

X - Interaction entre 2 atomes neutres

par échange de photons - Effets de retard.

But de ce § :

- Discuter quelques approches possibles du problème de l'interaction entre 2 atomes neutres (forces de Van der Waals).
- Montrer que ces forces peuvent être interprétées comme résultant d'un échange de photons virtuels entre les 2 atomes.
- Monter le calcul jusqu'au bout dans 2 cas simples :
 - 1) 2 atomes H dans l'état fondamental, immobiles, séparés par une distance R.
 - 2) 2 atomes identiques, immobiles, séparés par une distance R, l'un dans un état excité l'autre dans l'état fondamental.
- Discuter physiquement les résultats du calcul, en particulier les effets de retard liés au temps de propagation fini des photons échangés par les 2 atomes.

I Cas de 2 atomes H, immobiles, dans l'état fondamental

A. Première approche utilisant la théorie des perturbations stationnaires.

① Idée générale.

- Soient 2 atomes d'Hydrogène A et B situés en \vec{R}_A et \vec{R}_B , séparés par une distance : $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ (X-1)
- On suppose $R \gg a_0$ [les fonctions d'onde des 2 atomes ne se recouvrent pas].
- Les 2 atomes ne forment pas un système isolé. En effet, même en l'absence de tout photon incident, les 2 atomes sont couplés au champ de rayonnement car, bien que globalement neutres, ils sont constitués de particules chargées (électrons, noyaux). En d'autres termes, ils peuvent émettre et absorber des photons.

Le système global qui doit être considéré comme isolé est donc le système : atome A + atome B + champ de rayonnement quantifié.

- Hamiltonien de ce système global :

$$H = \underbrace{H_A + H_B}_{H_0} + H_R + V \quad (X-2)$$

H_A (H_B) : hamiltonien de l'atome A (B) tout seul, tenant compte uniquement des interactions électrostatiques à l'intérieur de A (B)

H_R : hamiltonien du champ de rayonnement transverse libre (photons)

V : hamiltonien d'interaction comportant :

- x Couplage de A au rayonnement transverse $H_I^A = -\frac{e}{m} \vec{P}_A \cdot \vec{A}(R_A) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2(R_A)$
- x " " " B " " " $H_I^B = H_{I1}^B + H_{I2}^B$
- x Interaction électrostatique instantanée $w(A, B)$ entre A et B.

En effectuant la transformation unitaire^s discutée au chapitre VI, on peut mettre V sous une forme plus simple

- x ne contenant pas $w(A, B)$

- x ne contenant pas de termes à 2 photons du type H_{I2}^A et H_{I2}^B .

\times où H_{I1}^A et H_{I1}^B sont remplacés, à l'approximation dipolaire électrique, par $-\vec{D}_A \cdot \vec{E}(R_A)$ et $-\vec{D}_B \cdot \vec{E}(R_B)$.

- Si l'on néglige V , l'état fondamental de $|0\rangle$ est :

$$|f_0\rangle = |f_A, f_B, 0\rangle \quad (X-3)$$

les 2 atomes A et B sont dans l'état fondamental f, en l'absence de tout photon. Pressons pour zéro d'énergie, l'énergie non-perturbée de $|f_0\rangle$.

Lorsqu'on tient compte du couplage V, l'énergie de l'état fondamental est modifiée d'une quantité ΔE qui peut être calculée par la théorie des perturbations stationnaires.

ΔE est négatif. En effet, d'une part, V n'a pas d'élément diagonal dans $|f_0\rangle$ (à des termes de self énergie dues à H_{I2}^A (H_{I2}^B) et indépendants de R près); d'autre part, V couplé $|f_0\rangle$ à des niveaux d'énergie supérieure qui "repoussent" $|f_0\rangle$ vers le bas.

ΔE a une partie qui dépend de R et qui peut être considérée comme une "énergie potentielle d'interaction" entre les 2 atomes. La division de ΔE par rapport à R donne la force d'attraction entre les 2 atomes.

D'où l'idée générale de l'approche de ce § A : calculer par la théorie des perturbations stationnaires l'abaissement d'énergie ΔE de l'état fondamental $|f_0\rangle$.

Remarque.

Ne pas confondre $\Delta E(R)$ avec l'hamiltonien d'interaction V . Les forces associées au gradient de $\Delta E(R)$ ne sont pas des nouvelles forces de la nature. les interactions élémentaires qui interviennent dans ce problème sont toujours les interactions électromagnétiques décrites par V . $\Delta E(R)$ représente la variation avec R de l'énergie d'un état stationnaire quantique (ici l'état fondamental) du système global.

Une situation analogue se rencontre lors de l'étude du mouvement des moyens d'une molécule diatomique. L'énergie $V(R)$ d'un état stationnaire du système ^{supposé} électronique, calculée pour une distance R ~~donnée~~ de moyens fixes, apparaît comme une énergie potentielle d'interaction entre les 2 moyens (qui vient s'ajouter à leur répulsion électrostatische directe). Une telle image n'est d'ailleurs valable que tant que le mouvement des moyens est lent devant celui des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Cette analogie sans supposition d'ailleurs sur l'image des forces de Van der Waals entre atomes neutres doit cesser d'être valable lorsque ces atomes sont animés de vitesses suffisamment grandes (de manière plus précise lorsqu'on ne peut plus négliger le déplacement des atomes pendant le temps mis par un photon virtuel pour aller de l'un à l'autre).

② Théorie élémentaire de London.

Avant d'aller plus loin rappelons très brièvement la théorie élémentaire de London.

Cette théorie consiste à ignorer le champ transverse et par suite les termes H_R , H_I^A et H_I^B et à ne tenir compte que de l'interaction électrostatische instantanée entre les 2 atomes $w(A, B)$; plus précisément, on ne tient compte que des termes dipôle-dipôle de $w(A, B)$ déjà donnés (VI-10).

$$w(A, B) = \frac{1}{4\pi E_0} \frac{1}{R^3} D_{Ai} D_{Bj} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \quad (X-4)$$

On a alors $H' = \underbrace{H_A + H_B}_{H'_0} + w(A, B)$. L'état fondamental de H'_0 est $|1\varphi_0\rangle = |f_A, f_B\rangle$. Le déplacement $\Delta E'$ de $|1\varphi_0\rangle$ vers, à l'ordre le plus bas en $w(A, B)$, donné par :

$$\Delta E' = \sum_{\substack{e_A, e'_B \\ m_A, m'_B}} \frac{\langle f_A f_B | w(A, B) | e_A m_A, e'_B m'_B \rangle \langle e_A m_A, e'_B m'_B | w(A, B) | f_A f_B \rangle}{E_f + E_{f'} - E_e - E_{e'}} \quad (X-5)$$

La somme porte sur tous les états excités $e_m, e'm'$ d'énergies $E_e, E_{e'}$ de A et B (Nous prenons $E_f = 0$). [$w(A, B)$ n'a pas d'élément diagonal, car les opérateurs D_{Ai} et D_{Bj} sont imaginaires. C'est pourquoi il est nécessaire d'aller jusqu'au 2nd ordre de la théorie des perturbations]. Comme $w(A, B)$ est en $\frac{1}{R^3}$ et que $\Delta E'$ est du second ordre en $w(A, B)$, on voit tout de suite que $\Delta E'$ varie en $\frac{1}{R^6}$.

Avant de revenir à une théorie plus rigoureuse tenant compte des champs transverse, et par suite des photons, nous allons réduire davantage l'expression (X-5). Ceci nous permettra d'effectuer certaines calculs intermédiaires qui nous serviront ultérieurement.

Calcul de $\Delta E'$

En reportant (X-4) dans (X-5), on obtient :

$$\Delta E' = - \sum_{\substack{e_A, e'_B \\ m_A, m'_B}} \sum_{ijlm} \left(\frac{1}{4\pi E_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_i R_j}{R^2} \right) \left(\delta_{lm} - \frac{3R_l R_m}{R^2} \right) \times \frac{\langle f_A | D_{Ai} | e_A m_A \rangle \langle e_A m_A | D_{Al} | f_A \rangle \langle f_B | D_{Bm} | e'_B m'_B \rangle \langle e'_B m'_B | D_{Bj} | f_B \rangle}{E_e + E_{e'}} \quad (X-6)$$

Sommation sur les sous niveaux magnétiques de e_A et e_B .

Comme tous ces sous niveaux ont même énergie, le dénominateur de X-6 peut être sorti de la sommation, ce qui conduit pour A à l'expression

$$\sum_{m_A} \langle f_A, m_A=0 | D_{Ai} | e_A, m_A \rangle \langle e_A, m_A | D_{Al} | f_A, m_A=0 \rangle \quad (X-7)$$

L'état fondamental f_A est un état 1S qui n'a qu'un seul sous niveau $m=0$. Par suite de la symétrie sphérique de l'état f_A , la sommation sur les sous niveaux m_A de e_A dans X-7 ne donne un résultat non nul que si $i=l$ [En effet, si $i \neq l$, il suffit de faire une réflexion par rapport au plan ik (k formant avec i et l l'ensemble des 3 indices x, y, z) pour voir que l'expression X-7 se transforme en son opposé : $D_{Ai} \rightarrow D_{Al}$, $D_{Al} \rightarrow -D_{Ai}$, $|f_A\rangle \rightarrow |f_A\rangle$, $\sum_{m_A} |e_A m_A\rangle \langle e_A m_A| \rightarrow \sum_{m_A} |e_A m_A\rangle \langle e_A m_A|$]. De plus, lorsque $i=l$, l'expression (X-7) ne dépend pas de i (toujours à cause de la symétrie sphérique de m_A). Nous écrivons donc

$$\sum_{m_A} \langle f_A | D_{Ai} | e_A m_A \rangle \langle e_A m_A | D_{Al} | f_A \rangle = \delta_{il} e^2 |\langle e_A || r_A || f_A \rangle|^2 \quad (X-8)$$

où e est la charge de l'électron et $\langle e_A || r_A || f_A \rangle$ un élément de matrice réduit de \vec{r}_A entre e_A et f_A , indépendant des nombres quantiques magnétiques et de la composante de \vec{r}_A (\vec{r}_A est la position de l'électron de A par rapport au proton situé en \vec{r}_A ; le dipôle électrique \vec{D}_A de A est donné par $\vec{D}_A = e \vec{r}_A$).

On a de même :

$$\sum_{m'_B} \langle f_B | D_{Bm} | e'_B m'_B \rangle \langle e'_B m'_B | D_{Bj} | f_B \rangle = S_{mj} e^2 |\langle e_B || r_B || f_B \rangle|^2 \quad (X-9)$$

Sommation sur i, j, l, m. Elle se réduit maintenant à :

$$\begin{aligned} \sum_{i,j,l,m} S_{il} S_{jm} \left(S_{ij} - 3 \frac{R_i R_j}{R^2} \right) \left(S_{lm} - 3 \frac{R_l R_m}{R^2} \right) &= \sum_{i,j} \left(S_{ij} - 3 \frac{R_i R_j}{R^2} \right)^2 \\ &= \underbrace{\sum_{i,j} S_{ij}^2}_{=3} - 6 \underbrace{\sum_{i,j} \frac{R_i R_j S_{ij}}{R^2}}_{=1} + 9 \underbrace{\sum_{i,j} \frac{R_i^2 R_j^2}{R^4}}_{=1} = 3 - 6 + 9 = 6 \end{aligned} \quad (X-10)$$

Finallement, on obtient :

$$\Delta E' = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R^6} 6 \sum_{e,e'} \frac{|\langle e_A || r_A || f_A \rangle|^2 |\langle e_B || r_B || f_B \rangle|^2}{E_e + E_{e'}} \quad (X-11)$$

Remarque

La polarisabilité statique de A s'écrit (cf formule)

$$\alpha_A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \sum_e \frac{|\langle e_A || r_A || f_A \rangle|^2}{E_e} \quad (X-12)$$

Une expression identique est valable pour α_B . On voit qu'on ne peut pas exprimer simplement $\Delta E'$ en fonction des seules quantités α_A et α_B .

③ Théorie plus précise tenant compte du champ transverse.

- Revenons à l'hamiltonien H donné en X-2. Soit E l'énergie du niveau fondamental de H, issu du niveau fondamental $|q_0\rangle$, non dégénéré, de H_0 . Soient :

$$P = |q_0\rangle \langle q_0| \quad Q = 1 - P \quad (X-13)$$

On projette sur le sous-espace sous-vecteur par $|q_0\rangle$ et sur le sous-espace supplémentaire. La théorie des perturbations stationnaires de Wigner-Bloch donne pour E le développement implicite suivant :

$$E = E_0 + \langle q_0 | V | q_0 \rangle + \langle q_0 | V \frac{Q}{E - H_0} V | q_0 \rangle + \langle q_0 | V \frac{Q}{E - H_0} V \frac{Q}{E - H_0} V | q_0 \rangle + \dots \quad (X-14)$$

La structure de ce développement est très simple : succession d'éléments de matrice de V et de dénominateurs d'énergie correspondant à des états intermédiaires tous différents de $|q_0\rangle$, la "chaîne" partant de $|q_0\rangle$ pour aboutir à $|q_0\rangle$. C'est l'énergie perturbée E qui apparaît dans ces dénominateurs d'énergie. Si on se limite cependant à un calcul de E à l'ordre le plus bas (où $E - E_0$ n'est pas nul), on peut remplacer dans ces dénominateurs d'énergie E par l'énergie non-perturbée E_0 (que nous prendrons ici pour zéro d'énergie).

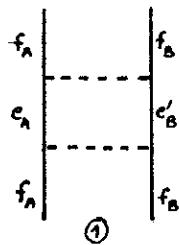
- On peut représenter schématiquement chaque terme de la série (X-14) par un petit diagramme indiquant les différents types d'états intermédiaires qui interviennent dans ce terme.

Si on repère l'ordre des termes non pas par rapport à V, mais par rapport à la charge e de l'électron, on voit que les termes d'ordre le plus bas du développement (X-14) et faisant intervenir l'atome A et l'atome B sont en e^2 .

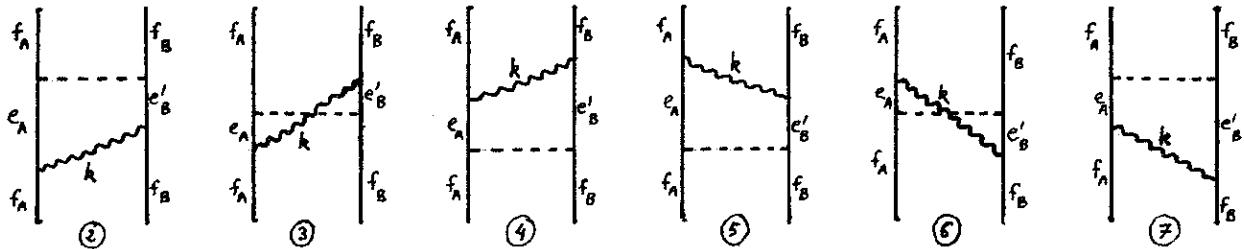
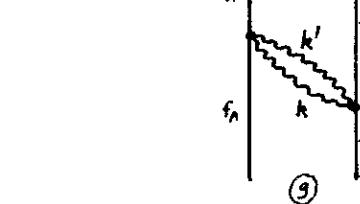
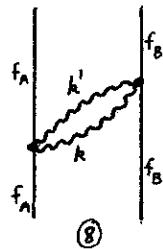
Le tableau I donne tous les diagrammes correspondants à tous les termes distincts d'ordre e^2 qui interviennent dans X-14 (et qui dépendent de la distance R entre les 2 atomes).

Tableau I

2 fois
 $w(A, B)$
(Terme de London)

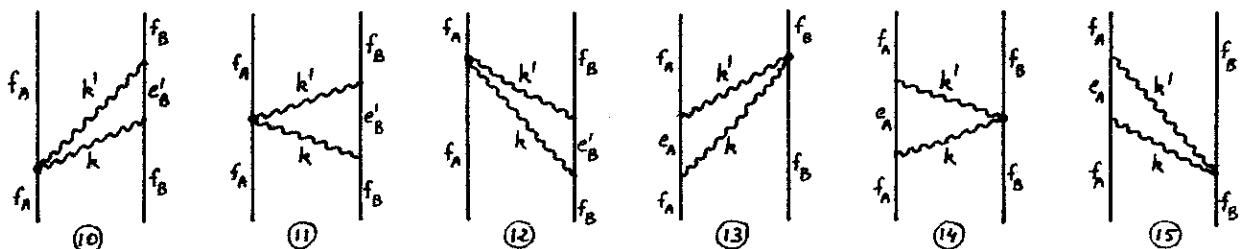
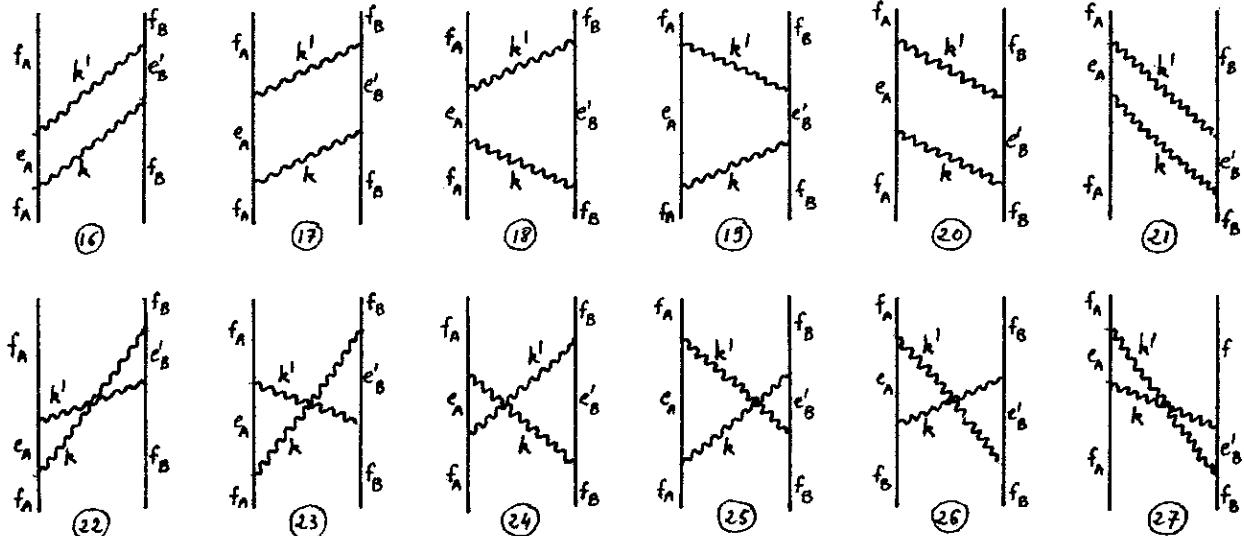


(1)

1 fois $w(A, B)$ 1 fois H_{I1}^A
1 fois H_{I1}^B 1 fois H_{I2}^A
1 fois H_{I2}^B 

(8)

(9)

1 fois H_{I2}^A
2 fois H_{I1}^B
ou
1 fois H_{I2}^B
2 fois H_{I1}^A 2 fois H_{I1}^A
2 fois H_{I1}^B 

$$\text{Comme } V = \frac{e}{H_{I1}^A} + \frac{e^2}{H_{I2}^A} + \frac{e}{H_{I1}^B} + \frac{e^2}{H_{I2}^B} + w(A, B) \quad (X-15)$$

X-6

est une somme de termes, d'ordre différent en e , plusieurs possibilités existent.

- On prend 2 fois $w(A, B)$. (Diagramme 1)

Il y a 1 seul état intermédiaire compris entre 2 éléments de matrice de $w(A, B)$.

Sur le diagramme 1 qui, comme tous les autres, se lit de bas en haut, les états atomiques sont schématisés par des traits pleins, $w(A, B)$ par un trait pointillé. Il faut sommer sur tous les états intermédiaires $e_A e'_B$.

Ce terme n'est autre que le terme de London (X-5) discuté plus haut.

- On prend 1 fois $w(A, B)$, 1 fois H_{I1}^A , 1 fois H_{I1}^B (Diagrammes 2 à 7).

Un photon $\vec{k} \vec{E}$, représenté par une ligne ondulée, est émis par un atome et absorbé par l'autre. Les 6 diagrammes 2 → 7 se distinguent les uns des autres par une succession différente d'états intermédiaires.

Exemples

4 :

$$f_A f_B 0 \xleftrightarrow{H_{I1}^B} f_A e'_B \vec{k} \vec{E} \xleftrightarrow{H_{I1}^A} e_A e'_B 0 \xleftrightarrow{w(A, B)} f_A f_B 0$$

6 :

$$f_A f_B 0 \xleftrightarrow{H_{I1}^A} e_A f_B \vec{k} \vec{E} \xleftrightarrow{w(A, B)} f_A e'_B \vec{k} \vec{E} \xleftrightarrow{H_{I1}^B} f_A f_B 0$$

Comme pour tous les autres diagrammes, il faut sommer sur tous les états atomiques intermédiaires et sur tous les vecteurs d'onde \vec{k} et polarisations \vec{E} du photon $\vec{k} \vec{E}$.

- On prend 1 fois H_{I2}^A et 1 fois H_{I2}^B (Diagrammes 8 et 9)

Un atome émet 2 photons qui sont réabsorbés par l'autre.

- On prend 1 fois H_{I2} pour un atome, 2 fois H_{I1} pour l'autre (Diagrammes 10 → 15)

2 photons sont échangés par les 2 atomes, l'un des 2 atomes échangent en une seule fois avec les 2 photons.

- On prend 2 fois H_{I1}^A et 2 fois H_{I1}^B (Diagrammes 16 à 27)

Les 2 atomes échangent 2 photons.

Notons que, si l'on effectue la transformation unitaire S du chapitre VI, V devient égal à $-\vec{D}_A \cdot \vec{E}(R_A) - \vec{D}_B \cdot \vec{E}(R_B)$. V ne contient alors que des termes à 1 photon (analogues à H_{I1}^A et H_{I1}^B) et les seuls diagrammes qui interviennent sont alors les 12 diagrammes 16 → 27. Les 15 autres ne sont plus à considérer. Il en résulte une simplification appréciable des calculs.

Remarque : les diagrammes du type

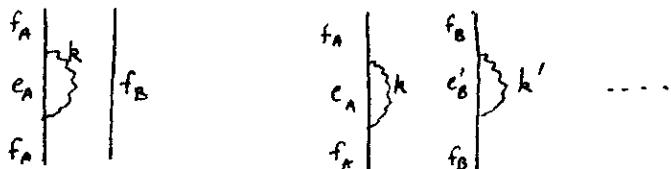


Figure 1

où aucune ligne ne relie les 2 atomes intervenant dans le développement (X-14), mais ils donnent une contribution indépendante de R (ils décrivent la self énergie de A et de B). C'est pourquoi nous ne les avons pas considérés.

Plutôt que de faire le calcul (long et fastidieux) des 27 termes correspondant aux diagrammes du tableau I, nous allons indiquer une autre approche du problème qui permet d'aboutir au résultat de manière plus rapide et plus élégante.

B - Seconde approche utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps.

① Idée générale

- Le que nous allons calculer

Comme dans le chapitre précédent (y figure 2 page VIII-2), nous allons supposer que l'on branche et débranche très lentement le couplage V , l'intervalle de temps T pendant lequel V a sa valeur maximale étant très grand devant les temps de branchement et de débranchement. On part à l'instant t' (avant le branchement) de l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ de H_0 , et on recherche l'amplitude de probabilité (en représentation d'interaction) pour qu'à l'instant t'' (après le débranchement), on soit encore dans $|\psi_0\rangle$.

$$\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \psi_0 \rangle \quad (X-16)$$

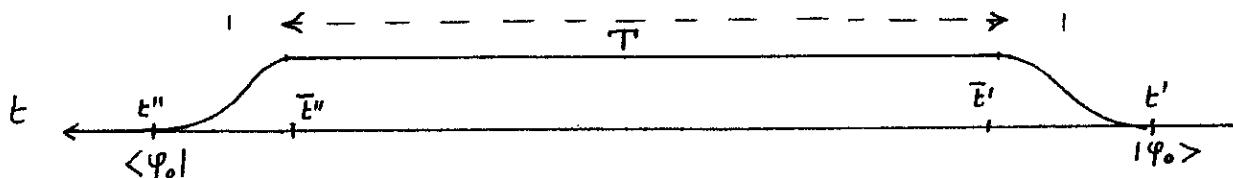


Figure 2

- Pourquoi calculer l'amplitude $\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \psi_0 \rangle$?

Montrons tout d'abord que

$$\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \psi_0 \rangle \simeq e^{-i\Delta E \cdot T / \hbar} \quad (X-17)$$

où ΔE est l'énergie (perturbée) de l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ de $H = H_0 + V$.

Pour cela considérons un instant \bar{t}' suivant immédiatement la fin du branchement de V , et un instant \bar{t}'' précédant immédiatement le début du débranchement de V . Comme le branchement est très lent, le système passe adiabatiquement de l'état propre $|\psi_0\rangle$ de H_0 à l'état propre $|\psi_0\rangle$ de $H = H_0 + V$. On peut donc écrire :

$$\tilde{U}(\bar{t}', t') |\psi_0\rangle \simeq |\psi_0\rangle \quad (X-18)$$

et, après un raisonnement analogue concernant le débranchement de V ,

$$\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', \bar{t}'') \simeq \langle \psi_0 | \quad (X-19)$$

Comme par ailleurs : $\tilde{U}(t'', t') = \tilde{U}(t'', \bar{t}'') \tilde{U}(\bar{t}'', \bar{t}') \tilde{U}(\bar{t}', t')$ (X-20)

on a

$$\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \psi_0 \rangle = \underbrace{\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', \bar{t}'')}_{\simeq \langle \psi_0 |} \underbrace{\tilde{U}(\bar{t}'', \bar{t}')}_{\simeq 1} \underbrace{\tilde{U}(\bar{t}', t')}_{\simeq |\psi_0\rangle} \simeq \langle \psi_0 | \tilde{U}(\bar{t}'', \bar{t}') | \psi_0 \rangle \quad (X-21)$$

d'après (X-18) et (X-19).

Entre \bar{t}' et \bar{t}'' l'hamiltonien est H et par suite, comme $|\psi_0\rangle$ est état propre de H , (X-21) se réduit à $e^{-i\Delta E(\bar{t}'' - \bar{t}')/\hbar}$, c-à-d encore à X-17 puisque $\bar{t}'' - \bar{t}'$ est pratiquement égal à T (y figure 2).

Si maintenant, on calcule l'amplitude (X-16) par la théorie de perturbations dépendant du temps, on peut en identifiant les termes de ce développement à ceux du développement de l'exponentielle

$$e^{-i\Delta E \cdot T / \hbar} = 1 - i \Delta E \cdot T / \hbar + \dots \quad (X-22)$$

obtenir la quantité physique intéressante ΔE .

En particulier, si l'on regroupe tous les termes qui, à part le terme d'ordre 0 $\langle \psi_0 | \tilde{U}^{(0)}(t'', t') | \psi_0 \rangle = 1$, sont d'ordre le plus bas en e , on doit vérifier qu'ils peuvent se mettre sous la forme $-i\Delta E \cdot T / \hbar$, ce qui nous donne immédiatement ΔE (à l'ordre le plus bas en e ou $\Delta E \neq 0$).

- Premier avantage d'une telle approche : donner un sens physique aux diagrammes du tableau I

A chaque terme du développement de perturbations de $\langle \psi_0 | \tilde{U}(t'', t') | \psi_0 \rangle$ peut être associé un diagramme du tableau I et réciproquement. Prenons par exemple le diagramme 19. Il lui correspond la séquence suivante.

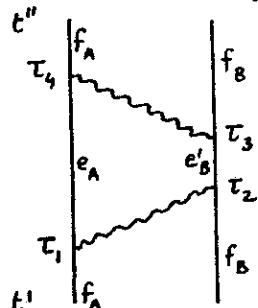


Fig 3

- Propagation libre du système global de t' à t ,
- à t_2 , A émet un photon $\tilde{k}^1\tilde{e}$ et passe dans e' ,
- Propagation libre de t_1 à t_2
- à t_2 , B absorbe le photon $\tilde{k}^1\tilde{e}$ et passe dans e'_B
- Propagation libre de t_2 à t_3
- à t_3 , B émet un photon $\tilde{k}'\tilde{e}'$ et revient en f_B
- Propagation libre de t_3 à t_4
- à t_4 , A absorbe le photon $\tilde{k}'\tilde{e}'$ et revient en f_A
- Propagation libre de t_4 à t''

Alors que dans la formulation du § A précédent aucun temps n'apparaissait, on voit ici s'introduire tout naturellement une succession temporelle de processus physiques bien définis séparés par des phasés de propagation libre. Il devient légitime de parler d'échanges de photons à propos des diagrammes du tableau I qui, dans le cadre du § A, n'apparaissaient que comme des moyens de classification des termes d'un développement algébrique. On donne de l'état fondamental de H une image dynamique en termes d'états propres de H_0 .

Rémarque. Les 2 temps qui apparaissent aux extrémités d'une ligne pointillée $w(A, B)$ (cf diagramme $1 \rightarrow 7$) sont égaux, car $w(A, B)$ représente une interaction électrostatique instantanée.

- Second avantage d'une telle approche : simplification des calculs algébriques.

Dans le diagramme de la figure 3, l'ordre des temps est bien défini.

$$t'' > t_4 > t_3 > t_2 > t_1 > t' \quad (\star-23)$$

Pour s'approcher d'une telle restriction, une 1^{re} possibilité serait, comme dans le chapitre précédent (y bas de la page VIII-2), de multiplier chaque facteur d'évolution libre par une fonction Θ : $\Theta(t_2-t_1)$, $\Theta(t_3-t_2)$, $\Theta(t_4-t_3)$, et de faire apparaître la transformée de Fourier des propagateurs ainsi obtenue pour les divers états intermédiaires (cf formule VIII-13). On pourrait alors intégrer indépendamment sur t_1, t_2, t_3, t_4 ce qui ferait apparaître des fonctions δ et conduirait finalement à une expression algébrique contenant 3 démonstrations d'énergie et identique au terme correspondant du développement de la théorie des perturbations stationnaires.

Nous n'allons pas nous engager dans cette voie car, sur le plan algébrique, n'introduit rien de nouveau par rapport au paragraphe précédent.

Nous allons montrer plutôt qu'en introduisant la notion de propagateur, non pas pour le système global "atomes A et B + photons", mais pour chaque système individuel, atome A, atome B, photon, on peut regrouper les expressions algébriques correspondant à plusieurs diagrammes du tableau I en une seule. Il en résultera une grande simplification des calculs.