1.1 Objet petit ⇒ seulements trajectoires très courtes permettant de boucler la phase

⇒ Δk est grand

⇒ ΔE est grand

1.2 Sommer sur tous les états

= sommer sur toutes les énergies, pondérées par le nombre d'états / unité d'énergie.

1.3 Au premier ordre, les énergies des états issus de $|\phi_i\rangle, |\alpha\rangle$ sont modifiés par W de $\langle \phi_i | W | \phi_i \rangle$ ou $\langle \alpha | W | \alpha \rangle$ respectivement. Cette hypothèse implique donc que W perturbe le système au 2^{nd} ordre (ou au-delà).

1.4 $\langle \alpha | W | \alpha' \rangle = 0$ signifie que W couple seulement les (le) états de la molécule avec ceux du métal.

$\langle \phi_i | W | \alpha \rangle = \text{cste}$ signifie que tous les états du métal sont couplés pareillement à la molécule.

On pose $\langle \phi_i | W | \alpha \rangle = \Theta$

$$\Rightarrow \quad H = \begin{pmatrix} E_i & \Theta & \Theta & \Theta & \cdots \\ \Theta^* & E_{\alpha_1} & 0 & 0 & \\ \Theta^* & 0 & E_{\alpha_2} & 0 & \\ \Theta^* & 0 & 0 & E_{\alpha_3} & \\ \vdots & 0 & \cdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

1.5 Au premier ordre en W, E_i n'est pas affecté. La théorie des perturbations du second ordre donne un décalage (si on oublie les problèmes de dégénérescence pour $E_\alpha \simeq E_i$)

$$\int d\alpha \, \frac{|\langle \phi_i | W | \alpha \rangle|}{E_i - E_\alpha} = \int dE \, \frac{\rho(E) \, |\Theta|^2}{E_i - E}$$

On voit ici qu'on a un problème de convergence en $E = E_i$. La suite du problème va résoudre cela plus rigoureusement.

2.1

$$|\psi(t)\rangle = b_i(t)\, e^{-iE_i t/\hbar} |\phi_i\rangle + \int d\alpha\; b_\alpha(t)\, e^{-iE_\alpha t/\hbar} |\alpha\rangle$$

* décomposition sur base
* $b_{i,\alpha}$: amplitude de probabilité sur chaque état
* facteur $e^{-iE_{i,\alpha}t/\hbar}$ permet a priori d'extraire la partie oscillante principale (sans couplage W, $b_{i,\alpha}(t)$ serait constant et $= 0$ ou 1.)

$$\boxed{\begin{aligned} b_i(0) &= 1 \\ b_\alpha(0) &= 0 \end{aligned}}$$

2.2

$$H|\psi\rangle = i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = (H_0 + W)|\psi\rangle$$

$$i\hbar\Big[\big(\dot{b}_i - iE_i/\hbar\, b_i\big) e^{-iE_i t/\hbar} |\phi_i\rangle + \int d\alpha \big(\dot{b}_\alpha - iE_\alpha/\hbar\, b_\alpha\big) e^{-iE_\alpha t/\hbar} |\alpha\rangle\Big]$$

$$= b_i e^{-iE_i t/\hbar} (E_i + W)|\phi_i\rangle + \int d\alpha\, b_\alpha e^{-iE_\alpha t/\hbar} (E_\alpha + W)|\alpha\rangle$$

* proj → $\langle \phi_i |$:

$$i\hbar \dot{b}_i = \int d\alpha \, b_\alpha \, e^{i(E_i - E_\alpha)t/\hbar} \langle \phi_i | W | \alpha \rangle$$

* proj → $\langle \alpha |$:

$$i\hbar \dot{b}_\alpha = b_i \, e^{i(E_\alpha - E_i)t/\hbar} \langle \alpha | W | \phi_i \rangle$$

2.3 $$b_\alpha(t) = \underbrace{b_\alpha(0)}_{=0} + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' \, b_i(t) \, e^{i(E_\alpha - E_i)t'/\hbar} \langle \alpha | W | \phi_i \rangle$$

$$\Rightarrow \dot{b}_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int d\alpha \, |\langle \alpha | W | \phi_i \rangle|^2 e^{i(E_i - E_\alpha)t/\hbar} \times \int_0^t dt' \, b_i(t') \, e^{i(E_\alpha - E_i)t'/\hbar}$$

$$= -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{+\infty} dE \, \rho(E) \, |\langle k | W | \phi_i \rangle|^2 \times \int_0^t dt' \, b_i(t') \, e^{i(E_i - E_k)(t - t')/\hbar}$$

$$\rightarrow K(E) = \rho(E) \; |\langle \alpha | W | \phi_i \rangle|^2$$

2.4 Si $\rho(E)$ varie lentement en E, $K(E)$ aussi. $\rightarrow$ on pourra approximer

$$K(E) \simeq K(E_i)$$

3.1 On calcule

$$\int_0^{+\infty} dE \int_0^t dt'\, K(E)\, e^{i(E_i - E)(t-t')/\hbar} \underbrace{b_i(t')}_{\simeq b_i(0) = 1}$$

$$= \int_0^{+\infty} dE\, K(E) \underbrace{\int_0^t dt'\, e^{i(E_i - E)(t-t')/\hbar}}$$

$$= \int_0^t d\tau\, e^{i(E_i - E)\tau/\hbar} \qquad \text{avec } \tau = t - t'$$

$$= \hbar\left[\pi\,\delta(E_i - E) + i\,\mathcal{P}\left(\frac{1}{E_i - E}\right)\right]$$

$$= \hbar\pi K(E_i) + i\hbar\,\mathcal{P}\int_0^{+\infty} dE\, \frac{K(E)}{E_i - E}$$

d'où

$$\frac{db_i}{dt} = \underbrace{-\frac{\pi}{\hbar}K(E_i)}_{= \frac{\Gamma}{2}} - \frac{i}{\hbar}\underbrace{\mathcal{P}\int_0^{+\infty} dE\, \frac{K(E)}{E_i - E}}_{\Delta}$$

3.2

$$\mathcal{P}_i(t) = |b_i(t)|^2$$

$$b_i(t) = 1 - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\Delta}{\hbar}\right)t$$

$\Rightarrow \mathcal{P}_i(t) \simeq 1 - \Gamma t$ aux temps courts

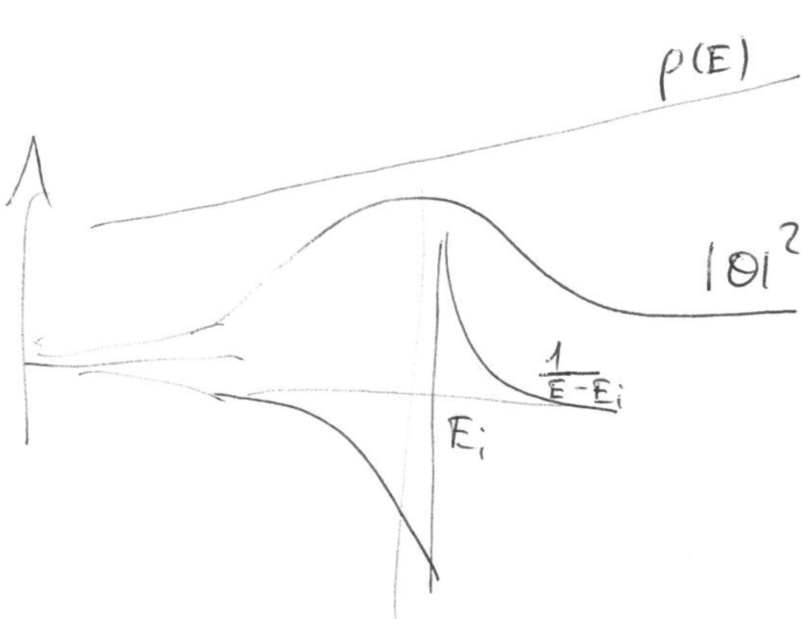
Cette approximation ne peut être valable que pour $\Gamma t \ll 1$ et $\frac{\Delta t}{\hbar} \ll 1$

3.3

$$\rho(E) = \rho_0\left(1 + \beta \cdot \frac{E - E_i}{E_i}\right)$$

$$K(E) = |\theta|^2 \cdot \rho$$

$$\Delta = \mathcal{P}\int_0^{+\infty} dE\, |\theta|^2 \cdot \frac{\rho_0 + \frac{\rho_0 \beta}{E_i}(E - E_i)}{E_i - E}$$



. Par symétrie $\mathcal{P}\int_0^{+\infty} dE\, |\theta|^2 \frac{\rho_0}{E_i - E} \simeq 0$

. $\mathcal{P}\int_0^{+\infty} dE\, |\theta|^2 \frac{\frac{\rho_0 \beta}{E_i}(E - E_i)}{E_i - E}$

$$\Delta = -\frac{\rho_0}{E_i}\beta \int_0^{+\infty} dE\, |\theta|^2$$

4.1

$$\dot{b}_i(t) \simeq -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{+\infty} dE \int_0^t dt'\, K(E)\, e^{i(E_i - E)(t-t')/\hbar}\, b_i(t)$$

$$= -b_i(t) \cdot \left[\frac{\Gamma}{2} + \frac{i}{\hbar}\Delta\right] \qquad \text{(cf. 3.1)}$$

Eq. diff. $\Rightarrow$ $\quad b_i(t) = e^{-\left(\frac{\Gamma}{2} + \frac{i}{\hbar}\Delta\right)t}$

$$= e^{-\frac{\Gamma t}{2}} \cdot e^{-i\Delta t/\hbar}$$

$$\Rightarrow P_i(t) = |b_i(t)|^2$$

$$= e^{-\Gamma t}$$

4.2 $1 - \Gamma t$ est juste le dév. limité de $e^{-\Gamma t}$ pour $\Gamma t \ll 1$.
$P_i(t) = e^{-\Gamma t}$ est valable aux temps arbitrairement longs.

On voit que Γ représente le taux de désintégration de l'état discret.
$1/\Gamma$ est le temps de résidence de l'e^- sur la molécule à partir de $t = 0$.

Ce type de dynamique est totalement générique en physique quantique : radioactivité, effet tunnel, fluorescence, ...

4.3 On avait factorisé $e^{-iE_i t/\hbar}$ en début de problème de l'expression de $b_i(t)$.

En présence de W, on voit qu'il y a un nouveau terme d'exponentielle oscillante qui apparait : $e^{-i\Delta t/\hbar}$.

L'interprétation de cela est que l'énergie propre de l'état discret est modifiée par W. Sa nouvelle énergie est $E_i + \Delta$.

Dans le language de la physique atomique, Δ est souvent appelé le décalage de Lamb (Lamb shift).

* $\Delta \cdot \left.\frac{d\rho}{dE}\right|_{E=E_i} < 0$ est du à la répulsion de niveaux. S'Il y a plus de niveaux à $E > E_i$ que $E < E_i$ dans le

métal, alors l'état discret "habillé"
est repoussé vers les energies $< E_i$.

4.4

$$i\hbar \, \dot{b}_\alpha(t) = e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \, e^{-i\Delta t/\hbar} \quad e^{i(E_\alpha - E_i)t/\hbar}$$

$$\times \langle \alpha | W | \phi_i \rangle$$

$$i\hbar \, b_\alpha(t) = \langle \alpha | W | \phi_i \rangle \, \frac{1 - e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \, e^{i(E_\alpha - E_i - \Delta)t/\hbar}}{\frac{\Gamma}{2} - \frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_i - \Delta)}$$

$$b_\alpha(t) = \langle \alpha | W | \phi_i \rangle \, \frac{1 - e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \, e^{i(E_\alpha - E_i - \Delta)t/\hbar}}{(E_\alpha - \Delta - E_i) + i\,\hbar\frac{\Gamma}{2}}$$

4.5

$$dP(E_f) = g(E_f) \cdot \underbrace{|b_\alpha(t)|^2}_{\text{à } t \to +\infty} \cdot dE_f$$

$$\frac{dP(E_f)}{dE_f} = g(E_f) \cdot \frac{|\langle \alpha | W | \phi_i \rangle|^2}{(E_f - E_i - \Delta)^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2}$$

$$\propto \frac{1}{(E_f - E_i - \Delta)^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2}$$

C'est une lorentzienne centrée sur
$E_i + \Delta$ et de largeur $\hbar\Gamma$

4.6 Le couplage molécule - métal :
- change l'énergie du niveau discret de Δ.
- le rend instable : l'électron quitte la molécule au bout d'un temps $\sim \Gamma^{-1}$
- l'électron se retrouve dans le continuum avec une énergie qui est $E_i + \Delta$ seulement à $\sim \Gamma$ près.

4.7 Désexcitation $^{57}Fe^*$: couplage à un continuum d'états du champ électromagnétique.

Ici $\hbar\Gamma \simeq 6$ neV

$$\simeq 10^{-18} \times 10^{-9} \text{ J}$$

$$\Gamma^{-1} \simeq \hbar / 10^{-27} \simeq 10^{-7} \text{ secondes.}$$

$$= 100 \text{ ns.}$$