Remarques sur l'émission spontanée et les transitions quantiques

A. Julg

Laboratoire de Chimie Théorique,
Laboratoire associé au CRMC2 - UFR CNRS 7251
Université de Provence, Place Victor Hugo,
13331 Marseille Cedex 3, France

RESUME. La stricte application du formalisme quantique permet de montrer que, plongé dans une radiation électromagnétique de fréquence égale à une de ses fréquences propres, un système électronique ne saute pas d'un état à l'autre, mais oscille périodiquement entre les deux. Le couplage avec l'électromagnétisme classique permet de rendre compte quantitativement du phénomène d'émission spontanée.

ABSTRACT. The strict application of the quantum formalism shows that, when a system is immersed within an electromagnetic radiation whose frequency is equal to one of its eigen frequencies, it does not jump from a state to another but it oscillates between these two states. The coupling with classical electromagnetism allows to explain the spontaneous emission quantitatively.

Dans un récent article, J. Salmon [1], après avoir rappelé la théorie de Crisp et Jaynes relative à l'émission spontanée de rayonnement [2] et les difficultés qu'elle soulève, propose, pour rendre compte de l'existence de transitions, d'introduire un terme supplémentaire dans l'équation de Schrödinger. Dans cette note, nous voudrions montrer que la stricte application de cette équation permet d'expliquer les transitions quantiques sans avoir besoin de faire appel à un terme supplémentaire, et, par couplage avec l'électromagnétisme classique, de rendre compte de l'émission spontanée.

Pour cela, considérons un système électronique dont les états stationnaires (supposés non dégénérés) sont décrits par les fonctions d'onde $\Psi_p^0(t) = \psi_p \exp(i\omega_p t)$, d'énergie $E_p^0 = \hbar\omega_p$ ($\psi_p =$ fonction réelle des coordonnées). Les niveaux sont rangés par ordre d'énergie croissante pour des valeurs de l'indice p croissantes à partir de 1.

Plongeons à l'instant $t = 0$ le système dans une radiation électromagnétique de fréquence ω. Soit $\vec{A}(t)$ de composantes $\{A_x(t) = A_0 \cos \omega t, 0, 0\}$ le potentiel vecteur correspondant. (Le champ électromagnétique est nul en $t = 0$). Le système est alors régi par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi \tag{1}$$

où $\hat{H}_0$ est l'hamiltonien du système en l'absence de perturbation et $\hat{V}$ l'opérateur $(i\hbar A_x e/mc)\partial/\partial x$. Sa solution est de la forme

$$\Psi(t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k^0(t) \tag{2}$$

Par substitution dans (1) et après intégration par rapport aux variables d'espace, on obtient :

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_1 &= a_2 V_{12} + a_3 V_{13} + \ldots \\ i\hbar \dot{a}_2 &= a_1 V_{21} + a_3 V_{23} + \ldots \\ i\hbar \dot{a}_3 &= a_1 V_{31} + a_2 V_{32} + \ldots \\ \ldots \end{aligned} \tag{3}$$

où

$$\begin{aligned} V_{pq} &= \frac{\omega_p - \omega_q}{ic} Q_{pq} A_0 \cos \omega t \exp i(\omega_p - \omega_q)t \\ &= i\frac{\omega_{qp}}{2c} Q_{pq} A_0 \{\exp i(\omega - \omega_{qp})t + \exp[-i(\omega + \omega_{qp})t]\} \end{aligned} \tag{4}$$

avec $\omega_{qp} = \omega_q - \omega_p$. Rappelons que pour obtenir cette expression, on utilise la relation $[\hat{H}, x] = -\hbar^2/m\partial/\partial x$.

Les termes V_{pq} sont des fonctions doublement périodiques de fréquences $\omega - \omega_{qp}$ et $\omega + \omega_{qp}$. Leur valeur moyenne est nulle, sauf si ω coïncide avec l'une des différences ω_{qp} :

$$\overline{V_{pq}} = i\frac{\omega_{qp}}{2c} Q_{pq} A_0 \delta_{\omega, \omega_{pq}} \tag{5}$$

(δ = symbole de Kronecker).

Supposons que ω soit précisément égal à la différence $\omega_{21} = \omega_2 - \omega_1$. Seules les valeurs moyennes de V_{12} et de V_{21} ne sont pas nulles.

Pour intégrer le système (3) –sous réserve de vérification *vide infra*– nous supposerons que les coefficients a_1 et a_2 varient avec le temps beaucoup plus lentement que les V_{pq}. Dans ces conditions, nous pouvons remplacer ces derniers par leur valeur moyenne. Le système (3) se réduit alors à

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{a}_1 &= a_2\overline{V_{12}} \\ i\hbar\dot{a}_2 &= a_1\overline{V_{21}} \\ i\hbar\dot{a}_3 &= 0 \\ &\dots \end{aligned} \tag{6}$$

D'où par dérivation et substitution :

$$\ddot{a}_1 + \Omega^2 a_1 = 0 \quad , \quad \ddot{a}_2 + \Omega^2 a_2 = 0 \quad , \quad \ddot{a}_3 = 0 \quad , \quad \dots \tag{7}$$

avec

$$\Omega^2 = \overline{V_{12}V_{21}} = \frac{\omega^2 Q^2 A_0^2}{4c^2\hbar^2} \quad , \quad (Q = \mid Q_{12} \mid) \tag{8}$$

En $t = 0$, le système est dans l'état 1 :

$$a_1(0) = 1 \quad , \quad a_2(0) = 0 \quad , \quad a_3(0) = 0 \dots \tag{9}$$

D'où les solutions

$$a_1(t) = \cos\Omega t \quad , \quad a_2(t) = -i\sin\Omega t \quad , \quad a_3(t) = 0 \quad , \quad \dots \tag{10}$$

Pour un système atomique ou moléculaire, Q est de l'ordre de ea_0 ($a_0 =$ rayon de Bohr). Pour une fréquence $\omega \sim 10^5 s^{-1}$, même avec une puissance considérable comme celle obtenue avec des lasers ($\sim 10^6 watt/cm^2$), Ω est très petit devant ω: $\sim 10^{-5}\omega$, ce qui justifie l'hypothèse faite précédemment pour intégrer le système (3). La prise en considération de la variation avec le temps des termes V_{pq} conduirait à moduler les expressions données en (9) par des variations de très haute fréquence par rapport à Ω et de valeur moyenne nulle.

La fonction à laquelle nous aboutissons est analogue à celle obtenue par Salmon [1], la seule différence étant dans la valeur de Ω. L'introduction d'un terme supplémentaire dans l'équation de Schrödinger ne paraît donc pas indispensable pour expliquer la réaction du système lorsqu'il est plongé dans une radiation électromagnétique. Un point mérite toutefois d'être souligner. Notre fonction –ainsi que celle de Salmon– en fait, ne décrit pas le passage de l'état 1 à l'état 2, mais l'état dans lequel se trouve le système durant tout le temps qu'il est plongé dans la radiation. En d'autres termes, contrairement à l'énoncé traditionnel directement issu du modèle discontinu de Bohr, *le système ne saute pas de l'état* 1 *sur l'état* 2*, mais il oscille périodiquement entre ces deux états* avec une certaine fréquence Ω (8) très inférieure à la fréquence ω de la radiation. Notons enfin que l'énergie moyenne du système plongé dans la radiation est $(E_1^0 + E_2^0)/2$.

Il est intéressant de signaler que, dans la solution d'un problème proposé dans la référence [3], le résultat (10) est obtenu par une voie différente de la nôtre, mais aucun commentaire n'est fait à son propos. Ou bien les auteurs n'en ont pas saisi l'importance, ou bien, gênés par le fait qu'il est en contradiction avec les affirmations orthodoxes du chapitre en fin duquel se trouve le dit exercice, ils ont préféré ne rien dire !

Supposons maintenant qu'à in instant t_1 on coupe la radiation. Le système se trouve dans l'état non stationnaire décrit par la fonction

$$\Psi(t) = a_1'\Psi_1^0(t) + a_2'\Psi_2^0(t) \tag{11}$$

avec $a_1' = \cos\Omega t_1$ et $a_2' = -i\sin\Omega t_1$.

A un instant ultérieur quelconque, le système est le siège d'un courant de Schrödinger

$$j = -2a_1'a_2'\omega Q\sin\omega t \tag{12}$$

Or, d'après l'électromagnétisme classique, ce courant équivaut à un dipôle oscillant qui rayonne la puissance

$$P = \frac{4\mid a_1' \mid^2\mid a_2' \mid^2 \omega^4 Q^2}{3c^3} \tag{13}$$

de sorte qu'au bout d'un temps suffisamment long, le système se retrouvera sur le niveau de départ 1. Pour obtenir la loi de désactivation du système nous supposerons –sous réserve de vérification (*vide infra*)– que la période $2\pi/\omega$ du dipôle est très petite devant le temps nécessaire pour que le système retombe sur l'état initial. Ce qui revient à dire que sur une période $2\pi/\omega$, la formule (13) est applicable avec des coefficients $\mid a_1' \mid^2$ et $\mid a_2' \mid^2$ lentement variables avec le temps.

Or

$$E(t) = E_1^0 + \hbar\omega \mid a_2(t) \mid^2 \tag{14}$$

D'où le bilan énergétique sur l'intervalle élémentaire $(t, t + dt)$

$$\hbar\omega d \mid a_2 \mid^2 = \frac{4\omega^4 Q^2}{3c^3} \mid a_2 \mid^2 (1 - \mid a_2 \mid^2) dt \tag{15}$$

qui donne par intégration

$$\mid a_1(t) \mid^2 = 1 - \mid a_2(t) \mid^2 = \frac{\mid a'_1 \mid^2}{\mid a'_1 \mid^2 + \mid a'_2 \mid^2 \exp(-t/\theta)} \tag{16}$$

avec $\theta = 3\hbar c^3/4\omega^3 Q^2$.

θ définit la *durée de vie* de l'état où se trouvait le système une fois la radiation coupée. On vérifie que pour les systèmes électroniques usuels, conformément à l'hypothèse faite, θ ($\sim 10^{-10}$s) est bien très supérieur à ω^{-1} ($\sim 10^{-15} s$). Remarquons enfin que l'inverse de θ est exactement le coefficient d'émission spontanée A de Einstein.

Références

[1] J. Salmon, *Ann. Fond. L. de Broglie*, **15** (1989) 359.
[2] M. Crisp and E. Jaynes, *Phys. Rev.*, **179** (1969) 1253.
[3] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique Quantique, Physique Théorique* III, Mir (Moscou) 1966, p. 169.

(Manuscrit reçu le 15 avril 1991)