + \frac{2}{\hbar} \iint k_j^2 dk_j d\Omega_j \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + (E_i - E_j)^2} | R_{ji}^\epsilon |^2 = 0$$

Si ϵ est suffisamment petit, $\frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + (E_i - E_j)^2}$ se comporte comme une distribution de Dirac. On a alors

$$\frac{2}{\hbar} I_m R_{ii}(\epsilon) + \frac{2\pi m k_i}{\hbar^3} \int d\Omega_j | R_{ji}^\epsilon |^2 = 0$$

.../...

ou, à la limite où $\epsilon \rightarrow 0_+$:

$$\frac{2}{\hbar} I_m R_{ii} + \frac{\hbar k_i}{(2\pi)^3 m} \int \sigma(\Omega_j) d\Omega_j = 0$$

ce qui s'écrit encore, compte tenu de (50) :

$$(75) \quad \sigma_{\text{total}} = - (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2 k_i} I_m R_{ii}$$

ou bien, compte tenu de (72) :

$$(75') \quad \sigma_{\text{total}} = \frac{4\pi}{k_i} I_m f(\vec{k}_i, 0)$$

La relation (75) (ou 75') porte le nom de relation de Bohr-Peierls-Placzek et traduit le "Théorème optique" : la section efficace totale de diffusion est proportionnelle à la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion vers l'avant.

Le théorème optique se présente comme une conséquence de la conservation de la norme ou de la probabilité de présence de la particule : physiquement, la probabilité de présence globale de la particule doit se conserver au cours de la collision. Pour qu'il apparaisse, après collision, une probabilité de présence non nulle dans des directions autres que la direction incidente, il faut donc qu'après la collision, la probabilité de présence dans la direction incidente soit plus petite qu'avant la collision. Ceci n'est possible que s'il existe une interférence destructrice entre l'onde transmise (qui est identique à l'onde incidente) et l'onde diffusée vers l'avant, décrite à l'aide de $f(\vec{k}_i, 0)$. La quantité dont diminue la probabilité de présence dans la direction incidente mesure l' "absorption" sur le faisceau incident qui est égale à la probabilité totale de diffusion dans toutes les autres directions, liée à σ_{total} . Il est donc naturel qu'il existe une relation entre σ_{total} et $f(\vec{k}_i, 0)$. Le théorème optique montre de plus que c'est la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion vers l'avant $f(\vec{k}_i, 0)$ qui

.../...

décrit l'absorption sur le faisceau incident.

5°) Approximation de Born

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la quantité essentielle pour le calcul des sections efficaces de collision est l'élément de matrice R_{ji} .

Or on a :

$$R_{ji} = \langle \phi_j | V | \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_j | V | \phi_i \rangle + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \langle \phi_j | V \frac{1}{E_i - T + i\epsilon} V | \psi_i^+ \rangle$$

Soit en introduisant dans le dernier membre la relation de fermeture

$$\sum_k | \phi_k \rangle \langle \phi_k | = 1$$

$$(76) \quad R_{ji} = V_{ji} + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int dk \frac{V_{jk} R_{ki}}{E_i - E_k + i\epsilon}$$

L'équation intégrale (76) est l'analogue pour les éléments de la matrice de Réaction de l'équation de Lippmann-Schwinger pour les états de collision. Pour résoudre les différents problèmes de collision, on est amené à appliquer à (76) les diverses méthodes de résolution et d'approximation des équations intégrales.

On peut notamment faire le développement en série de Neumann-Liouville:

$$(77) \quad R_{ji} = V_{ji} + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \int \frac{V_{jk} V_{ki}}{E_i - E_k + i\epsilon} dk + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \iint \frac{V_{jk} V_{kl} V_{li}}{(E_i - E_k + i\epsilon)(E_i - E_l + i\epsilon)} dk dl + \dots$$

qui porte le nom de Développement de Born des éléments de la matrice de réaction. Ce développement permet de calculer la section efficace sous forme d'un développement limité en V .

Au premier ordre, nous avons l'approximation de Born : $R_{ji} = V_{ji}$ qui conduit à la section efficace :

$$(78) \quad \sigma_1(\Omega_j) = \frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4} |V_{ji}|^2$$

Nous n'aborderons pas ici la discussion de la validité de cette approximation, ni de ses applications.

.../...

E - Matrice S

Nous allons maintenant définir et étudier de façon précise la matrice de collision S.

1°) Rappels sur la représentation d'interaction (ou "point de vue de Dirac")

Dans le point de vue de Schrödinger, l'état $|\psi(t)\rangle$ évolue conformément à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

ou encore sous l'effet de l'opérateur unitaire $U(t'', t')$

$$|\psi(t'')\rangle = U(t'', t') |\psi(t')\rangle$$

$U(t'', t')$ vérifiant l'équation

$$i\hbar \frac{d}{dt''} U(t'', t') = H U(t'', t')$$

Effectuons sur les vecteurs d'états et sur les observables la transformation unitaire définie par l'opérateur $e^{i \frac{Tt}{\hbar}}$. $|\psi(t)\rangle$ et V deviennent alors :

$$(79-a) \quad |\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{i \frac{Tt}{\hbar}} |\psi(t)\rangle$$

$$(79-b) \quad \tilde{V}(t) = e^{i \frac{Tt}{\hbar}} V e^{-i \frac{Tt}{\hbar}}$$

Il est alors immédiat de montrer que $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ évolue dans le temps conformément à l'équation :

$$(80) \quad i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{V}(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle$$

.../...

Par définition $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ est le vecteur d'état du système dans la "représentation" d'interaction. L'équation (80) montre que $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ n'évolue pas si l'interaction V est nulle : autrement dit, le point de vue d'interaction sépare dans le mouvement ce qui provient du hamiltonien de la particule libre T et ce qui provient du potentiel V qui décrit la collision.

On peut montrer aisément que l'équation (80) est équivalente à :

$$(81) \quad |\tilde{\psi}(t'')\rangle = \tilde{U}(t'', t') |\tilde{\psi}(t')\rangle$$

où $\tilde{U}(t'', t')$ est l'opérateur unitaire défini par

$$(82) \quad \tilde{U}(t'', t') = e^{i \frac{Tt''}{\hbar}} U(t'', t') e^{-i \frac{Tt'}{\hbar}}$$

vérifiant l'équation

$$(83) \quad i\hbar \frac{d}{dt''} \tilde{U}(t'', t') = \tilde{V}(t'') \tilde{U}(t'', t')$$

et possédant les mêmes propriétés de groupe que $U(t'', t')$:

$$\begin{cases} (84-a) & \tilde{U}(t'', t') = \tilde{U}(t'', t) \tilde{U}(t, t') \\ (84-b) & \tilde{U}(t'', t') = \tilde{U}^{-1}(t', t'') = \tilde{U}^\dagger(t', t'') \\ (84-c) & \tilde{U}(t, t) = 1 \end{cases}$$

Les opérateurs T et V étant indépendants du temps, nous pouvons de plus écrire :

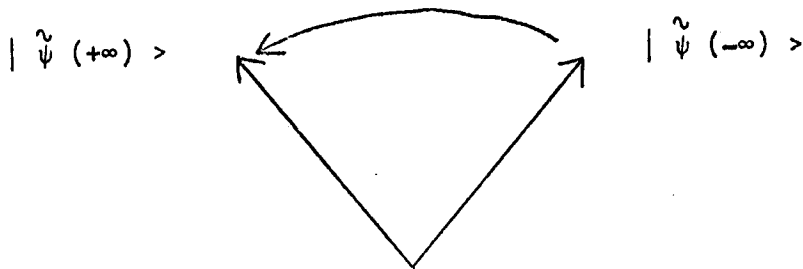
$$U(t'', t') = e^{-i \frac{H}{\hbar} (t'' - t')}$$

et l'équation (82) devient alors :

$$(85) \quad \tilde{U}(t'', t') = e^{i \frac{Tt''}{\hbar}} e^{-i \frac{H}{\hbar} (t'' - t')} e^{-i \frac{Tt'}{\hbar}}$$

.../...

L'intérêt de la représentation d'interaction dans le problème de la collision réside dans le fait que le vecteur d'état n'évolue pas si l'interaction est nulle : longtemps avant ou après la collision, les deux systèmes dont on étudie l'évolution sont éloignés l'un de l'autre; ils n'interagissent pas et le vecteur d'état qui les représente dans la représentation d'interaction est immobile : la collision doit donc faire évoluer le vecteur d'état du système d'une position fixe, dans le passé lointain que nous noterons $|\tilde{\psi}(-\infty)\rangle$ à une autre position fixe, dans le futur lointain que nous noterons $|\tilde{\psi}(+\infty)\rangle$, conformément à la figure ci-dessous



Nous allons étudier, dans ce qui suit, la transformation S qui permet de passer de $|\tilde{\psi}(-\infty)\rangle$ à $|\tilde{\psi}(+\infty)\rangle$:

$$|\tilde{\psi}(+\infty)\rangle = S |\tilde{\psi}(-\infty)\rangle$$

et nous allons voir dans quelle mesure on peut assimiler S à $\tilde{U}(+\infty, -\infty)$.

.../...

2°) Définition de la matrice S. Méthode
des paquets d'ondes

a) Position du problème

Soient $|\tilde{\phi}_A\rangle$ et $|\tilde{\phi}_B\rangle$ deux paquets d'ondes libres en représentation d'interaction. Ces paquets n'évoluent pas au cours du temps et peuvent s'écrire :

$$(86-a) \quad |\tilde{\phi}_A\rangle = \int C_A(i) |\phi_i\rangle di$$

$$(86-b) \quad |\tilde{\phi}_B\rangle = \int C_B(j) |\phi_j\rangle dj$$

Les états $|\tilde{\phi}_A\rangle$ et $|\tilde{\phi}_B\rangle$ sont des états physiques puisque leur norme est finie.

Considérons la quantité

$$\langle \tilde{\phi}_B | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\phi}_A \rangle$$

qui représente l'amplitude de probabilité pour que le système étant dans l'état $|\tilde{\phi}_A\rangle$ à l'instant t' se trouve dans l'état $|\tilde{\phi}_B\rangle$ à l'instant t'' .

Nous allons montrer que cette quantité admet une limite lorsque $t' \rightarrow -\infty$ et $t'' \rightarrow +\infty$ et nous appellerons cette limite élément de matrice de la matrice de collision S entre $\langle \tilde{\phi}_B |$ et $|\tilde{\phi}_A\rangle$:

$$(87) \quad \lim_{\substack{t' \rightarrow -\infty \\ t'' \rightarrow +\infty}} \langle \tilde{\phi}_B | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\phi}_A \rangle = \langle \tilde{\phi}_B | S | \tilde{\phi}_A \rangle$$

.../...

b) Définition et propriétés des vecteurs $|\tilde{\psi}_A^+(t)\rangle$ et $|\tilde{\psi}_B^-(t)\rangle$

Dans la représentation de Schrödinger, considérons les deux paquets de collision associés à $|\phi_A(t)\rangle$ et $|\phi_B(t)\rangle$ que nous avons étudiés au § C :

$$|\psi_A^+(t)\rangle = \int c_A(i) |\psi_i^+\rangle e^{-i \frac{E_i t}{\hbar}} di$$

$$|\psi_B^-(t)\rangle = \int c_B(j) |\psi_j^-\rangle e^{-i \frac{E_j t}{\hbar}} dj$$

D'après (47-a), (48) et (79-a), nous savons que

$$(88-a) \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} |\psi_A^+(t)\rangle = |\phi_A(t)\rangle = e^{-i \frac{Tt}{\hbar}} |\tilde{\phi}_A\rangle$$

$$(88-b) \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} |\psi_B^-(t)\rangle = |\phi_B(t)\rangle = e^{-i \frac{Tt}{\hbar}} |\tilde{\phi}_B\rangle$$

En passant en représentation d'interaction :

$$|\tilde{\psi}_A^+(t)\rangle = e^{i \frac{Tt}{\hbar}} |\psi_A^+(t)\rangle$$

$$|\tilde{\psi}_B^-(t)\rangle = e^{i \frac{Tt}{\hbar}} |\psi_B^-(t)\rangle$$

On a d'après (88-a) et (88-b) :

$$(89-a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lim_{t \rightarrow -\infty} |\tilde{\psi}_A^+(t)\rangle = |\tilde{\phi}_A\rangle \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} |\tilde{\psi}_B^-(t)\rangle = |\tilde{\phi}_B\rangle \end{array} \right.$$

.../...

c) Limite de $\langle \tilde{\phi}_B | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\phi}_A \rangle$

Considérons la quantité $\langle \tilde{\psi}_B^-(t'') | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\psi}_A^+(t') \rangle$

D'après (84-a), elle est égale à

$$\langle \tilde{\psi}_B^-(t'') | \tilde{U}(t'', 0) \tilde{U}(0, t') | \tilde{\psi}_A^+(t') \rangle = \langle \tilde{\psi}_B^-(0) | \tilde{\psi}_A^+(0) \rangle$$

et donc indépendante de t' et de t'' .

D'autre part, d'après (89-a) et (89-b), la différence

$$\langle \tilde{\phi}_B | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\phi}_A \rangle - \langle \tilde{\psi}_B^-(t'') | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\psi}_A^+(t') \rangle$$

tend vers zéro lorsque $t'' \rightarrow +\infty$ et $t' \rightarrow -\infty$.

On en déduit donc :

$$(90) \quad \lim_{\substack{t' \rightarrow -\infty \\ t'' \rightarrow +\infty}} \langle \tilde{\phi}_B | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\phi}_A \rangle = \langle \tilde{\psi}_B^-(0) | \tilde{\psi}_A^+(0) \rangle$$

ce qui constitue la propriété annoncée au § a).

On a donc, d'après (87) :

$$(91) \quad \langle \tilde{\phi}_B | S | \tilde{\phi}_A \rangle = \langle \tilde{\psi}_B^-(0) | \tilde{\psi}_A^+(0) \rangle$$

d) Matrice S

A l'instant $t = 0$, la "représentation" d'interaction est équivalente à celle de Schrödinger. Nous avons donc

$$\begin{aligned} | \tilde{\psi}_A^+(0) \rangle &= | \psi_A^+(0) \rangle = \int C_A(i) | \psi_i^+ \rangle di \\ | \tilde{\psi}_B^-(0) \rangle &= | \psi_B^-(0) \rangle = \int C_B(j) | \psi_j^- \rangle dj \end{aligned}$$

et (91) s'écrit :

$$(92) \quad \langle \tilde{\phi}_B | S | \tilde{\phi}_A \rangle = \iint C_A(i) C_B^*(j) \langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle di dj$$

Mais, d'autre part, grâce à la relation de fermeture, on a

$$\begin{aligned} (93) \quad \langle \tilde{\phi}_B | S | \tilde{\phi}_A \rangle &= \iint di dj \langle \tilde{\phi}_B | \phi_j \rangle \langle \phi_j | S | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \tilde{\phi}_A \rangle \\ &= \iint di dj C_B^*(j) C_A(i) \langle \phi_j | S | \phi_i \rangle \end{aligned}$$

.../...

(92) et (93) nous conduisent à poser

$$(94) \quad \langle \phi_j | S | \phi_i \rangle = \langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle$$

ce qui rejoint la définition formelle (28) de la matrice de collision :

$$S_{ji} = \langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle = \delta(i - j) - 2\pi i \delta(E_i - E_j) R_{ji}$$

Les éléments de matrice S_{ji} apparaissent ainsi comme des distributions qui agissent sur les fonctions $C_B^*(j) C_A(i)$ (cf équation 93).

Remarque :

Nous avons montré que $\langle \tilde{\phi}_B | \tilde{U}(t'', t') | \tilde{\phi}_A \rangle$ admet une limite lorsque $t' \rightarrow -\infty$ et $t'' \rightarrow +\infty$, lorsque $|\phi_A\rangle$ et $|\phi_B\rangle$ sont des paquets d'ondes.

Nous avons vu que cette limite se calcule alors naturellement à l'aide des éléments de matrice $\langle \phi_j | S | \phi_i \rangle = \langle \psi_j^- | \psi_i^+ \rangle$.

Mais nous n'avons, en aucune façon, prouvé que l'opérateur $\tilde{U}(t'', t')$ admet une limite lorsque $t' \rightarrow -\infty$ et $t'' \rightarrow +\infty$.

Nous allons étudier maintenant la quantité $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$ et nous constaterons notamment qu'elle n'admet pas de limite lorsque $\tau \rightarrow \infty$.

3°) Calcul direct de $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$

Au lieu de raisonner sur des paquets d'ondes, nous allons revenir à une théorie formelle des collisions et raisonner sur des états libres $|\phi_i\rangle$. Nous savons qu'il faut alors (cf § C et D) introduire dans l'interaction un facteur de convergence dont nous avons suffisamment explicité la signification physique. Nous allons procéder ici d'une façon quelque peu différente, d'une part pour montrer que l'opérateur $\tilde{U}(t'', t')$ n'admet pas en toute rigueur de limite pour $t'' \rightarrow +\infty$ et $t' \rightarrow -\infty$, et d'autre part parce que la méthode que nous allons employer est celle qu'utilisent de nombreux auteurs pour introduire la matrice S et calculer la section efficace de collision.

.../...

Nous allons calculer l'amplitude de probabilité $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$ pour que le système qui était à l'instant $-\tau$ dans l'état libre représenté dans le point de vue d'interaction par le ket fixe $|\phi_i\rangle$ se trouve à l'instant $+\tau$ dans l'état $|\phi_j\rangle$. Nous étudierons ce que devient cette quantité lorsque τ tend vers l'infini et dans quelle mesure il est possible alors de lui donner un sens.

L'équation (83), compte tenu de (84-c), conduit pour $\tilde{U}(\tau, -\tau)$ à l'équation intégrale :

$$(95) \quad \tilde{U}(\tau, -\tau) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} \tilde{V}(t') \tilde{U}(t', -\tau) dt'$$

dont le développement par itérations successives est :

$$(96) \quad \begin{aligned} \tilde{U}(\tau, -\tau) = & 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} \tilde{V}(t') dt' \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') \\ & + \dots \end{aligned}$$

Ce développement (96) a été rencontré à diverses reprises sous des formes légèrement différentes : en effet, d'après (82), on a

$$(97) \quad \tilde{U}(\tau, -\tau) = e^{i \frac{T\tau}{\hbar}} U(\tau, -\tau) e^{+i \frac{T\tau}{\hbar}}$$

D'autre part, pour $\tau > 0$, $U(\tau, -\tau)$ est identique à l'opérateur fonction de Green avancée $\mathcal{K}_+(\tau, -\tau)$ (cf formule 39, page 82).

On a donc alors

$$(98) \quad \tilde{U}(\tau, -\tau) = e^{i \frac{T\tau}{\hbar}} \mathcal{K}_+(\tau, -\tau) e^{i \frac{T\tau}{\hbar}} \quad (\tau > 0)$$

D'autre part, l'opérateur fonction de Green avancée du système libre ($V = 0$) s'écrit :

$$(99) \quad \mathcal{K}_0^+(t'', t') = e^{-i \frac{T(t''-t')}{\hbar}} \theta(t'' - t')$$

Compte tenu de (79-b), (98) et (99), le développement (96) est identique au développement en série de Neumann-Liouville de l'opérateur fonction de Green avancée (cf formule 43, page 83).

Il faut cependant remarquer que dans le développement (96), les temps sont rangés dans l'ordre $-\tau < \dots < t'' < t' < \tau$ et que les opérateurs $\tilde{V}(t')$ et $\tilde{V}(t'')$ ne commutent pas, leur ordre dans les intégrales doit être conservé.

A l'aide de (96), nous allons étudier le développement en puissance de V de l'amplitude de probabilité $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$:

a) Terme d'ordre zéro :

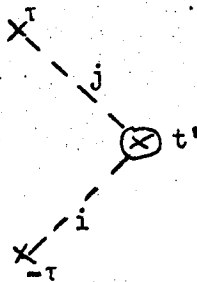
$$\langle \phi_j | 1 | \phi_i \rangle = \delta(i - j)$$

b) Terme d'ordre 1 :

$$(100) \quad \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} \langle \phi_j | \tilde{V}(t') | \phi_i \rangle dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\tau}^{\tau} \langle \phi_j | e^{i \frac{Tt'}{\hbar}} V e^{-i \frac{Tt'}{\hbar}} | \phi_i \rangle dt'$$

$$= \frac{1}{i\hbar} V_{ji} \int_{-\tau}^{\tau} e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}} dt'$$

Il correspond à ce terme l'ensemble des diagrammes :



qui décrivent une transition à l'instant t' de l'état i à l'état j sous l'effet de l'interaction V . Le terme du premier ordre représente l'interférence des chemins correspondant aux diverses valeurs de t' . Chaque chemin est pondéré par son amplitude de probabilité $e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}} V_{ji}$.

.../...

Cette fonction a une largeur de l'ordre de $\frac{2\pi V}{\tau}$, ce qui justifie l'inégalité (101).

Cependant, pour une valeur fixée de $E_j - E_i$, cette fonction n'admet pas de limite lorsque $\tau \rightarrow \infty$. L'opérateur $U(\tau, -\tau)$ n'a donc pas de limite lorsque $\tau \rightarrow \infty$ puisque son élément de matrice $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$, au premier ordre, n'en a pas. Physiquement, cette absence de limite se comprend aisément : l'introduction brutale à un instant donné $(-\tau)$ d'un état propre $|\phi_i\rangle$ du hamiltonien libre T fait apparaître un régime "transitoire" qui subsiste à l'instant τ (quel que grand que soit τ) et qui explique l'oscillation et l'absence de limite lorsque $\tau \rightarrow \infty$, de $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$. Nous aurions évité ces régimes transitoires gênants et qui n'ont pas de sens physique en introduisant dans V un facteur de convergence (branchement adiabatique) ou en introduisant progressivement l'état initial.

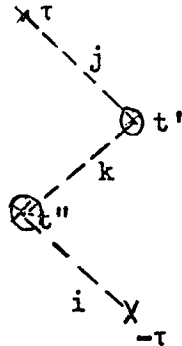
Nous pouvons également remarquer que les états physiques réels sont normés (paquets d'ondes) et qu'en conséquence, les éléments de matrice de $\tilde{U}(\tau, -\tau)$ doivent être calculés sur des fonctions de carré sommable, les éléments de matrice $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$ agissant sur ces fonctions comme des distributions. Nous savons alors, qu'au sens des distributions, $\delta^{(\tau)}(E_j - E_i)$ tend vers la distribution de Dirac $\delta(E_j - E_i)$ lorsque $\tau \rightarrow \infty$. Nous pouvons donc dire que le terme du premier ordre du développement de $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$ admet, lorsque $\tau \rightarrow \infty$, une limite au sens des distributions agissant sur les fonctions d'onde de carré sommable, cette limite étant $-2\pi i V_{ji} \delta(E_j - E_i)$.

.../...

c) Termes d'ordre 2 :

$$\begin{aligned}
 (104) \quad & \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \langle \phi_j | \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') | \phi_i \rangle = \\
 & = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' \langle \phi_j | \tilde{V}(t') | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \tilde{V}(t'') | \phi_i \rangle \\
 & = \sum_k V_{jk} V_{ki} \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' e^{i \frac{(E_j - E_k)t'}{\hbar}} e^{i \frac{(E_k - E_i)t''}{\hbar}} \\
 & = \sum_k V_{jk} V_{ki} \int_{-\tau}^{\tau} dt' \int_{-\tau}^{t'} dt'' e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}} e^{i \frac{(E_k - E_i)(t'' - t')}{\hbar}}
 \end{aligned}$$

Au terme (104) correspondent les diagrammes du type :



qui décrivent l'évolution du système de l'état $|\phi_i\rangle$ à l'état $|\phi_j\rangle$, via l'état $|\phi_k\rangle$, sous l'effet de deux transitions aux instants t'' et t' . Pour obtenir le terme du deuxième ordre (104), il faut faire interférer tous les chemins de ce type en sommant sur t' compris entre $-\tau$ et $+\tau$, puis sur $t'' - t'$ compris entre -2τ et 0 et enfin sur l'état intermédiaire k . Nous pouvons enfin faire tendre τ vers l'infini pour obtenir, comme au premier ordre, une distribution.

.../...

Fixons d'abord l'état intermédiaire $|\phi_k\rangle$ et sa durée $t'' - t'$. La sommation sur l'exponentielle $e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}}$ fait, comme pour le premier ordre, que l'interférence est destructrice si

$$\frac{(E_j - E_i) \tau}{\hbar} \gg 1$$

L'amplitude de probabilité est encore nulle si l'énergie de l'état initial n'est pas égale à celle de l'état final :

$$\frac{1}{i\hbar} \int_{-T}^T e^{i \frac{(E_j - E_i)t'}{\hbar}} dt' = -2\pi i \delta(\tau) (E_j - E_i).$$

Supposons maintenant que $E_j = E_i$, fixons l'état intermédiaire $|\phi_k\rangle$ et sommons sur la durée de la transition intermédiaire $t'' - t'$: Deux cas se présentent alors

α) $E_k = E_i = E_j$: le facteur de phase est le même quel que soit $t'' - t'$ (égal à 1) : tous les chemins interfèrent de façon constructive et la durée de la transition intermédiaire peut prendre toutes les valeurs possibles : on dit que l'on a une transition intermédiaire réelle.

β) $E_k \neq E_i, E_j$: d'un chemin à l'autre, la phase varie. Il va y avoir une interférence partiellement destructrice : il faut calculer l'intégrale

$$(105) \quad \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{i\hbar} \int_{-2\tau}^0 e^{-i \frac{(E_i - E_k)u}{\hbar}} du$$

en posant $u = t'' - t'$.

Cette intégrale n'admet pas de limite au sens des fonctions, mais nous savons qu'au sens des distributions, elle tend vers $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{E_i - E_k + i\varepsilon}$ qui, pour

$E_i \neq E_k$ est égal à $\frac{1}{E_i - E_k}$.

.../...

Nous obtenons, à un facteur 2 près, le même résultat si dans l'intégrale (105), on prend comme borne inférieure

$$2\tau = \left| \frac{\pi\mathcal{H}}{E_i - E_k} \right|.$$

En effet

$$\frac{1}{i\mathcal{H}} \int_{-\frac{\pi\mathcal{H}}{E_i - E_k}}^0 e^{-i \frac{(E_i - E_k) u}{\mathcal{H}}} du = \frac{2}{E_i - E_k}.$$

C'est dans cette mesure que l'on peut dire que ces transitions que l'on appelle virtuelles, car elles ne conservent pas l'énergie, durent un temps de l'ordre de $\mathcal{H}/\Delta E$.

Si on résume les résultats précédents, le terme d'ordre 2 du développement de $\langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$ tend au sens des distributions, lorsque $\tau \rightarrow \infty$, vers

$$-2\pi i \delta(E_j - E_i) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_k \frac{V_{jk} V_{ki}}{E_i - E_k + i\epsilon}$$

Si on résume les résultats des § a), b) et c), on obtient :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle = \delta(i-j) - 2\pi i \delta(E_j - E_i) \left[V_{ji} + \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \frac{V_{jk} V_{ki}}{E_i - E_k + i\epsilon} + \dots \right]$$

(au sens des distributions)

Soit, en rapprochant ce résultat de la formule (77) de la page 142 :

$$\begin{aligned} (106) \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \langle \phi_j | \tilde{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle &= \delta(i-j) - 2\pi i \delta(E_j - E_i) R_{ji} \\ &= S_{ji} \end{aligned}$$

.../...

La formule (106) nous montre donc, qu'au sens des distributions sur les fonctions d'onde de carré sommable, $\langle \phi_j | U(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle$ tend vers S_{ji} et on retrouve ainsi les résultats du § 2°).

Remarque importante : Calculons la probabilité de transition

$|\langle \phi_j | \hat{U}(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle|^2$ à la limite $\tau \rightarrow \infty$. Si $i \neq j$, la relation (106) nous conduit à l'expression

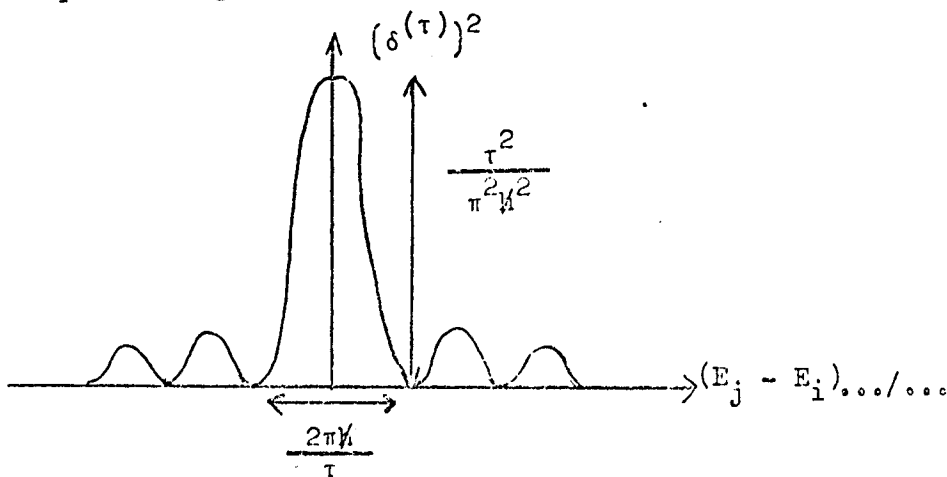
$$4\pi^2 |R_{ji}|^2 \left[\delta(E_i - E_j) \right]^2$$

qui fait intervenir le carré d'une distribution δ , ce qui n'a pas de sens. L'erreur à ne pas commettre est en effet de faire tendre τ , qui représente le temps physique de la collision, vers l'infini avant d'avoir achevé le calcul des grandeurs physiques.

Si on se souvient que $\delta(E_j - E_i)$ provient de la fonction $\delta^{(\tau)}(E_j - E_i)$, on doit envisager en fait la fonction

$$\left[\delta^{(\tau)} \right]^2 = \frac{1}{\pi^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_j - E_i) \tau}{\hbar}}{(E_j - E_i)^2}$$

qui est représentée sur la figure ci-dessous :



et que l'on peut encore écrire :

$$[\delta(\tau)]^2 = \tau \frac{1}{\pi^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_j - E_i) \tau}{\hbar}}{(E_j - E_i)^2 \tau}$$

Or

$$\frac{1}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{u\tau}{\hbar}}{u^2 \tau} = \frac{1}{\pi\hbar}$$

La fonction $\frac{1}{\pi^2} \frac{\sin^2 \frac{(E_j - E_i) \tau}{\hbar}}{(E_j - E_i)^2 \tau}$ tend donc au sens des distributions vers $\frac{1}{\pi\hbar} \delta(E_j - E_i)$ et $[\delta(\tau)]^2$ est équivalent à $\tau \frac{1}{\pi\hbar} \delta(\tau) (E_j - E_i)$.

On en déduit :

$$P_{ji} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} |\langle \phi_j | U(\tau, -\tau) | \phi_i \rangle|^2 \sim 2\tau \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\tau) (E_j - E_i) |R_{ji}|^2$$

d'où l'existence d'une probabilité de transition par unité de temps :

$$(107) \quad W_{ji} = \frac{P_{ji}}{2\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\tau) (E_j - E_i) |R_{ji}|^2$$

analogue à celle déjà trouvée par ailleurs (formule 68, page 136), et permettant de retrouver la section efficace de collision.

Le principe à suivre est donc, comme toujours, de ne faire tendre le temps de la collision (τ ou \hbar/ϵ) vers l'infini qu'un fois tous les calculs mathématiques achevés et les grandeurs physiques obtenues.

.../...

4°) Collisions entre particules identiques

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que le problème de collision de particules différentes. Nous allons voir maintenant que le formalisme de la matrice S permet de traiter aisément, en introduisant le principe de Pauli, le problème des collisions de particules identiques (bosons ou fermions). Nous allons au préalable analyser à nouveau une expérience de collision entre particules différentes :

a) Particules différentes

Envisageons, dans un problème à symétrie cylindrique, la diffusion de deux particules différentes A_1 et A_2 , dans le référentiel du centre de masse. Soient 0 et π les angles polaires des directions incidentes de A_1 et de A_2 et plaçons un détecteur dans l'angle polaire θ . L'amplitude de probabilité pour que la diffusion de A ait lieu dans l'angle θ (figure α) peut s'écrire :

$$\langle A_1 \theta, A_2 \pi - \theta | \hat{U}(\tau, -\tau) | A_1 0 A_2 \pi \rangle = S(\theta)$$

$S(\theta)$ est lié simplement (cf § 3°) à $R(\theta)$ qui permet de calculer la probabilité de transition et la section efficace.

De même l'amplitude de probabilité pour que la diffusion de A_2 ait lieu dans l'angle θ (figure β) peut s'écrire :

$$\langle A_1 \pi - \theta, A_2 \theta | \hat{U}(\tau, -\tau) | A_1 0 A_2 \pi \rangle = S(\pi - \theta)$$

.../...

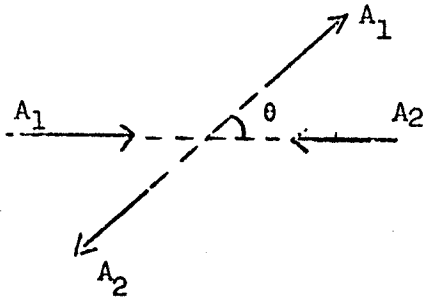


Figure α

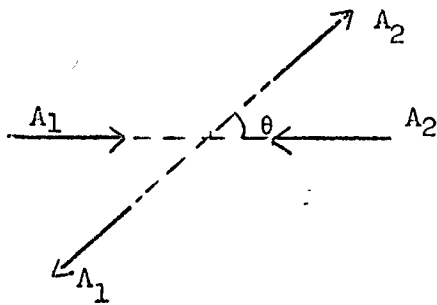


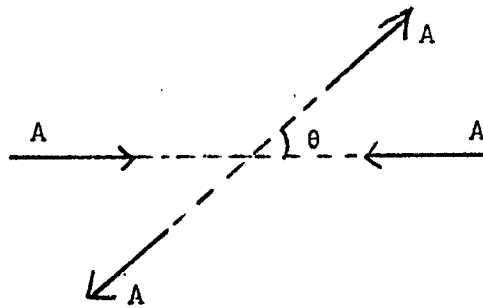
Figure β

La probabilité de trouver la particule A_1 dans la direction θ est $|S(\theta)|^2$. La probabilité de trouver la particule A_2 dans la direction θ est $|S(\pi - \theta)|^2$. Si maintenant, le détecteur ne permet pas de distinguer les particules différentes A_1 et A_2 et détecte donc indifféremment A_1 ou A_2 , la probabilité de trouver l'une quelconque des particules dans la direction θ est alors $|S(\theta)|^2 + |S(\pi - \theta)|^2$.

b) Particules identiques

Le processus physique est maintenant le suivant : deux particules identiques du type A se dirigent l'une vers l'autre dans le référentiel du centre de masse. Elles interagissent et on cherche la probabilité pour qu'un détecteur, dans la direction θ , en détecte une. On cherche donc l'amplitude du processus unique représenté par la figure ci-dessous :

.../...



Du point de vue mathématique, numérotons les particules et envisageons les quatre processus formels représentés par les figures et les amplitudes de probabilité ci-dessous :

- (1) $\langle A_1 \theta A_2 \pi - \theta | S | A_1 0 A_2 \pi \rangle = S(\theta)$
- (2) $\langle A_1 \pi - \theta A_2 \theta | S | A_1 0 A_2 \pi \rangle = S(\pi - \theta)$
- (3) $\langle A_1 \pi - \theta A_2 \theta | S | A_1 \pi A_2 0 \rangle = S(\theta)$
- (4) $\langle A_1 \theta A_2 \pi - \theta | S | A_1 \pi A_2 0 \rangle = S(\pi - \theta)$

.../...

Du fait de l'indiscernabilité des particules, le hamiltonien H, et par suite S, sont invariants par permutation des particules 1 et 2. En désignant par P l'opérateur de permutation, on a

$$(108) \quad P S P^+ = S$$

D'où l'on déduit :

$$\begin{aligned} \langle A_1 \theta A_2 \pi - \theta | S | A_1 0 A_2 \pi \rangle &= (\langle A_1 \theta A_2 \pi - \theta | P^+) (P S P^+) (P | A_1 0 A_2 \pi \rangle) \\ &= \langle A_1 \pi - \theta A_2 \theta | S | A_1 \pi A_2 0 \rangle \end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier les amplitudes (1) et (3) égales à S (θ) et par un raisonnement analogue les amplitudes (2) et (4) égales à S (π - θ).

Quels sont maintenant les états mathématiques $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ qui représentent l'état physique initial \xrightarrow{A} \xleftarrow{A} et l'état physique final ?

D'après le postulat de symétrisation, ce sont les deux états, symétriques ou antisymétriques, selon qu'il s'agit de bosons ou de fermions :

$$(109-a) \quad |\psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|A_1 0 A_2 \pi\rangle + \epsilon |A_1 \pi A_2 0\rangle \right]$$

$$(109-b) \quad |\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|A_1 \theta A_2 \pi - \theta\rangle + \epsilon |A_1 \pi - \theta A_2 \theta\rangle \right]$$

(ε = +1 bosons
ε = -1 fermions)

.../...

L'amplitude de probabilité associée à la diffusion s'écrit alors :

$$\langle \psi_f | S | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} (\langle A_1 \theta A_2 \pi - \theta | + \epsilon \langle A_1 \pi - \theta A_2 \theta |) S$$

$$(|A_1 \theta A_2 \pi \rangle + \epsilon | A_1 \pi A_2 \theta \rangle)$$

soit, en se reportant aux expressions des amplitudes (1) (2) (3) (4) :

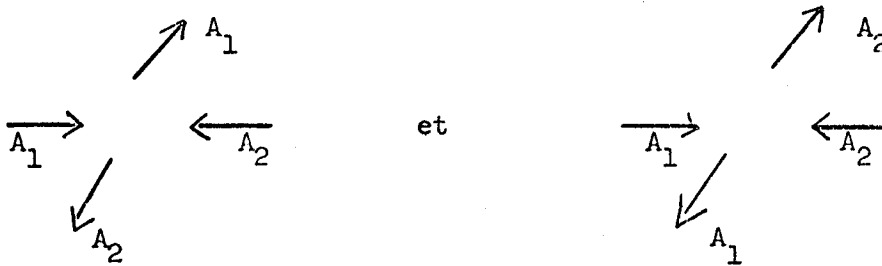
$$(110) \quad \langle \psi_f | S | \psi_i \rangle = S(\theta) + \epsilon S(\pi - \theta)$$

Par suite, la probabilité du processus de diffusion dans l'angle θ sera

$$|S(\theta) + \epsilon S(\pi - \theta)|^2$$

ce qui est différent de $|S(\theta)|^2 + |S(\pi - \theta)|^2$ qui était la probabilité pour que le détecteur détecte une particule (sans préciser laquelle), lorsque les deux particules sont différentes.

Lorsque les particules sont identiques, il y a donc interférence entre les amplitudes de probabilité associées aux deux schémas de diffusion :



.../...

Ceci est particulièrement frappant pour la diffusion à angle droit ($\theta = \pi/2$) :

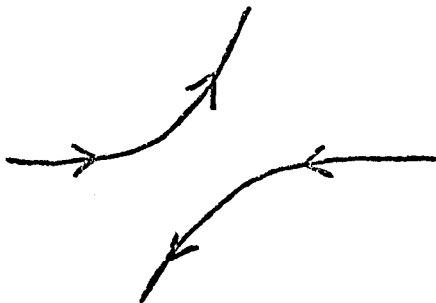
pour deux particules différentes : probabilité $|S(\frac{\pi}{2})|^2 + |S(\pi - \frac{\pi}{2})|^2 = 2|S(\frac{\pi}{2})|^2$

pour deux bosons : probabilité $|S(\frac{\pi}{2}) + S(\pi - \frac{\pi}{2})|^2 = 4|S(\frac{\pi}{2})|^2$

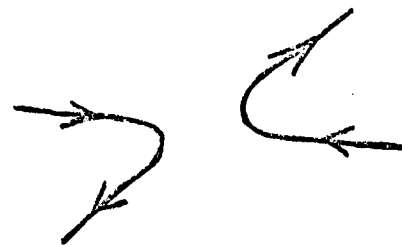
pour deux fermions : probabilité $|S(\frac{\pi}{2}) - S(\pi - \frac{\pi}{2})|^2 = 0$

c) Interprétation dans le formalisme de Feynman

Dans le formalisme de Feynman, l'amplitude de probabilité associée à un processus de diffusion quantique s'obtient en sommant les contributions de tous les chemins classiques H partant de l'état initial et aboutissant à l'état final. On peut dans ces chemins classiques suivre d'un bout à l'autre la trajectoire de la particule et il existe alors deux types de chemins aboutissant au même état final :



(a)



(b)

Il faut sommer les amplitudes de probabilité associées aux chemins du type (a). On obtient $S_{(a)} = S(\theta)$.

.../...

De même, pour les chemins du type (b), on obtient $S_{(b)} = S(\pi - \theta)$. Il faut maintenant tenir compte de l'interférence entre les chemins du type (a) et ceux du type (b). Pour cela, nous devons introduire dans notre formalisme un postulat supplémentaire de symétrisation qui indique qu'il faut sommer les chemins du type (a) et (b) avec un facteur de phase égal à +1 ou -1 suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

Si les particules sont différentes, les deux types de chemins (a) et (b) ne peuvent interférer, car ils conduisent à des états finaux différents.

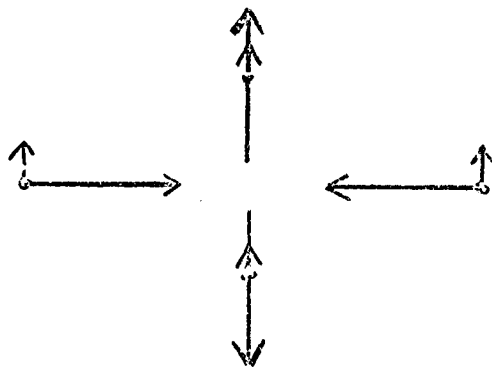
Si les particules sont identiques, les deux types de chemins conduisent au même état final : le système peut donc prendre l'un ou l'autre type de chemins et tant qu'on ne fait pas de mesure pour savoir quel chemin il emprunte, il y a interférence entre les amplitudes de probabilité associées aux deux types de chemins.

d) Exemple d'application : diffusion de deux électrons

Supposons l'énergie suffisamment basse pour que l'interaction ne dépende pas des spins. Deux cas peuvent alors se présenter :

a) cas où les deux spins sont parallèles :

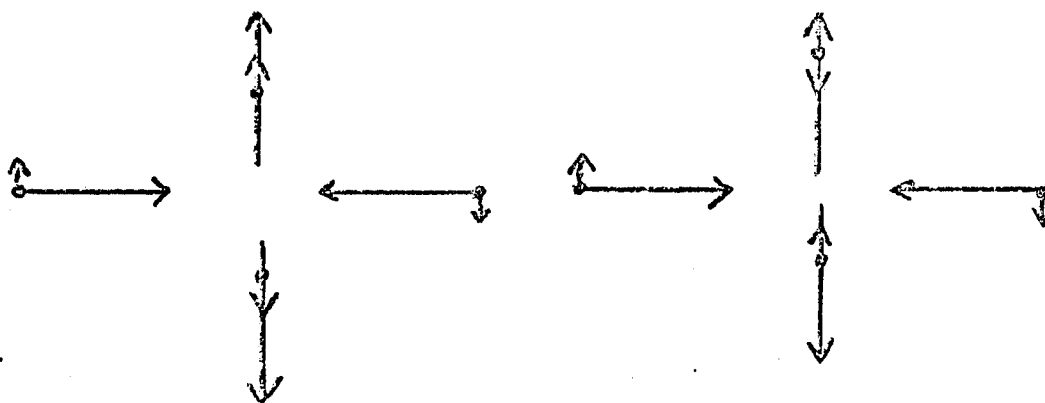
Les deux particules sont alors identiques et la probabilité de diffusion à angle droit est nulle.



.../...

β) cas où les deux spins sont antiparallèles :

Les particules sont alors différentes vis-à-vis de la détection et la probabilité de détecter un électron, sans préciser lequel, à angle droit est alors $2|S(\frac{\pi}{2})|^2$.



Ainsi, bien que les forces ne dépendent pas des spins, la section efficace dépend de façon critique de l'orientation relative des spins. Il y a une analogie très nette avec les termes d'énergie d'échange, introduits par le principe d'exclusion de Pauli qui distinguent, en dehors de toute interaction magnétique, les états singulets et triplets de l'atome d'hélium.

γ) Cas de deux électrons non polarisés :

Chacun des processus possibles :

	probabilité	$\frac{1}{4} \times 0 = 0$
	"	$\frac{1}{4} \times 0 = 0$
	"	$\frac{1}{4} \times 2 S(\frac{\pi}{2}) ^2 = \frac{1}{2} S(\frac{\pi}{2}) ^2$
	"	$\frac{1}{4} \times 2 S(\frac{\pi}{2}) ^2 = \frac{1}{2} S(\frac{\pi}{2}) ^2$

s'effectue avec une probabilité $1/4$. La probabilité totale de détection à angle droit est donc dans ce cas $|S(\frac{\pi}{2})|^2$.

.../...

F - Diffusion par un système de N particules dans l'approximation de Born

1°) Introduction

Au lieu d'envisager, comme nous l'avons fait jusqu'ici la diffusion par un seul centre, nous allons étudier maintenant la diffusion par un système constitué par N particules (par exemple, les divers électrons d'un atome).

Cette étude va nous permettre de relier les sections efficaces de diffusion à des grandeurs physiques importantes, caractéristiques du système de N particules : la densité simple, la fonction de corrélation spatiale (densité à deux corps), la fonction de corrélation spatio temporelle.

Toutes ces grandeurs physiques ont une interprétation claire et simple. Il est intéressant de pouvoir les déduire de la mesure des sections efficaces et de comparer les résultats aux prévisions de la mécanique statistique qui permet de les calculer théoriquement.

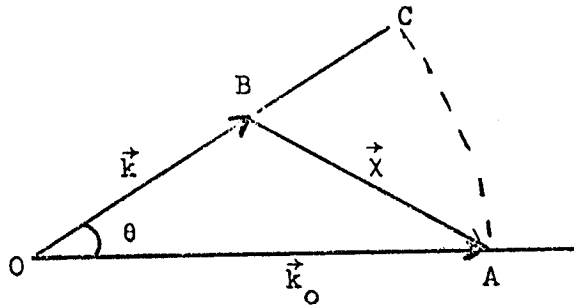
Nous ferons le calcul des sections efficaces dans le cadre de l'approximation de Born (ou ce qui revient au même, comme nous l'avons vu dans le cadre de la règle d'or de Fermi). Cette approximation est valable pour la diffusion des photons, des électrons rapides et des neutrons lents.

Nous mettrons ici principalement l'accent sur l'établissement des relations entre les sections efficaces et les diverses fonctions caractéristiques ainsi que sur la validité des approximations. Pour l'étude de l'aspect "problème à N corps" proprement dit, on peut se rapporter à l'article de Van Hove (Phys. Rev. 95, 249, 1954) ou à l'ouvrage de Nozières ("le problème à N corps").

.../...

2°) Notations

a) Diverses particules



Soient $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N$ les coordonnées des N particules du système, \vec{R} la position de leur centre de masse et $\vec{\rho}_i$ la coordonnée relative de la $i^{\text{ème}}$ particule. On a évidemment

$$\vec{r}_i = \vec{R} + \vec{\rho}_i$$

\vec{K} est le vecteur d'onde du centre de masse après la collision (il est supposé nul avant la collision).

\vec{R}_e est la position de la particule incidente, \vec{k}_0 son vecteur d'onde avant la collision, \vec{k} son vecteur d'onde après la collision; \vec{X} le transfert au cours de la collision :

$$\vec{X} = \vec{k}_0 - \vec{k}$$

D'autre part, l'énergie transférée par la particule incidente au cours de la collision est

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k^2)$$

b) Etats du système

L'état des N particules diffusantes dans le système de leur centre de masse est respectivement avant et après la collision :

$$\begin{aligned} &| n_0 \rangle \text{ d'énergie } E_{n_0} \\ &| n \rangle \text{ d'énergie } E_n \end{aligned}$$

.../...

si bien que l'on pourra noter l'état du système global en interaction avant et après la collision par :

$$| \vec{k}_0; 0; n_0 \rangle \quad \text{d'énergie} \quad \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 + E_{n_0}$$

$$| \vec{k}_0 - \chi; \vec{K}; n \rangle \quad \text{d'énergie} \quad \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2M} K^2 + E_n$$

en appelant m et M respectivement les masses de la particule incidente et de l'ensemble du système diffuseur.

Dans la représentation \vec{r} , ces états sont représentés par les fonctions d'onde

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 e^{i \vec{k}_0 \cdot \vec{R}_e} \phi_{n_0}(\vec{\rho}_1 \dots \vec{\rho}_i \dots \vec{\rho}_N)$$

et

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_e} e^{i \vec{K} \cdot \vec{R}} \phi_n(\vec{\rho}_1 \dots \vec{\rho}_i \dots \vec{\rho}_N)$$

c) Interaction entre le système diffuseur et la particule incidente

Nous supposerons que le potentiel d'interaction ne dépend que de la position relative de la particule incidente et des particules diffusantes, supposées identiques et le hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H_I &= \sum_i V(\vec{r}_i - \vec{R}_e) \\ &= \sum_i V(\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{R}_e) \end{aligned}$$

Remarque :

Il semble que le cas où la particule incidente est un photon échappe à cette théorie. Nous verrons qu'il n'en est rien et que les calculs que nous allons faire s'étendent aisément à ce cas.

3°) Calcul de l'élément de matrice de H_I entre l'état initial et l'état final

Calculons l'élément de matrice $\langle \vec{k}_0 - \chi; \vec{K}; n | H_I | \vec{k}_0; 0; n_0 \rangle$.

Il s'écrit :

.../...

$$(111) \quad \langle \vec{k}_0 - \vec{\chi}; \vec{K}; n \mid H_I \mid \vec{k}_0; 0; n_0 \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_e} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} \phi_n^*(\dots \vec{\rho}_i \dots) \left(\sum_i V(\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{R}_e) \right) \phi_{n_0}(\dots \rho_i \dots)$$

$$e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_e} d^3 \vec{R}_e d^3 \vec{R} d^3 \vec{\rho}_i$$

Or nous pouvons écrire

$$(112) \quad V(\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{R}_e) = \int V(\vec{r} - \vec{R}_e) \delta(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\rho}_i) d^3 \vec{r}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iint V(\vec{r} - \vec{R}_e) e^{i\vec{\xi} \cdot (\vec{R} + \vec{\rho}_i - \vec{r})} d^3 \vec{r} d^3 \vec{\xi}$$

L'expression (111) s'écrit alors

$$(113) \quad \langle \vec{k}_0 - \vec{\chi}; \vec{K}; n \mid H_I \mid \vec{k}_0; 0; n_0 \rangle =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^9 \iiint e^{+i\vec{\chi} \cdot \vec{R}_e} e^{i(\vec{\xi} - \vec{K}) \cdot \vec{R}} e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{r}} \phi_n^*(\dots \rho_i \dots) V(\vec{r} - \vec{R}_e) \phi_{n_0}(\dots \rho_i \dots)$$

$$\left(\sum_i e^{i\vec{\xi} \cdot \vec{\rho}_i} d^3 \vec{R}_e d^3 \vec{R} d^3 \vec{\rho}_i d^3 \vec{r} d^3 \vec{\xi} \right)$$

Nous allons intégrer cette expression successivement sur les différentes variables :

a) Intégration sur \vec{R} :

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i(\vec{\xi} - \vec{K}) \cdot \vec{R}} d^3 \vec{R} = \delta(\vec{\xi} - \vec{K})$$

b) Intégration sur $\vec{\xi}$:

La distribution $\delta(\vec{\xi} - \vec{K})$, introduite par l'intégration précédente conduit à remplacer dans (113) $\vec{\xi}$ par \vec{K} .

L'élément de matrice devient alors

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{+i\vec{\chi} \cdot \vec{R}_e} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \phi_n^*(\rho_i) V(\vec{r} - \vec{R}_e) \phi_{n_0}(\rho_i) \left(\sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{\rho}_i} \right) d^3 \vec{R}_e d^3 \vec{\rho}_i d^3 \vec{r}$$

.../...

ce qui peut encore s'écrire, après une transformation évidente :

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{-i\vec{\chi}(\vec{r}-\vec{R}_e)} V(\vec{r}-\vec{R}_e) e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}} \phi_n^*(\vec{\rho}_i) \phi_{n_0}(\vec{\rho}_i) \prod_i e^{i\vec{K}\vec{\rho}_i} d^3\vec{R}_e d^3\vec{\rho}_i d^3\vec{r}$$

Soit en prenant comme nouvelles variables $\vec{u} = \vec{r} - \vec{R}_e$, \vec{r} et ρ_i :

$$\begin{aligned} < \vec{k}_0 - \vec{\chi}; \vec{K}; n | H_I | \vec{k}_0; 0; n > = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \iiint e^{-i\vec{\chi}\vec{u}} V(\vec{u}) e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}} \phi_n^*(\vec{\rho}_i) \phi_{n_0}(\vec{\rho}_i) \prod_i e^{i\vec{K}\vec{\rho}_i} d^3\vec{u} d^3\vec{\rho}_i d^3\vec{r} \end{aligned}$$

c) Intégrations sur \vec{u} et \vec{r} :

Introduisons la transformée de Fourier du potentiel $V(\vec{r})$ à la

$$\text{valeur } \vec{\chi} : \int e^{-i\vec{\chi}\vec{u}} V(\vec{u}) d\vec{u} = \mathcal{V}(\vec{\chi})$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} < \vec{k}_0 - \vec{\chi}; \vec{K}; n | H_I | \vec{k}_0; 0; n > = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \mathcal{V}(\vec{\chi}) \int e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}} \phi_n^*(\vec{\rho}_i) \phi_{n_0}(\vec{\rho}_i) \prod_i e^{i\vec{K}\vec{\rho}_i} d^3\vec{\rho}_i d^3\vec{r} \end{aligned}$$

L'intégration sur \vec{r} est immédiate :

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i(\vec{\chi}-\vec{K})\vec{r}} d^3\vec{r} = \delta(\vec{\chi} - \vec{K})$$

Finalement, l'élément de matrice de H_I entre les états final et initial s'écrit :

$$\begin{aligned} (114) \quad < \vec{k}_0 - \vec{\chi}; \vec{K}; n | H_I | \vec{k}_0; 0; n > &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \delta(\vec{\chi}-\vec{K}) \mathcal{V}(\vec{\chi}) \int \phi_n^*(\vec{\rho}_i) \prod_{i=1}^N e^{i\vec{\chi}\vec{\rho}_i} \phi_{n_0}(\vec{\rho}_i) d^3\vec{\rho}_i \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \delta(\vec{\chi}-\vec{K}) \mathcal{V}(\vec{\chi}) < n | \prod_{i=1}^N e^{i\vec{\chi}\vec{\rho}_i} | n_0 > \end{aligned}$$

L'expression (114) est essentielle pour le calcul des sections efficaces à l'approximation de Born. Elle se présente sous une forme remarquablement simple :
 - le premier terme $\delta(\vec{\chi} - \vec{K})$ décrit la conservation de l'impulsion globale au cours de la diffusion : la quantité d'impulsion $\hbar\vec{\chi}$ cédée par la particule incidente est transmise intégralement au système diffuseur. Ceci étant, l'impulsion d'ensem-

.../...

ble $\mathcal{M}K$ ne joue pas de rôle essentiel dans notre problème et nous pouvons ne plus en tenir compte : si la masse M est grande devant la masse m de la particule diffusée, l'énergie cinétique d'ensemble $\frac{M^2 K^2}{2M}$ est négligeable devant les autres énergies du problème. On peut donc négliger le ^{mouvement} d'ensemble du système diffuseur (ce qui revient à confondre \vec{r}_i et \vec{p}_i) étant bien entendu que ce mouvement existe et satisfait à la conservation de l'impulsion globale.

- le deuxième terme $\mathcal{U}(\vec{\chi})$, transformée de Fourier à la valeur $\vec{\chi}$ du potentiel V ne dépend que de l'interaction et du transfert d'impulsion (et pas de l'état quantique du système diffuseur).

- le troisième terme $\langle n | \sum_{i=1}^N e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{p}_i} | n_0 \rangle$ dépend de l'état initial et de l'état final du système diffuseur à N particules (dans le référentiel de son centre de masse) (mais ne dépend pas du potentiel).

Remarque : cas des photons

Montrons que la diffusion des photons (de longueur d'onde suffisamment courte) par un système de N électrons liés (atome) conduit à une expression analogue à (114).

Le hamiltonien d'interaction s'obtient en développant le terme $\frac{1}{2\mu} \sum_i (p_i - e A_i)^2$ où μ représente la masse de l'électron, e sa charge, p_i l'impulsion du $i^{\text{ème}}$ électron et $A_i = A(\vec{p}_i)$ la valeur au point \vec{p}_i du potentiel vecteur.

L'interaction s'écrit alors

$$- \frac{e}{2\mu} \sum_i (p_i A_i + A_i p_i) + \frac{e^2}{2\mu} \sum_i A_i^2$$

Pour des longueurs d'onde suffisamment courtes (diffusion de rayons X), on montre que le dernier terme est prépondérant et on peut alors écrire

$$(115) \quad H_I = \frac{e^2}{2\mu} \sum_i A_i^2$$

.../...

Or le potentiel vecteur du champ électromagnétique quantifié s'écrit sous la forme

$$(116) \quad \vec{A}(\vec{\rho}_i) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{\lambda}} \alpha_k \vec{e}_{\vec{\lambda}} (a_{k\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_i} + a_{k\lambda}^+ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_i})$$

où $\sum_{\vec{k}}$ porte sur tous les vecteurs d'onde et $\sum_{\vec{\lambda}}$ sur tous les états de polarisation, $\vec{e}_{\vec{\lambda}}$ représente le vecteur de polarisation, $a_{k\lambda}^+$ et $a_{k\lambda}$ les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon dans l'état \vec{k} , $\vec{\lambda}$ et α un coefficient dépendant notamment de k .

Calculons l'élément de matrice de H_I , l'atome passant de l'état $|n_0\rangle$ à l'état $|n\rangle$ et le photon de l'état $\vec{k}_0, \vec{\lambda}_0$ à l'état $\vec{k}, \vec{\lambda}$.

Les seuls termes dont la contribution ne sera pas nulle seront ceux qui contiendront le produit $a_{k\lambda}^+ a_{k_0\lambda_0}$ et on aura :

$$\langle \vec{k}; \vec{\lambda}; n | H_I | \vec{k}_0; \vec{\lambda}_0; n_0 \rangle = \alpha_k \alpha_{k_0} \vec{e}_{\vec{\lambda}_0} \vec{e}_{\vec{\lambda}} \langle n | \sum_i e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{\rho}_i} | n_0 \rangle$$

ce qui est bien une expression analogue à (114) dans laquelle $\psi(\vec{\lambda})$ est remplacé par $\alpha_k \alpha_{k_0} \vec{e}_{\vec{\lambda}_0} \vec{e}_{\vec{\lambda}}$. On ne retrouve pas le terme $\delta(\vec{\lambda} - \vec{k})$, mais cela est normal car nous n'avons pas tenu compte ici des degrés de liberté de translation du système atomique global.

4°) Diffusion élastique ou cohérente

a) Définition et exemples :

On dit que la diffusion est élastique (ou cohérente) si l'état quantique du système diffuseur ne change pas au cours de la diffusion :

$$|n\rangle \equiv |n_0\rangle$$

C'est par exemple le cas de la diffusion Thomson des photons X par un atome.

Dans ce cas la conservation de l'énergie au cours de la diffusion exige

$$\frac{h^2}{2m} k^2 = \frac{h^2}{2m} k_0^2 \quad (\text{on néglige l'énergie cinétique d'ensemble } \frac{h^2}{2M} K^2)$$

et on a donc $k \simeq k_0$.

.../...

b) Calcul de la section efficace :

A l'approximation de Born, la section efficace est donnée par la formule (78) de la page 142, qui s'applique même au cas de la diffusion par un centre diffuseur complexe puisqu'elle peut s'établir à partir de la règle d'or de Fermi :

$$(117) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^2 m^2}{4} |\langle \vec{k}_0 - \vec{\chi}; n_0 | H_I | \vec{k}_0; n_0 \rangle|^2$$

Nous devons calculer la quantité

$$\langle n_0 | \sum_{i=1}^N e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{\rho}_i} | n_0 \rangle = \int \prod_i |\phi_{n_0}(\vec{\rho}_i)|^2 e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{\rho}_i} d^3 \vec{\rho}_i$$

que l'on peut encore écrire :

$$(118) \quad \langle n_0 | \sum_{i=1}^N e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{\rho}_i} | n_0 \rangle = \int d\vec{r} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} \int \left(\prod_i \delta(\vec{r} - \vec{\rho}_i) \right) |\phi_{n_0}(\vec{\rho}_i)|^2 d^3 \vec{\rho}_i$$

$$\text{Or } \int \delta(\vec{r} - \vec{\rho}_i) |\phi_{n_0}(\rho_1 \dots \rho_i \dots \rho_N)|^2 d^3 \vec{\rho}_1 \dots d^3 \vec{\rho}_N$$

$$= \int |\phi_{n_0}(\rho_1 \dots \rho_{i-1} \ r \ \rho_{i+1} \dots \rho_N)|^2 d^3 \vec{\rho}_1 \dots d^3 \vec{\rho}_{i-1} d^3 \vec{\rho}_{i+1} \dots d^3 \vec{\rho}_N$$

ce qui n'est autre que la probabilité pour que la $i^{\text{ème}}$ particule soit au point \vec{r} . En sommant cette expression sur i , dans l'expression (118), on obtient la probabilité globale pour qu'une particule quelconque soit au point \vec{r} , c'est-à-dire encore la densité à un corps $\rho_{n_0}(\vec{r})$. Finalement, d'après (118) :

$$\langle n_0 | \sum_{i=1}^N e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{\rho}_i} | n_0 \rangle = \int \rho_{n_0}(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

et d'après (114) et (117), on obtient la section efficace de diffusion élastique

$$(119) \quad \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\Omega) = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \left| \int \rho_{n_0}(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \right|^2$$

qui dans le cas de la diffusion des photons s'écrit

$$(120) \quad \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\Omega) = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{e}_{\lambda})^2 \left| \int \rho_{n_0}(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \right|^2$$

.../...

Remarques :

- Il est clair, d'après la définition de la densité à un corps, que

$$\int \rho_{n_0}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = N$$

Rappelons en effet que

$$\rho_{n_0}(\vec{r}) = \sum_i \int |\phi_{n_0}(\rho_1 \dots \rho_{i-1} r \rho_{i+1} \dots \rho_N)|^2 d^3 \rho_1 \dots d^3 \rho_{i-1} d^3 \rho_{i+1} \dots d^3 \rho_N$$

et

$$\begin{aligned} \int \rho_{n_0}(\vec{r}) d^3 \vec{r} &= \sum_{i=1}^N \int |\phi_{n_0}(\rho_1 \dots \rho_{i-1} r \rho_{i+1} \dots \rho_N)|^2 d^3 \rho_1 \dots d^3 \rho_{i-1} d^3 r d^3 \rho_{i+1} \dots d^3 \rho_N \\ &= N \int |\phi_{n_0}(\vec{\rho}_1 \dots \vec{\rho}_i \dots \vec{\rho}_N)|^2 d^3 \rho_1 \dots d^3 \rho_i \dots d^3 \rho_N = N \end{aligned}$$

- La transformée de Fourier de la densité à un corps qui intervient dans la section efficace s'appelle le facteur de forme du système diffuseur.

- On voit que la section efficace de diffusion élastique se met sous la forme remarquablement simple du produit de deux termes dont l'un dépend de l'interaction, mais non pas du système diffuseur et l'autre du facteur de forme du système diffuseur et non pas de l'interaction.

On conçoit ainsi que les expériences de diffusion élastique sont très utiles pour l'étude de la répartition des particules dans le centre diffuseur.

Dans le cas de la diffusion par un système cristallin, la formule (119) contient notamment la formule de Bragg.

c) Discussion de la diffusion Thomson

On appelle "diffusion Thomson" la diffusion élastique de photons X par un atome : la diffusion se fait alors sans changement de fréquence et la section efficace différentielle de diffusion est donnée par la formule (120) qui

s'écrit, en posant $\frac{e^2}{mc^2} = r_0$ (rayon classique de l'électron) :

$$(121) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) = r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \vec{e}_{\lambda}) \cdot \left| \int \rho_{n_0}(\vec{r}) e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \right|^2$$

.../...

Nous devons envisager deux cas limites intéressants :

α) Photons X "mous" : La longueur d'onde λ des photons est grande devant les dimensions atomiques (de l'ordre de quelques angströms par exemple). Le facteur oscillant $e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}}$ reste sensiblement égal à 1 dans le domaine où la densité $\rho_{n_0}(\vec{r})$ est importante, si bien que l'on a

$$\int \rho_{n_0}(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \approx \int \rho_{n_0}(\vec{r}) d\vec{r} = Z \quad (Z : \text{nombre d'électrons})$$

La relation (121) se réduit alors à

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) = Z^2 r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{e}_{\lambda})^2$$

La diffusion est isotrope et la section efficace est proportionnelle au carré de la charge électronique.

β) Photons X "durs" : La longueur d'onde λ est petite devant les dimensions atomiques. Le facteur $e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}}$ oscille un très grand nombre de fois dans le domaine d'extension de $\rho_{n_0}(\vec{r})$, sauf si $|\vec{\chi}|$ est suffisamment voisin de zéro : l'intégrale $\int \rho_{n_0}(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$ se moyenne alors à zéro, sauf pour $|\vec{\chi}| = 0$:

La diffusion est fortement concentrée dans la direction avant.

5°) Cas général : section efficace $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$

a) Définition :

En général la diffusion n'est pas élastique, c'est-à-dire que le centre diffuseur peut changer d'état quantique. Dans ce cas, l'énergie de la particule incidente, $\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ est modifiée par la diffusion et devient :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \neq \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$$

On peut alors définir une section efficace différentielle de diffusion, plus générale que celle que nous avons envisagée jusqu'à présent, que nous appellerons

.../...

$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon}$, et qui est telle que $\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} d\Omega d\epsilon$ est égal au quotient par le flux de la particule incidente, de la probabilité par unité de temps pour que la particule ait été diffusée dans l'angle solide $d\Omega$ autour de Ω avec une énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$. On voit que cette section efficace est une quantité plus complexe que la section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ puisqu'elle exige pour sa mesure à la fois une analyse en direction et en énergie de la particule diffusée. On doit s'attendre également à ce que sa mesure fournisse des renseignements plus riches sur la répartition des particules dans le centre diffuseur.

b) Calcul de $\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon}$:

La probabilité par unité de temps de voir la particule diffusée dans l'angle solide Ω , $\Omega + d\Omega$ avec un nombre d'onde compris entre k et $k + dk$ s'écrit, en appliquant la règle d'or de Fermi :

$$(122) \quad W = \frac{2\pi}{\hbar} k^2 dk d\Omega \sum_n |\langle k, n | \mathcal{H}_I | k_0, n_0 \rangle|^2 \delta \left[E_n - E_{n_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \right]$$

L'état initial du système diffuseur est $|n_0\rangle$; on somme sur les états finaux $|n\rangle$ puisqu'on n'observe que la particule diffusée.

En remarquant que $k dk = \frac{m d\epsilon}{\hbar^2}$, que le flux incident est $\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar k_0}{m}$

et que la distribution δ de l'expression (122) peut s'écrire

$$\delta \left[E_n - E_{n_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \right] = \frac{1}{\hbar} \delta \left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar} \right),$$

on obtient la section efficace différentielle :

$$(123) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k}{k_0} |\langle \vec{\chi} | \vec{\chi} \rangle|^2 \sum_n |\langle n | \sum_i e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i} | n_0 \rangle|^2 \delta \left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar} \right)$$

On peut généraliser cette expression en considérant que l'état initial du centre diffuseur n'est pas l'état $|n_0\rangle$, mais un état statistique représenté par la matrice densité

$$\rho = \sum_{n_0} p_{n_0} |n_0\rangle \langle n_0| \quad \dots/\dots$$

On obtient alors

$$(124) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k}{k_0} |\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \langle n | \sum_i e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i} | n_0 \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar}\right)$$

Soit, en posant

$$(125) \quad \left\{ \begin{array}{l} A(\vec{\chi}) = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k}{k_0} |\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 \end{array} \right.$$

$$(126) \quad \left\{ \begin{array}{l} S(\vec{\chi}, \omega) = \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \langle n | \sum_i e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i} | n_0 \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar}\right) \end{array} \right.$$

$$(127) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A(\vec{\chi}) S(\vec{\chi}, \omega)$$

La section efficace se présente ainsi comme le produit de deux quantités dont l'une, $A(\vec{\chi})$, ne dépend que de la nature de l'interaction et l'autre, $S(\vec{\chi}, \omega)$ ne dépend que du centre diffuseur. Nous allons maintenant étudier cette dernière quantité.

c) Transformation de $S(\vec{\chi}, \omega)$:

En utilisant la forme intégrale de la distribution de Dirac :

$$\delta\left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar}\right) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} e^{i \frac{(E_n - E_{n_0})t}{\hbar}}$$

il vient

$$S(\vec{\chi}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_{n,i,j} \langle n_0 | e^{-i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_j} | n \rangle \langle n | e^{i \frac{\hbar t}{\hbar} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i} e^{-i \frac{\hbar t}{\hbar}} | n_0 \rangle$$

Soit en tenant compte de la relation de fermeture $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ et de la relation qui permet de passer de la "représentation" de Schrödinger à celle de Heisenberg :

$$e^{i \frac{\hbar t}{\hbar} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i} e^{-i \frac{\hbar t}{\hbar}} = e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i(t)}$$

$$(128) \quad S(\vec{\chi}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_{n_0, i, j} p_{n_0} \langle n_0 | e^{-i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_j(0)} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i(t)} | n_0 \rangle$$

.../...

Posons

$$\begin{cases} e^{-i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_j(0)} = \int e^{-i\vec{\chi} \cdot \vec{r}''} \delta[\vec{r}'' - \vec{r}_j(0)] dr'' \\ e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}_i(t)} = \int e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}'} \delta[\vec{r}' - \vec{r}_i(t)] dr' \\ \vec{r}' - \vec{r}'' = \vec{r} \end{cases}$$

On peut alors écrire

$$(129) \quad S(\vec{\chi}, \omega) = \int e^{i(\vec{\chi} \cdot \vec{r} - \omega t)} dt d\vec{r} \left\{ \frac{N}{2} G(\vec{r}, t) \right\}$$

avec

$$(130) \quad G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \langle n_0 | \delta(\vec{r}_j(0) + \vec{r} - \vec{r}') \delta[\vec{r}' - \vec{r}_i(t)] | n_0 \rangle \\ = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \delta[\vec{r}_j(0) + \vec{r} - \vec{r}'] \delta[\vec{r}' - \vec{r}_i(t)] \rangle$$

où la notation $\langle \quad \rangle$ représente la valeur moyenne dans l'état initial représenté par la matrice densité $\rho = \sum_{n_0} p_{n_0} | n_0 \rangle \langle n_0 |$

Remarque : Il apparaît dans l'expression $G(\vec{r}, t)$ le produit de convolution de deux distributions δ . Les opérateurs $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$ relatifs à deux instants différents ne commutent pas et il faut donc respecter l'ordre des termes dans l'expression (130).

6°) Interprétation physique de $G(\vec{r}, 0)$. Approximation quasistatique

Afin d'interpréter physiquement l'expression relativement complexe de $G(\vec{r}, t)$, nous allons tout d'abord analyser le cas simple où $t = 0$. Nous allons tout d'abord montrer que la quantité $G(\vec{r}, 0)$ intervient dans une approximation très fréquente, l'approximation quasistatique.

.../...

a) Section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega}$:

Très souvent, on ne mesure pas à la fois l'angle de diffusion et l'énergie de la particule diffusée. On mesure seulement l'angle de diffusion.

Au lieu de s'intéresser à la section efficace différentielle double $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$, on s'intéresse alors à la section efficace intégrée sur l'énergie

$$(131) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\varepsilon \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \int d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$$

Cette quantité n'est en général pas simple à calculer. En effet, nous avons posé (relation (127))

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A(\vec{\chi}) S(\chi, \omega)$$

et la quantité $A(\vec{\chi})$ dépend en général de ω comme il est facile de s'en assurer sur l'expression (125) et sur la figure de la page 168 : A dépend de $\vec{\chi}$ par l'intermédiaire de $\mathcal{P}(\vec{\chi})$ et du rapport k/k_0 et pour un angle de diffusion θ donné, $\vec{\chi}$ lui-même dépend du transfert d'énergie $\hbar\omega$.

Il faut donc, dans l'intégration (131), tenir compte d'une dépendance explicite et implicite en ω de $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$, ce qui rend le calcul difficile. Il existe cependant un cas où le problème est considérablement simplifié, c'est celui de l'approximation quasistatique.

b) Approximation quasistatique :

Faisons l'hypothèse que le transfert d'énergie est très faible devant l'énergie de la particule incidente. Cela s'exprime sur la figure (p. 168) par la relation $BC \ll OA$.

C'est le cas par exemple de la diffusion des rayons X par un atome (le déplacement Compton est alors très petit devant l'énergie des photons X), ou celui de la diffusion d'électrons rapides (10 Kev) par un atome.

.../...

Dans ce cas, le triangle AOB est pratiquement isocèle et on peut négliger la variation de $\vec{\chi}$ avec ω : en effet, $\vec{\chi}$ reste alors pratiquement égal à CA et ne dépend plus que de l'angle de diffusion :

$$|\vec{\chi}| \simeq 2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}$$

Dans l'intégration (131) sur ω , A reste alors constant et peut être sorti du signe somme. D'autre part S ($\vec{\chi}$, ω) n'est plus qu'une fonction explicite de ω :

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = N \int d\omega A S (\vec{\chi}, \omega) \simeq N A \int d\omega S (\vec{\chi}, \omega)$$

D'autre part, d'après (129)

$$\begin{aligned} \int d\omega S (\vec{\chi}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \iint d\omega e^{-i\omega t} dt d\vec{r} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} N G (\vec{r}, t) \\ &= N \int \delta(t) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} G (\vec{r}, t) dt d\vec{r} \\ &= \int e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} N G (\vec{r}, 0) d\vec{r} \end{aligned}$$

d'où

$$(132) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = N A \int e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} N G (\vec{r}, 0) d\vec{r}$$

Nous voyons alors que la section efficace se factorise une fois de plus en deux termes dont l'un, A, ne dépend que de l'interaction, et l'autre ne dépend que du centre diffuseur par l'intermédiaire de G ($\vec{r}, 0$).

c) Sens physique de G ($\vec{r}, 0$) :

$r_j(0)$ et $r_i(0)$ qui sont deux opérateurs relatifs au même instant commutent (à la différence de $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$). On peut donc les considérer comme des nombres, et dans l'expression

$$G(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_i \sum_j \int d^3\vec{r}' \langle n_0 | \delta [r_j(0) + \vec{r} - \vec{r}'] \delta [r' - r_i(0)] | n_0 \rangle$$

effectuer le produit de convolution. Il vient

$$(133) \quad G(\vec{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_i \sum_j \langle n_0 | \delta [\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(0) + \vec{r}] | n_0 \rangle$$

.../...

Dans la double somme $\sum_i \sum_j$ séparons les termes $i = j$ et $i \neq j$. Les termes $i = j$ donnent

$$\frac{1}{N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_{i=1} < n_0 | \delta(\vec{r}) | n_0 > = \delta(\vec{r})$$

On a donc finalement

$$(134) \quad G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + g(\vec{r})$$

avec

$$(135) \quad g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_i \sum_{j \neq i} < n_0 | \delta \left[\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r} \right] | n_0 >$$

$$= \frac{1}{N} < \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}) >$$

Afin d'interpréter $g(\vec{r})$, fixons i et considérons tout d'abord la quantité

$$(136) \quad g_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} \sum_{n_0} p_{n_0} < n_0 | \delta \left[\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r} \right] | n_0 >$$

$$= \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_j \dots d\vec{r}_n | \phi_{n_0}(\vec{r}_i) |^2 \delta \left[\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r} \right]$$

$$= \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_{j-1} d\vec{r}_{j+1} \dots d\vec{r}_n$$

$$| \phi_{n_0}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_{j-1}, \vec{r}_i - \vec{r}, \vec{r}_{j+1} \dots \vec{r}_n) |^2$$

Si l'on réserve la sommation sur j , l'intégration sur les variables autres que \vec{r}_i représente la probabilité pour que la particule i soit en \vec{r}_i et la particule j en $\vec{r}_i - \vec{r}$.

L'intégration sur \vec{r}_i donne la probabilité pour que les particules i et j soient distantes de \vec{r} .

La sommation sur $j \neq i$ donne alors $g_i(\vec{r})$ ou encore la probabilité pour qu'une particule quelconque (autre que i) soit à une distance \vec{r} de la particule i .

.../...

$g_i(\vec{r})$ représente donc la densité au point \vec{r} du système, vue à partir de la particule i.

On doit donc avoir $\int g_i(\vec{r}) d\vec{r} = N - 1$, ce que l'on vérifie aisément :

$$\int g_i(\vec{r}) d\vec{r} = \int d\vec{r} \sum_{j \neq i} \sum_{n_0} p_{n_0} \langle n_0 | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}) | n_0 \rangle$$

$$\text{Or } \int d\vec{r} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{r}) = 1$$

$$\text{D'où } \int g_i(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{j \neq i} \sum_{n_0} p_{n_0} \langle n_0 | n_0 \rangle = N - 1$$

$$\text{Revenons maintenant à } g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_i g_i(\vec{r})$$

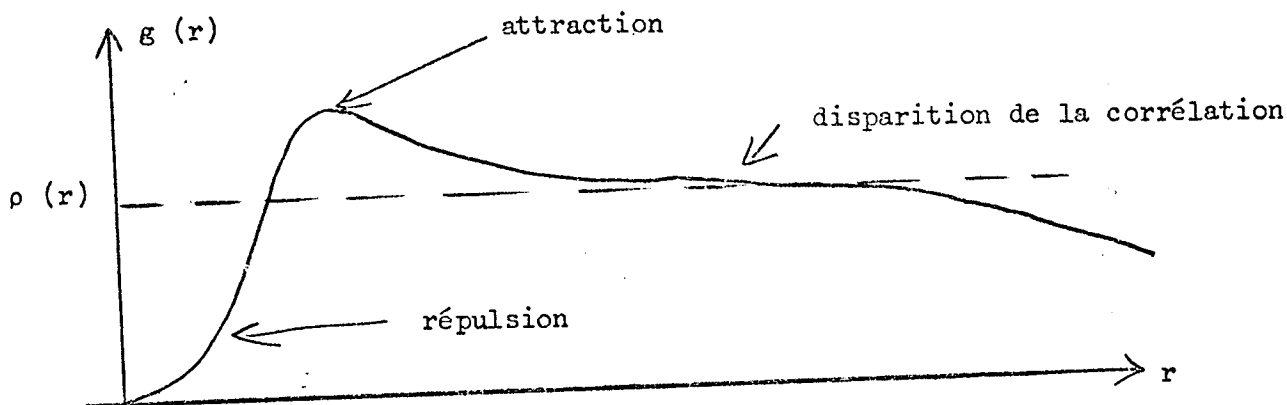
qui s'interprète maintenant comme étant la densité moyenne au point \vec{r} du système vue à partir d'une particule quelconque du système (la position de cette particule étant prise pour origine).

On peut encore dire que $g(\vec{r})$ est la probabilité pour qu'une particule quelconque du système étant en un point, une autre particule quelconque du système soit, au même instant, à une distance vectorielle \vec{r} de ce point.

$g(\vec{r})$ mesure donc les corrélations statiques entre les particules et est relié à la fonction de distribution à deux corps de la mécanique statistique.

.../...

La figure ci-dessous représente l'allure générale de $g(\vec{r})$ dans un fluide de particules neutres



Nous sommes maintenant en mesure de justifier le terme d'approximation quasistatique : dans cette approximation, la diffusion ne dépend du système diffuseur que par l'intermédiaire de la quantité $g(\vec{r})$ qui décrit les corrélations entre les positions de deux particules à un instant donné. Nous allons maintenant préciser le lien entre $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et $g(\vec{r})$.

d) Lien entre $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et $g(\vec{r})$:

Nous pouvons d'après (132) écrire

$$(137) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \kappa A N \int e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} \left[\delta(\vec{r}) + g(\vec{r}) \right] d\vec{r}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right]^2 |\mathcal{V}(\vec{\chi})|^2 N \left[1 + \int g(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right]$$

ou encore pour la diffusion des photons :

$$(138) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{e}_{\lambda})^2 N \left[1 + \int g(\vec{r}) e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right]$$

La mesure de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ permet donc d'atteindre la transformée de Fourier de $g(\vec{r})$.

.../...

Exemples d'application de la formule précédente :

Revenons à la diffusion des rayons X par un atome :

Nous avons vu que la section efficace de diffusion élastique (diffusion Thomson) était donnée par la relation

$$(139) \quad \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \vec{e}_{\lambda})^2 \left| \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{X} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

Lorsque la diffusion s'accompagne d'un changement de fréquence du photon, on dit qu'il s'agit de la diffusion Compton. La formule (138) donne la section efficace globale, compte tenu de la diffusion élastique et de la diffusion avec changement de fréquence. Il s'agit donc de la section efficace des processus Thomson et Compton :

$$(140) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 (e_{\lambda_0} e_{\lambda})^2 Z \left[1 + \int g(\vec{r}) e^{i\vec{X} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right]$$

Distinguons, comme nous l'avons déjà fait, le cas des rayons X mous et des rayons X durs :

α) Photons X mous : $\frac{1}{|\vec{X}|}$ est grand devant l'extension des fonctions $g(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$: on peut remplacer $e^{i\vec{X} \cdot \vec{r}}$ par 1 dans l'intégration des formules (139) et (140).

La diffusion Thomson donne une section efficace $r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \vec{e}_{\lambda})^2 Z^2$ et la diffusion "Thomson + Compton" une section efficace $r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \vec{e}_{\lambda})^2 Z [1+Z-1]$
 $= r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \vec{e}_{\lambda})^2 Z^2$

On en déduit que la diffusion est élastique (uniquement Thomson).

Le recul produit par l'impact du photon X mou, peu énergétique, est "encaissé" par l'atome tout entier qui reste dans le même état quantique : le photon ne change pas de fréquence. Il existe une certaine analogie avec l'effet Mössbauer dans lequel le recul est "encaissé" par un réseau tout entier et non par les atomes individuels qui le constituent.

.../...

β) Photons X durs : $\frac{1}{|\vec{\chi}|}$ est petit devant l'extension des fonctions $g(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$. L'exponentielle $e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{r}}$ oscille très rapidement pour $\vec{\chi} \neq 0$, ce qui rend négligeables les intégrales correspondantes. Si on exclut la diffusion en avant, on a

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = 0$$

tandis que la diffusion "Thomson + Compton" donne

$$(141) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = Z r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{e}_{\lambda})^2$$

La diffusion, dans les directions autres que la direction avant, est uniquement du type Compton (avec changement de fréquence).

Si on se souvient que $r_0^2 (\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{e}_{\lambda})^2$ est la section efficace différentielle de diffusion classique d'un électron, tout se passe alors comme si les Z électrons diffusaient indépendamment les uns des autres : Le recul produit par l'impact du photon X dur, très énergétique, est encaissé non plus par l'atome, mais par les électrons individuels.

La mesure de la section efficace de diffusion des photons X durs est donc proportionnelle au nombre d'électrons diffuseurs et permet la mesure du numéro atomique (cf expériences de Barkla).

.../...

7°) Interprétation physique et propriétés essentielles de
 $G(\vec{r}, t)$

a) Interprétation approchée :

En première approximation, on peut ne pas tenir compte du fait que $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$ ne commutent pas dans l'expression (130), les considérer comme des nombres et effectuer le produit de convolution entre les deux distributions de Dirac. On assimile alors $G(\vec{r}, t)$ à la quantité

$$G_{cl}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_{i,j} \langle n_0 | \delta \left[\vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t) + \vec{r} \right] | n_0 \rangle$$

ce qui constitue l'approximation classique.

Par un raisonnement analogue à celui développé à propos de $G(\vec{r}, 0)$, on montre que cette quantité, $G_{cl}(\vec{r}, t)$, que l'on appelle la Fonction de Corrélation spatio-temporelle de Van Hove, représente la probabilité pour qu'une particule quelconque du système étant en un point donné, une particule quelconque du système (la même ou une autre) soit à une distance vectorielle \vec{r} de ce point, un instant t plus tard.

b) Effets quantiques :

Cependant le fait que $\vec{r}_j(0)$ et $\vec{r}_i(t)$ ne commutent pas fait que $G_{cl}(\vec{r}, t)$ n'est pas égal à $G(\vec{r}, t)$. Cette différence est responsable d'effets purement quantiques.

Par exemple $G_{cl}(\vec{r}, t)$ est manifestement réel alors que $G(\vec{r}, t)$ est en général complexe. En effet, on peut écrire, d'après (130)

$$\left\{ G(\vec{r}, t) \right\}^* = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int d\vec{r}' \delta \left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t) \right] \delta \left[\vec{r}_j(0) + \vec{r} - \vec{r}' \right] \right\rangle$$

$$\neq G(\vec{r}, t) \text{ car } \vec{r}_j(0) \text{ et } \vec{r}_i(t) \text{ ne commutent pas.}$$

De façon plus précise, en effectuant le changement de variable muette $\vec{r}' - \vec{r} = \vec{r}''$:

$$\left\{ G(\vec{r}, t) \right\}^* = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int d\vec{r}'' \delta \left[\vec{r}'' - \vec{r}_i(t) + \vec{r} \right] \delta \left[\vec{r}_j(0) - \vec{r}'' \right] \right\rangle$$

.../...

L'état initial du système diffuseur $\rho = \sum_{n_0} p_{n_0} | n_0 \rangle \langle n_0 |$

étant stationnaire, la valeur moyenne $\langle \dots \rangle$ n'est pas modifiée par une translation dans le temps de $-t$ si bien que l'on a :

$$\left\{ G(\vec{r}, t) \right\}^* = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int d\vec{r}'' \delta \left[\vec{r} - \vec{r}_i(0) - \vec{r}'' \right] \delta \left[\vec{r}_j(-t) - \vec{r}'' \right] \right\rangle$$

$$= G(-\vec{r}; -t)$$

On aboutit donc à la relation

$$(142) \quad \left\{ G(r, t) \right\}^* = G(-\vec{r}, -t)$$

qui était évidente a priori puisque d'après (129), elle constitue la condition nécessaire et suffisante pour que $S(\vec{X}, \omega)$ soit réel.

c) Valeur asymptotique de $G(\vec{r}, t)$:

On doit s'attendre à ce que les corrélations disparaissent lorsque $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ ou $|t| \rightarrow \infty$. Or en l'absence de corrélations, la valeur moyenne d'un produit est égale au produit des valeurs moyennes. On a donc

$$(143) \quad \left\langle \sum_{i,j} \delta \left[\vec{r}_j(0) + \vec{r} - \vec{r}' \right] \delta \left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t) \right] \right\rangle$$

$$\longrightarrow \left\langle \sum_j \delta \left[\vec{r}_j(0) + \vec{r} - \vec{r}' \right] \right\rangle \left\langle \sum_i \delta \left[\vec{r}' - \vec{r}_i(t) \right] \right\rangle$$

$$\left. \begin{array}{l} |\vec{r}| \rightarrow \infty \\ |t| \rightarrow \infty \end{array} \right\}$$

$$= \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

Remarque : On aurait dû en fait écrire $\rho(\vec{r}' - \vec{r}, 0) \rho(\vec{r}', t)$. L'état initial du système diffuseur étant stationnaire, les densités ne dépendent pas du temps. On déduit donc d'après (130) :

$$G_{\text{asymptotique}}(r, t) = \frac{1}{N} \int d\vec{r}' \rho(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}')$$

Pour un système homogène ρ est constant et égale à N/V .

On a alors

$$G_{\text{as}} = \frac{1}{N} \times V \times \frac{N}{V} \times \frac{N}{V} = \frac{N}{V} = \rho.$$

.../...

La quantité physiquement intéressante, pour la mesure des corrélations spatio-temporelles est la différence entre $G(\vec{r}, t)$ et sa partie asymptotique, si bien que nous poserons :

$$(144) \quad \dot{G}(\vec{r}, t) = G'(\vec{r}, t) + \frac{1}{N} \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r}'$$

On a alors

$$\begin{aligned} S(\vec{\chi}, \omega) &= \frac{N}{2\pi} \int e^{i(\vec{\chi} \vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \\ &= \frac{N}{2\pi} \int e^{i(\vec{\chi} \vec{r} - \omega t)} G'(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \iiint e^{i(\vec{\chi} \vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt d\vec{r}' \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}') \end{aligned}$$

Or la deuxième intégrale s'écrit

$$I = \delta(\omega) \iint e^{i\vec{\chi} \vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}' - \vec{r}) \rho(\vec{r}')$$

et représente le produit de $\delta(\omega)$ par la transformée de Fourier d'un produit de convolution, qui est égale au produit des transformées de Fourier. On a donc

$$I = \delta(\omega) \left| \int d\vec{r} e^{i\vec{\chi} \vec{r}} \rho(\vec{r}) \right|^2$$

D'où

$$(145) \quad S(\vec{\chi}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int e^{i(\vec{\chi} \vec{r} - \omega t)} G'(\vec{r}, t) d\vec{r} dt + \delta(\omega) \left| \int d\vec{r} e^{i\vec{\chi} \vec{r}} \rho(\vec{r}) \right|^2$$

On en déduit donc que la contribution à $S(\vec{\chi}, \omega)$ de la valeur asymptotique de $G(\vec{r}, t)$ permet de décrire la diffusion élastique alors que la contribution de $G'(\vec{r}, t)$ permet de décrire la diffusion inélastique.

d) Portée de la corrélation. Temps de corrélation :

Nous avons vu que c'est finalement la quantité $G'(\vec{r}, t)$ qui mesure les corrélations spatio-temporelles entre les particules du centre diffuseur. Cette quantité tend vers zéro lorsque $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ ou $t \rightarrow \infty$.

.../...

Physiquement, on peut dire que si une particule passe en un point donné à un instant donné, elle perturbe la distribution des particules aux points environnants et aux instants voisins. C'est cette perturbation qui est représentée par $G'(\vec{r}, t)$. Elle s'évanouit à une distance suffisante et au bout d'un temps suffisamment long; qualitativement, on peut définir une longueur R_0 telle que $G'(\vec{r}, t)$ soit négligeable quel que soit t si $|\vec{r}| \gg R_0$. R_0 représente la portée de la corrélation.

De même, on peut définir un temps T_0 tel que $G'(\vec{r}, t)$ soit négligeable quel que soit \vec{r} si $|t| \gg T_0$. T_0 représente le temps de corrélation ou de relaxation, au bout duquel la perturbation a disparu.

Les notions de portée et de temps de corrélation sont très importants. Leur sens physique est très clair, mais il est difficile en général de les calculer.

On peut qualitativement dire, la "partie inélastique" de $S(\vec{\chi}, \omega)$ étant la transformée de Fourier de $G'(\vec{r}, t)$, que la diffusion inélastique n'est importante que si les inégalités suivantes sont satisfaites

$$(146) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\vec{\chi}| \lesssim \frac{1}{R_0} \end{array} \right.$$

$$(147) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega \lesssim \frac{1}{T_0} \end{array} \right.$$

e) Condition de validité de l'approximation quasistatique :

Nous pouvons maintenant revenir aux conditions de validité de l'approximation quasistatique.

.../...

Nous avons vu qu'il faut que le triangle AOB soit pratiquement isocèle et notamment on doit avoir

$$(148) \quad BC \ll AB$$

Or $BC = \sqrt{\Delta} k_0$ avec $\frac{\sqrt{\Delta}^2 k_0 \Delta k_0}{m} = \Delta \epsilon$

D'où $BC = \frac{m}{\sqrt{\Delta}^2} \frac{\Delta \epsilon}{k_0} = \frac{m}{\sqrt{\Delta}} \frac{\omega}{k_0} \simeq \frac{m}{\sqrt{\Delta} k_0 T_0}$ (d'après(147))

$$= \frac{1}{V_0 T_0}$$

en appelant V_0 la vitesse de la particule incidente.

De même $AB = \left| \vec{\chi} \right| \simeq \frac{1}{R_0}$ (d'après(146))

Finalement l'inégalité (148) s'écrit

$$\frac{1}{R_0} \gg \frac{1}{V_0 T_0}$$

soit

$$(149) \quad T_0 \gg \frac{R_0}{V_0} = T_1$$

T_1 est le temps mis par la particule pour parcourir une distance égale à la portée de la corrélation.

Si ce temps T_1 est très court devant le temps de relaxation T_0 , la particule incidente va trop vite pour être sensible aux corrélations temporelles : la diffusion est décrite par la corrélation spatiale $G(\vec{r}, 0)$. On peut dire encore que la particule diffusée voit le centre diffuseur "figé" à un instant donné si elle va suffisamment vite. D'où le nom d'approximation quasistatique et la signification physique de l'inégalité (149).

.../...