Sur la théorie quantique de la diffusion moléculaire de la lumière dans les corps solides

Igor Tamm

Reçu le 13 décembre 1929

Zeitschrift für Physik, [1]. La traduction a été réalisée avec l'aide de Deepl.

Table des matières

La dispersion de la lumière dans les corps solides est traitée en mécanique quantique selon la méthode de Dirac. Le lien avec la méthode de quantification de Heisenberg-Pauli est discuté. Avec les données disponibles, le pouvoir de diffusion calculé en première approximation diffère du pouvoir de diffusion calculé classiquement dans la dépendance de la température de l'intensité de la diffusion stokes. Les résultats des observations sont en faveur de la théorie quantique.

1 Introduction

La théorie quantique de la dispersion de la lumière par des atomes et des molécules indépendants a déjà été largement élaborée. Mais dans un réseau cristallin, les atomes et les ions individuels sont si fortement couplés entre eux que l'on se rapproche souvent de la réalité en considérant les corps solides dans leur ensemble comme un système unique. Dans la théorie classique du corps solide, il est permis de caractériser ses propriétés en première approximation phénoménologique en introduisant les notions de constante diélectrique ε, de constante d'élasticité, etc. Nous procéderons de la même manière pour le traitement quantique de la diffusion moléculaire de l'oxygène, en utilisant les méthodes de quantification des champs d'ondes développées par Dirac [2] et par Heisenberg et Pauli [3].

La dispersion de la lumière dans les corps solides est déterminée par le couplage de la lumière avec les vibrations élastiques (thermiques) du corps. Ce couplage est d'une nature très différente dans le cas des vibrations acoustiques (basse fréquence) et dans le cas des vibrations ultraviolettes (haute fréquence). Dans le premier cas, on peut en première approximation faire abstraction de la structure atomique du corps et le considérer comme un milieu continu. Pour les vibrations ultra-violettes, en revanche, la structure atomistique du corps est d'une importance décisive. Nous traiterons les deux cas séparément.

Lors de la diffusion de la lumière [4], on sait que sa fréquence ω est modifiée de $\pm\omega_\sigma$, ω_σ étant la fréquence de l'oscillation élastique du corps déterminante pour le processus de diffusion considéré. Si cette vibration fait partie du spectre ultra-rouge du corps, on se trouve dans le cas de la diffusion combinée découverte par Landsberg et Mandelstam et par Raman ; mais si elle fait partie du spectre acoustique, on se trouve dans le cas de la diffusion "ordinaire", pour laquelle le changement de fréquence beaucoup plus petit n'a pas encore pu être constaté expérimentalement.

Le pouvoir de diffusion du corps calculé en première

1. traduit de : I. Tamm, *Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern*. Z. Physik 60, 345–363 (1930). DOI :10.1007/BF01339935, et mis en page et par M. Schneider

2. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) 114, 243 et 710, 1927.

3. W. Heisenberg et W. Pauli, ZS. f. Phys. 56, 1, 1929

4. Pour les détails des références bibliographiques correspondant à la théorie classique de la dispersion, etc., nous renvoyons à la communication précédente de Mandelstam, Landsberg et Leontovitch (cités ci-après comme M., L. et L).

approximation par la mécanique quantique ne se distingue de celui calculé classiquement que par sa dépendance de la température. Selon la théorie classique (mais en tenant compte de la distribution d'énergie de PLANCK), l'intensité de la *diffusion STOKES* (fréquence $\omega_\mathrm{l} - \omega_\sigma$) ainsi que de la *diffusion antistokes* (fréquence $\omega_\mathrm{l} + \omega_\sigma$) doit être strictement proportionnel à

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega\sigma}{kT}} - 1}$$

Selon la théorie quantique, cette proportionnalité ne subsiste que pour la dispersion antistokes, alors que pour la dispersion stokes, le facteur indiqué doit être remplacé par un autre.

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega\sigma}{kT}} - 1} + 1 = \frac{1}{1 - e^{\frac{-\hbar\sigma}{kT}}}$$

Ce type de dépendance de la température avait déjà été théorisé et confirmé expérimentalement par LANDSBERG et MANDELSTAM[5] sur la base de certaines considérations de la théorie quantique.

Dans ce qui suit, nous partons de la décomposition de la lumière et des oscillations élastiques non pas en ondes stationnaires, mais en ondes monochromatiques progressives, ce qui permet d'adapter les calculs aux conditions réellement présentes lors des mesures de diffusion et d'éviter l'introduction de conditions limites particulières. Pour forcer le spectre des valeurs propres à devenir discret, nous considérons selon la méthode de BORN[6] une "grille cyclique", c'est-à-dire que nous pensons que l'espace rempli par le corps est divisé en cubes de même taille et de longueur d'arête L et nous limitons nos observations aux ondes dont la phase a la même valeur aux points correspondants de deux cubes quelconques. L'énergie de champ du système *lumière + corps solide* contenue dans le cube de base L^3 est quantifiée selon le procédé de DIRAC ; le lien avec la théorie d'HEISENBERG-PAULI ne sera discuté qu'en §5.

Si l'on introduit, par analogie avec le concept de quanta de lumière, le concept de "quanta élastiques", une partie importante des résultats des calculs de la mécanique quantique peut être formulée de manière claire. En anticipant ces résultats, nous allons insérer en §2 quelques considérations simples sur la diffusion de la lumière, qui sont tout à fait semblables à la description habituelle de l'effet COMPTON et qui doivent servir à clarifier les termes. Nous pensons que la notion de quantum élastique sera également utile pour traiter d'autres problèmes, comme celui de la conduction thermique dans les cristaux diélectriques, pour lequel des calculs sont en cours.

5. ZS. f. Phys., dieses Heft.
6. M. BORN, Enzykl. d. math. Wiss., V 25, §18.

2 Variation de fréquence de la lumière diffusée selon la théorie quantique de la lumière.

À chaque onde monochromatique, qu'elle soit de nature électromagnétique ou élastique, correspond, selon les relations générales de la théorie quantique, un quantum (ou plusieurs quanta), dont l'énergie $\hbar\omega$ et l'impulsion $\mathrm{h}\vec{\mathrm{k}}$ sont proportionnelles à la fréquence circulaire ω et au vecteur d'onde $\vec{\mathrm{k}} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{\mathrm{n}}$ de l'onde, où $\hbar$ signifie la constante de PLANCK divisée par 2π (λ est la longueur d'onde et $\vec{\mathrm{n}}$ la normale de l'onde).

La dispersion de la lumière dans les corps solides peut être décrite comme suit : Un acte élémentaire de diffusion consiste soit :

1. en une collision d'un quantum de lumière $(\omega_\mathrm{l}, \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}})$ avec un quantum élastique $(\omega_\sigma, \vec{\mathrm{k}_\sigma})$ qui se propage dans le corps solide, formant aux dépens de ces deux quantums un quantum de lumière $(\omega_\mathrm{m}, \overrightarrow{\mathrm{k}_\mathrm{m}})$ (diffusion antistokes), soit encore
2. dans une *explosion* du quantum de lumière $(\omega_\mathrm{l}, \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}})$, en formant aux dépens de ce quantum un quantum de lumière $(\omega_\mathrm{m}, \overrightarrow{\mathrm{k}_\mathrm{m}})$ et un quantum élastique $(\omega_\sigma, \vec{\mathrm{k}_\sigma})$ (diffusion stokes).

L'application des théorèmes de l'énergie et de l'impulsion à ces processus donne

$$\omega_\mathrm{m} = \omega_\mathrm{l} \pm \omega_\sigma, \overrightarrow{\mathrm{k}_\mathrm{m}} = \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}} \pm \vec{\mathrm{k}_\sigma} \tag{1}$$

Si l'on désigne l'angle de diffusion (c'est-à-dire l'angle entre $\vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}}$ et $\overrightarrow{\mathrm{k}_\mathrm{m}}$) par θ, on obtient à partir de la dernière équation

$$\mathrm{k}_\sigma^2 = \mathrm{k}_\mathrm{l}^2 + \mathrm{k}_\mathrm{m}^2 - 2\mathrm{k}_\mathrm{l}\mathrm{k}_\mathrm{m}\cos\theta \tag{2}$$

En pratique, les valeurs k_l et k_m des vecteurs $\vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}}$ et $\overrightarrow{\mathrm{k}_\mathrm{m}}$ ne sont que peu différentes, de sorte que l'on peut établir par approximation

$$\mathrm{k}_\sigma^2 = \mathrm{k}_\mathrm{l}^2(1 - \cos\theta) = 4\mathrm{k}_\mathrm{l}^2 \sin^2\frac{\theta}{2},$$
$$\mathrm{k}_\sigma = 2\mathrm{k}_\mathrm{l}\sin\frac{\theta}{2} \tag{2'}$$

Or, le vecteur d'onde d'une onde lumineuse est proportionnel à sa fréquence : $\mathrm{k}_\mathrm{l} = \frac{\omega_\mathrm{l}\sqrt{\varepsilon_0}}{\mathrm{c}}$ (ε_0 est la constante diélectrique optique du corps). Dans le spectre élastique, il faut cependant distinguer deux cas.

a) Dans la partie acoustique du spectre élastique (basse fréquence), k_σ est proportionnel à ω_σ : $\mathrm{k}_\sigma = \frac{\omega_\sigma}{\mathrm{v}}$, (v est la vitesse de déplacement des ondes acoustiques). On obtient ainsi de (2')

$$\omega_\sigma = 2\mathrm{v}\mathrm{k}_\mathrm{l}\sin\frac{\theta}{2} = \frac{2\mathrm{v}\sqrt{\varepsilon_0}}{\mathrm{c}}\omega_\mathrm{l}\sin\frac{\theta}{2}$$

ce qui une fois inséré dans (1) donne

$$\omega_\mathrm{m} = \omega_\mathrm{l}\left(1 \pm \frac{2\mathrm{v}\sqrt{\varepsilon_0}}{\mathrm{c}}\sin\frac{\theta}{2}\right) \tag{3}$$

Cette variation de fréquence de la lumière diffusée a déjà été déduite auparavant de manière purement classique (cf. M., L. ET L).

b) Dans la partie ultra-violet à haute fréquence du spectre élastique, la fréquence de l'onde ω_σ ne dépend que peu du nombre d'ondes k_σ, par contre. Le spectre ultraviolet se divise en effet en 3 branches s- 3 (s est le nombre de particules dans la cellule élémentaire du réseau cristallin), dont chacune correspond à une certaine fréquence de coupure $\omega_\mathrm{j}(\mathrm{j} = 1, 2 \ldots 3\mathrm{s} - 3)$ définie par la structure atomique du corps (certaines des ω_j peuvent aussi coïncider). Pour les longueurs d'onde considérées pour la diffusion de la lumière (grandes par rapport à la constante de réseau), la dépendance de la fréquence ω_σ par rapport à k_σ peut être négligée et ω_σ est égal à la fréquence de coupure ω_j. Ainsi, dans ce cas, la relation de dispersion (1) donne

$$\omega_\mathrm{m} = \omega_\mathrm{l} \pm \omega_\mathrm{j}; \tag{4}$$

cette variation de fréquence indépendante de l'angle de diffusion, apparaît dans la diffusion combinée mentionnée dans §1.

3 Le couplage de la lumière avec les vibrations acoustiques

Le couplage de la lumière avec les oscillations élastiques du corps peut être attribué aux modifications de sa constante diélectrique ε provoquées par ces oscillations [7]. Pour simplifier, nous ferons abstraction des modifications de ε causées par les oscillations acoustiques transversales, qui sont d'ailleurs faciles à prendre en compte, et nous ne considérerons que les oscillations acoustiques longitudinales. Quant aux oscillations ultraviolettes, nous ne les traiterons qu'en §7. Ainsi, en tenant compte de la relation connue $\Delta\varrho = -\varrho_0\vec{\nabla}\cdot\vec{\mathrm{u}}$, nous allons en première approximation

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\Delta\varrho = \varepsilon_0 - \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\varrho_0\vec{\nabla}\cdot\vec{\mathrm{u}} \tag{5}$$

Ainsi, en tenant compte de la relation connue, nous établirons où ε_0 et ϱ_0 sont la constante diélectrique optique et la densité du corps à l'état non déformé et $\vec{\mathrm{u}}$ signifie le déplacement de l'élément du corps par rapport à la position de repos. La dépendance de ε par rapport à la fréquence de la lumière ne sera pas prise en compte dans ce qui suit.

Comme nous faisons abstraction des vibrations acoustiques transversales, nous pouvons, en négligeant l'élasticité de la formule du corps, calculer la densité de l'énergie cinétique et de l'énergie élastique égale à

$$\mathrm{W_a} = \frac{1}{2}\varrho_0\dot{\mathrm{u}}^2 + \frac{1}{2}(\lambda + 2\mu)\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{\mathrm{u}}\right)^2 \tag{6}$$

où λ et μ sont les constantes d'élasticité de Lamé du corps.

La densité d'énergie électromagnétique à l'état non déformé du corps est

$$\mathrm{W_e} = \frac{1}{8\pi}\left(\varepsilon_0\vec{\mathrm{E}}^2 + \vec{\mathrm{H}}^2\right), \tag{7}$$

et la densité de l'énergie d'interaction de la lumière avec les vibrations élastiques est, selon (5), égale à

$$\mathrm{V} = \frac{\Delta\varepsilon}{8\pi}\vec{\mathrm{E}}^2 = \frac{-1}{8\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\varrho_0\vec{\mathrm{E}}^2\vec{\nabla}\cdot\vec{\mathrm{u}}. \tag{8}$$

Pour décomposer le champ en oscillations propres, nous considérons un *cube de base* de longueur d'arête L, délimité mentalement dans le corps, conformément à ce qui a été dit en §1. Introduire les désignations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{f}_\mathrm{l}^\alpha &= \sqrt{\frac{2}{\mathrm{L}^3}}\cos\left(\omega_\mathrm{l}\mathrm{t} - \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}} + \varphi_\mathrm{l}^\alpha\right), \\ \Phi_\mathrm{l}^\alpha &= \sqrt{\frac{2}{\mathrm{L}^3}}\sin\left(\omega_\mathrm{l}\mathrm{t} - \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}} + \varphi_\mathrm{l}^\alpha\right), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

où $\vec{\mathrm{r}}$ est le vecteur rayon et $\vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}}$ un vecteur avec les composantes

$$\mathrm{k_{lx}} = \frac{2\pi}{\mathrm{L}}\mathrm{n_{lx}},\ \mathrm{k_{ly}} = \frac{2\pi}{\mathrm{L}}\mathrm{n_{ly}},\ \mathrm{k_{lz}} = \frac{2\pi}{\mathrm{L}}\mathrm{n_{lz}} \tag{9'}$$

($\mathrm{n_{lx}}$, $\mathrm{n_{ly}}$, $\mathrm{n_{lz}}$ sont des entiers, les axes des coordonnées doivent être parallèles aux arêtes du cube), ω_l doit être positif et $\mathrm{k_l} \neq 0$; le cas $\mathrm{k_l} = 0$ ne sera pris en compte que dans §5.

Les fonctions $\mathrm{f}_\mathrm{l}^\alpha$ et Φ_l^α satisfont aux relations

$$\begin{aligned} \int \mathrm{f}_\mathrm{l}^\alpha \mathrm{f}_\mathrm{m}^\beta d\tau &= \delta_\mathrm{lm}\cos\left(\varphi_\mathrm{l}^\alpha - \varphi_\mathrm{m}^\beta\right) + \ldots \\ &= \cdots + \delta_\mathrm{l,-m}\cos\frac{1}{\mathrm{h}}\left(\Theta_\mathrm{l}^\alpha + \Theta_\mathrm{m}^\beta\right), \\ \int \Phi_\mathrm{l}^\alpha \Phi_\mathrm{m}^\beta d\tau &= \delta_\mathrm{lm}\cos\left(\varphi_\mathrm{l}^\alpha - \varphi_\mathrm{m}^\beta\right) - \ldots \\ &= \cdots - \delta_\mathrm{l,-m}\cos\frac{1}{\mathrm{h}}\left(\Theta_\mathrm{l}^\alpha + \Theta_\mathrm{m}^\beta\right), \end{aligned}$$

ou sous une forme plus pratique

$$\Theta_\mathrm{l}^\alpha = \mathrm{h}\left(\omega_\mathrm{l}\mathrm{t} + \varphi_\mathrm{l}^\alpha\right) \tag{10}$$

en utilisant

$$\begin{aligned} \delta_\mathrm{l,m} &= 1, \quad \text{si } \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}} = \vec{\mathrm{k}_\mathrm{m}}, \quad \text{sinon } \delta_\mathrm{l,m} = 0, \\ \delta_\mathrm{l,-m} &= 1, \quad \text{si } \vec{\mathrm{k}_\mathrm{l}} = -\vec{\mathrm{k}_\mathrm{m}}, \quad \text{sinon } \delta_\mathrm{l,-m} = 0, \end{aligned}$$

7. L'absorption des rayons résiduels repose sur un autre mécanisme de couplage. Nous n'aborderons pas ici les questions relatives à ce mécanisme.

L'intégration spatiale s'étend ici, comme partout ailleurs, sur le cube de base L^3.

On sait maintenant que les oscillations visuelles électromagnétiques qui satisfont à l'exigence de la "grille cyclique" (§1) peuvent être décomposées en oscillations propres indépendantes de la manière suivante :

$$\left.\begin{aligned} \vec{E} &= \sum_{l}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2} \vec{e_l^\alpha} E_l^\alpha f_l^\alpha, \\ \vec{H} &= \sqrt{\varepsilon_0}\sum_{l}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2}\left[\vec{k_l}\cdot\vec{e_l^\alpha}\right]\frac{1}{k_l}E_l^\alpha f_l^\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Á chaque valeur yon k_l appartiennent en effet deux ondes polarisées linéairement avec les amplitudes E_l^1 et E_l^2 ; les vecteurs unitaires orthogonaux $\vec{e_l^1}$ et $\vec{e_l^2}$, qui déterminent la direction d'oscillation des ondes, sont perpendiculaires à $\vec{k_l}$, mais peuvent être choisis librement par ailleurs. La fréquence ω_l de l'onde lumineuse est proportionnelle au vecteur d'onde $\vec{k_l}$:

$$\omega_l = \frac{ck_l}{\sqrt{\varepsilon_0}}. \tag{12}$$

La décomposition correspondante des vibrations acoustiques longitudinales en vibrations propres est la suivante :

$$\left.\begin{aligned} \vec{u} &= \sum_{\sigma} k_\sigma \alpha_\sigma \Phi_\sigma, \\ \dot{\vec{u}} &= \sum_{\sigma}\omega_\sigma \vec{k_\sigma}\alpha_\sigma f_\sigma \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

(les constantes α_σ déterminent les amplitudes des oscillations propres), où dans ce cas remplaçant (12)

$$\left.\begin{aligned} \omega_\sigma &= vk_\sigma, \\ v^2 &= \frac{\lambda+2\mu}{\varrho_0} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

(v est la vitesse des ondes acoustiques). L'indice supérieur pour f_σ et Φ_σ n'est pas pris en compte dans (13), car à chaque valeur de $\vec{k_\sigma}$ correspond une seule oscillation propre.

Si l'on remplace (11) ou (13) par (7) ou (6), puis que l'on intègre W_e ou W_a sur le cube de base L^3, on obtient facilement

$$\overline{W_e} = \int W_e d\tau = \frac{\varepsilon_0}{4\pi}\sum_{l}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2}\left(E_l^\alpha\right)^2, \tag{15}$$

$$\overline{W_a} = \int W_a d\tau = (\lambda+2\mu)\sum_{\sigma}^{\infty} k_\sigma^4\alpha_\sigma^2, \tag{16}$$

où $\overline{W_e}$ (ou $\overline{W_a}$) est l'énergie électromagnétique (ou mécanique) totale contenue dans le cube de base. Si l'on remplace enfin (11) et (13) par (8), on obtient après l'intégration

$$\begin{aligned} \overline{V} &= \int V d\tau \\ &= \frac{1}{8\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\varrho_0\sum\left(\vec{e_l^\alpha}\vec{e_m^\beta}\right)k_\sigma^2\alpha_\sigma E_l^\alpha E_m^\beta\int f_\sigma f_l^\alpha f_m^\beta d\tau, \end{aligned}$$

où il faut sommer tous les indices.

Si l'on transforme maintenant le produit $f_\sigma f_l^\alpha f_m^\beta$ au moyen de la relation connue $4\cos(a+b+c) = \cos(a+b+c) + \cos(a+b-c) + \cos(a-b+c) + \cos(a-b-c)$, on obtient facilement

$$\begin{aligned} \int f_\sigma f_l^\alpha f_m^\beta d\tau &= \frac{1}{\sqrt{2L^3}}\sum\delta_{0,\sigma\pm l\pm m}\times\dots \\ &\dots\times\cos\frac{1}{h}\left(\Theta_\sigma\pm\Theta_l^\alpha\pm\Theta_m^\beta\right). \end{aligned} \tag{17}$$

où l'on additionne toutes les combinaisons des préfixes + et − et où l'on obtient

$$\delta_{0,\sigma+l+m} = \begin{cases} 1 \text{ si } k_\sigma+k_l+k_m=0, \\ 0, \end{cases}$$

$$\delta_{0,\sigma+l-m} = \begin{cases} 1 \text{ si } k_\sigma+k_l-k_m=0, \\ 0, \end{cases}$$

et ainsi de suite.

Il en résulte donc

$$\begin{aligned} \overline{V} &= \frac{1}{8\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\frac{\varrho_0}{\sqrt{2L^3}}\sum\delta_{0,\sigma\pm l\pm m}\left(\vec{e_l^\alpha}\cdot\vec{e_m^\beta}\right)\times\dots \\ &\dots\times k_\sigma^2\alpha_\sigma E_l^\alpha E_m^\beta\cos\frac{1}{h}\left(\Theta_\sigma\pm\Theta_l^\alpha\pm\Theta_m^\beta\right). \end{aligned} \tag{18}$$

4 La quantification du champ

Au lieu de caractériser une onde lumineuse en indiquant son amplitude E_l^α et sa phase constante ϕ_l^α, nous voulons maintenant introduire, selon la méthode de Dirac, de nouvelles grandeurs N_l^α et Θ_l^α, la phase variable Θ_l^α étant définie par (10) et N_l^α par l'équation

$$\hbar\omega_l n_l^\alpha = \frac{\varepsilon_0}{4\pi}\left(E_l^\alpha\right)^2 \tag{19}$$

Comme on le sait, les équations canoniques s'appliquent à ces grandeurs en l'absence de perturbation

$$\dot{\Theta}_l^\alpha = \hbar\omega_l = \frac{\partial\overline{H_e}}{\partial N_l^\alpha}, \dot{N}_l^\alpha = 0 = \frac{-\partial\overline{H_e}}{\partial\Theta_l^\alpha}, \tag{20}$$

[voir (15) et (19)]. Les variables Θ_l^α et N_l^α sont donc canoniquement conjuguées. Pour pouvoir interpréter la grandeur N_l^α comme le nombre de quanta de lumière de type l,α, il faut considérer N_l^α comme un nombre q, dont les valeurs propres sont des nombres entiers positifs. Pour les nombres q Θ_l^α, N_l^α, les relations de permutation suivantes sont valables selon Dirac :

$$N_l^\alpha e^{\pm\imath\frac{\Theta_l^\alpha}{h}} - e^{\pm\imath\frac{\Theta_l^\alpha}{h}}N_l^\alpha = \pm e^{\pm\imath\frac{\Theta_l^\alpha}{h}} \tag{21}$$

De la même manière, les vibrations acoustiques peuvent être caractérisées par les variables conjuguées Θ_σ et M_σ, où M_σ est défini par l'équation

$$\hbar\omega M_\sigma = (\lambda + 2\mu)\, k_\sigma^4 \alpha_\sigma^2 \tag{22}$$

dans ce cas, la fonction hamiltonienne est la suivante

$$\overline{H_a} = \overline{W_a} = \sum \hbar\omega_\sigma M_\sigma. \tag{23}$$

Pour pouvoir interpréter M_σ comme le nombre de quanta acoustiques de type ϑ, il faut considérer Θ_σ et M_σ comme des nombres q qui correspondent aux relations de permutation

$$M_\sigma e^{\pm\imath\frac{\Theta_\sigma}{h}} - e^{\pm\imath\frac{\Theta_\sigma}{h}} M_\sigma = \pm e^{\pm\imath\frac{\Theta_\sigma}{h}} \tag{24}$$

Si l'on exprime maintenant dans (18) E_l^α et α_σ par N_l^α et M_σ, on obtient

$$\begin{aligned}\overline{V} = \sum \delta_{0,\sigma\pm l\pm m} B_{\sigma,l,m}^{\alpha,\beta} \sqrt{M_\sigma N_l^\alpha N_m^\beta} \times \dots \\ \dots \times \cos\frac{1}{h}\left(\Theta_\sigma \pm \Theta_m^\alpha \pm \Theta_m^\beta\right),\end{aligned} \tag{25}$$

où

$$\begin{aligned}B_{\sigma,l,m}^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\frac{\varepsilon_0}{\varrho_0}\left(\hbar^3 2\,(+2\mu)\,L^3\right)^{\frac{-1}{2}} \times \dots c \\ \dots \times \overrightarrow{e_l^\alpha}\cdot\overrightarrow{e_m^\beta}\sqrt{\omega_\sigma\omega_l\omega_m}\end{aligned} \tag{26}$$

Mais si l'on veut considérer M, N et Θ comme des nombres q, il faut remplacer dans (25) les nombres c réels

$$2\sqrt{M_\sigma N_l^\alpha N_m^\beta}\cos\frac{1}{h}\left(\Theta_\sigma \pm \Theta_m^\alpha \pm \Theta_m^\beta\right),$$

par les nombres q réels correspondants [8]

$$\begin{aligned}D_{\sigma+l+m}^{\alpha\beta} &= \sqrt{M_\sigma N_l^\alpha N_m^\beta}\, e^{\imath\frac{\Theta_\sigma+\Theta_m^\alpha+\Theta_m^\beta}{h}} + \dots \\ &\dots + \sqrt{(M_\sigma+1)\left(N_l^\alpha+1\right)\left(N_m^\beta+1\right)} \times \dots \\ &\dots \times e^{-\imath\frac{\Theta_\sigma+\Theta_m^\alpha+\Theta_m^\beta}{h}} \\ D_{\sigma+l-m}^{\alpha\beta} &= \sqrt{M_\sigma N_l^\alpha\left(N_m^\beta+1\right)}\, e^{\imath\frac{\Theta_\sigma+\Theta_m^\alpha-\Theta_m^\beta}{h}} + \dots \\ &\dots + \sqrt{(M_\sigma+1)\left(N_l^\alpha+1\right)N_m^\beta} \times \dots \\ &\dots \times e^{-\imath\frac{\Theta_\sigma+\Theta_m^\alpha-\Theta_m^\beta}{h}}\end{aligned} \tag{27}$$

On obtient finalement

$$\overline{V} = \frac{1}{2}\sum \delta_{0,\sigma\pm l\pm m} B_{\sigma lm}^{\alpha,\beta} D_{\sigma\pm l\pm m}^{\alpha\beta} \tag{28}$$

5 Comparaison avec la quantification de Heisenberg-Pauli des champs d'ondes [9]

Selon la théorie générale de HEISENBERG-PAULI, les variables canoniques du champ $\mathcal{Q}_i(\vec{r})$ et $\mathcal{P}_i(\vec{r})$, qui caractérisent l'état du champ au point r de l'espace, doivent satisfaire aux relations de permutation

$$\left[\mathcal{P}_i(\vec{r}), \mathcal{Q}_i(\vec{r'})\right] = -\imath h\delta_{i,j}\delta(\vec{r} - \vec{r'}) \tag{29}$$

où $\delta(\vec{r} - \vec{r'})$ désigne la fonction de DIRAC et le champ d'impulsion $\mathcal{P}_i$ provient de la fonction lagrangienne L selon

$$\mathcal{P}_i = \frac{\partial L}{\partial\dot{\mathcal{Q}}_i}$$

En raison de la dégénérescence caractéristique des équations de MAXWELL, ces relations de permutation ne sont cependant pas applicables au champ électromagnétique, à moins que la dégénérescence des équations de champ ne soit supprimée par l'introduction d'éléments supplémentaires particuliers (cf. HEISENBERG-PAULI, l. c.). Comme nous utilisons les équations dégénérées, nous ne pouvons donc pas nous attendre à ce que la quantification effectuée dans §4 satisfasse à (29).

Nous allons cependant montrer que cette quantification conduit à une relation de permutation pour les grandeurs de champ, que l'on peut qualifier de forme dégénérée de (29).

Comme on le sait, les coordonnées d'état $\mathcal{Q}_i$ du champ électromagnétique sont les composantes du potentiel quadruple φ etA. Comme nos calculs se réfèrent à un système de coordonnées déterminé, lié au diélectrique diffusant, nous pouvons normaliser les composantes du potentiel de telle sorte que $\varphi = 0$ et $\mathcal{Q}_i = A_{xi}$. En modifiant légèrement les calculs de HEISENBERG-PAULI, on trouve facilement que dans un milieu diélectrique, le champ d'impulsion $\mathcal{P}$ est égale à

$$\vec{\mathcal{P}} = \frac{-\varepsilon_0}{4\pi c}\vec{E} \tag{30}$$

Si l'on introduit dans cette équation (11) et que l'on exprime ensuite E_l^α à l'aide de $N\alpha_l$, en tenant compte de (19), on obtient

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{P}} = \frac{-1}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_0 h}{2\pi L^3}}\sum_l^\infty\sum_{\alpha=1}^2 \overrightarrow{e_l^\alpha}\sqrt{\omega_l N_l^\alpha} \times \dots \\ \dots \times \cos\left(\frac{\Theta_l^\alpha}{h} - \vec{k_l}\cdot\vec{r}\right)\end{aligned}$$

Si l'on veut maintenant considérer N_l^α et Θ_l^α comme des nombres q, le nombre réel c $\sqrt{N_l^\alpha}\cos\left(\Theta_l^\alpha - \vec{k_l}\cdot\vec{r}\right)$ est

8. Par exemple, il faut que $2\cos M_\sigma \cos\frac{1}{h}\Theta_\sigma$ est remplacé, comme on le sait, par $\sqrt{M_\sigma}e^{\imath\frac{\Theta}{h}} + \sqrt{M_\sigma+1}e^{-\imath\frac{\Theta_\sigma}{h}}$ peuvent être remplacés.

9. W.HEISENBERG et W.PAULI, ZS. f. Phys.56,1,1929. Ce paragraphe n'est pas nécessaire pour comprendre les paragraphes suivants.

représenté par

$$\begin{aligned} \mathrm{T}_{\mathrm{l}}^{\alpha} &= \frac{1}{2}\sqrt{\mathrm{N}_{\mathrm{l}}^{\alpha}}\,\mathrm{e}^{\imath\left(\frac{\Theta_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\mathrm{h}}-\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}}\right)} + \dots \\ &\dots + \frac{1}{2}\sqrt{\mathrm{N}_{\mathrm{l}}^{\alpha}+1}\,\mathrm{e}^{-\imath\left(\frac{\Theta_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\mathrm{h}}-\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}}\right)} \end{aligned} \tag{31}$$

et on obtient donc

$$\vec{\mathcal{P}} = \frac{-1}{\mathrm{c}}\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mathrm{h}}{2\pi \mathrm{L}^3}}\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2}\vec{\mathrm{e}}_{\mathrm{l}}^{\alpha}\sqrt{\omega_{\mathrm{l}}}\,\mathrm{T}_{\mathrm{l}}^{\alpha}. \tag{32}$$

De plus, $\vec{\mathrm{E}} = \frac{-1}{\mathrm{c}}\dot{\vec{\mathcal{A}}}$ s'obtient facilement en tenant compte de (11), (19) et (9)

$$\vec{\mathcal{A}} = -2\mathrm{c}\frac{2\pi \mathrm{h}}{\varepsilon_0 \mathrm{L}^3}\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2}\vec{\mathrm{e}}_{\mathrm{l}}^{\alpha}\sqrt{\frac{\mathrm{N}_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\omega_{\mathrm{l}}}}\sin\left(\frac{\Theta_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\mathrm{h}} - \vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}}\right)$$

et, si l'on remplace $\sqrt{\mathrm{N}_{\mathrm{l}}^{\alpha}}\sin\left(\frac{\Theta_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\mathrm{h}} - \vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}}\right)$ par le nombre q correspondant

$$\begin{aligned} \mathrm{S}_{\mathrm{l}}^{\alpha} &= \frac{1}{2\imath}\sqrt{\mathrm{N}_{\mathrm{l}}^{\alpha}}\,\mathrm{e}^{\imath\left(\frac{\Theta_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\mathrm{h}}-\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}}\right)} + \frac{1}{2\imath}\sqrt{\mathrm{N}_{\mathrm{l}}^{\alpha}+1}\times\dots \\ &\dots\times \mathrm{e}^{-\imath\left(\frac{\Theta_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\mathrm{h}}-\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot\vec{\mathrm{r}}\right)} \end{aligned} \tag{33}$$

ce qui donne

$$\vec{\mathcal{Q}} = \vec{\mathcal{A}} = -2\mathrm{c}\sqrt{\frac{2\pi \mathrm{h}}{\varepsilon_0 \mathrm{L}^3}}\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2}\vec{\mathrm{e}}_{\mathrm{l}}^{\alpha}\frac{\mathrm{S}_{\mathrm{l}}^{\alpha}}{\sqrt{\omega_{\mathrm{l}}}}. \tag{34}$$

Les nombres q $\mathrm{T}_{\mathrm{l}}^{\alpha}$ et $\mathrm{S}_{\mathrm{m}}^{\beta}$ peuvent être confondus à moins que $\mathrm{l} = \mathrm{m}$ et $\alpha = \beta$; mais dans ce cas, on calcule facilement à l'aide de (21)

$$\begin{aligned} \left[\mathrm{T}_{\mathrm{l}}^{\alpha}(\vec{\mathrm{r}}), \mathrm{S}_{\mathrm{l}}^{\alpha}(\vec{\mathrm{r}'})\right] &= \frac{1}{4\imath}\{\mathrm{e}^{\imath\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'})} + \mathrm{e}^{\imath\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'})}\} \\ &= \frac{1}{2\imath}\cos\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'}). \end{aligned} \tag{35}$$

On obtient ainsi pour la différence des produits scalaires $\mathcal{P}\cdot\mathcal{Q}$ et $\mathcal{Q}\cdot\mathcal{P}$

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{P}(\vec{\mathrm{r}}), \mathcal{Q}(\vec{\mathrm{r}'})\right] &= 2\mathrm{h}\mathrm{L}^{-3}\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{2}\left[\mathrm{T}_{\mathrm{l}}^{\alpha}(\vec{\mathrm{r}}), \mathrm{S}_{\mathrm{l}}^{\alpha}(\vec{\mathrm{r}'})\right] \\ &= -2\imath\mathrm{L}^{-3}\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}\cos\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'}) \end{aligned}$$

ou si l'on réunit en un seul membre, deux membres de la somme correspondant à k_{l} et $-\mathrm{k}_{\mathrm{l}}$ (ce qui doit être indiqué par une barre au niveau du signe de la somme) :

$$\left[\mathcal{P}(\vec{\mathrm{r}}), \mathcal{Q}(\vec{\mathrm{r}'})\right] = \frac{-4\imath}{\mathrm{L}^3}\overline{\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}}\cos\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'}) \tag{36}$$

Maintenant, dans le cube de base L^3, la fonction de Dirac δ est égale à

$$\delta(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'}) = \frac{1 + 2\overline{\sum}_{\mathrm{l}}^{\infty}\cos\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'})}{\mathrm{L}^3} \tag{37}$$

comme pour chaque fonction F(r) définie dans le cube de base, on a la représentation de Fourier

$$\mathrm{F}(\vec{\mathrm{r}}) = \mathrm{L}^{-3}\int \mathrm{F}(\vec{\mathrm{r}'})\left[1 + 2\overline{\sum_{\mathrm{l}}^{\infty}}\cos\vec{\mathrm{k}}_{\mathrm{l}}\cdot(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'})\right]\mathrm{d}\tau$$

Le côté droit de (36) ne diffère donc de $\delta(\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}'}$ (à un facteur constant près) que par la constante L^{-3}. L'absence de ce membre s'explique cependant par le fait que nous avons négligé le champ électrique constant dans ce qui précède.

Soient pour l'intensité du champ et du potentiel vectoriel du champ constant.

$$\begin{aligned} \vec{\mathrm{E}} &= \frac{-1}{\mathrm{c}}\dot{\vec{\mathcal{A}}} = \mathrm{L}^{\frac{-3}{2}}\mathrm{E}_0\vec{\mathrm{e}_0}, \\ \mathrm{A} &= \frac{-\mathrm{c}}{\mathrm{L}^{\frac{3}{2}}}\mathrm{E}_0\vec{\mathrm{e}_0}\mathrm{t} \end{aligned}$$

Pour réaliser la quantification de ce champ, nous considérons comme cas limite d'un champ spatialement constant mais périodique dans le temps

$$\begin{aligned} \overline{\vec{\mathrm{A}}} &= \frac{-\mathrm{c}\mathrm{E}_0}{\mathrm{L}^{\frac{3}{2}}}\frac{\sin\omega_0\mathrm{t}}{\omega_0}\vec{\mathrm{e}_0} \\ \overline{\vec{\mathrm{E}}} &= \frac{\mathrm{E}_0}{\mathrm{L}^{\frac{3}{2}}}\cos(\omega_0\mathrm{t})\vec{\mathrm{e}_0} \end{aligned}$$

où le nombre quantique N_{O} est défini égal à

$$\overline{\mathrm{W}} = \frac{\varepsilon_0}{8\pi}\int \vec{\mathrm{E}}^2\mathrm{d}\tau = \frac{\varepsilon_0}{8\pi}\mathrm{E}_0^2 = \hbar\omega_0\mathrm{N}_0$$

Le passage à une fréquence disparaissant $\omega_0 = 0$ et à un nombre quantique infini $\mathrm{N}_0 = \infty$ ne doit être effectué qu'à la fin des calculs.

La répétition des calculs effectués pour le champ périodique spatial donne maintenant $(\Theta = \omega_0\mathrm{t})$

$$\begin{aligned} \overline{\vec{\mathcal{Q}}} &= \frac{-\mathrm{c}}{\imath}\sqrt{\frac{2\pi \mathrm{h}}{\varepsilon_0 \mathrm{L}^3}}\vec{\mathrm{e}_0}\sqrt{\omega_0}\left[\sqrt{\mathrm{N}_0}\mathrm{e}^{\imath\frac{\Theta_0}{\mathrm{h}}} - \sqrt{\mathrm{N}_0+1}\mathrm{e}^{-\imath\frac{\Theta_0}{\mathrm{h}}}\right], \\ \overline{\vec{\mathcal{P}}} &= \frac{-\varepsilon_0}{4\pi \mathrm{e}}\overline{\vec{\mathrm{E}}} \\ &= \frac{-1}{2\mathrm{c}}\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mathrm{h}}{2\pi \mathrm{L}^3}}\vec{\mathrm{e}_0}\sqrt{\omega_0}\left[\sqrt{\mathrm{N}_0}\mathrm{e}^{\imath\frac{\Theta_0}{\mathrm{h}}} + \sqrt{\mathrm{N}_0+1}\mathrm{e}^{-\imath\frac{\Theta_0}{\mathrm{h}}}\right], \end{aligned}$$

et donc, en tenant compte de (21)

$$[\mathcal{P}, \mathcal{Q}] = \imath\mathrm{h}\mathrm{L}^{-3}.$$

Comme cette relation reste inchangée pour $\omega_0 \to 0$, $\mathrm{N}_0 \to \infty$, elle doit aussi être valable pour le champ constant.

On ajoute donc le champ constant au champ périodique (11) :

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\alpha=1}^{2} \vec{e_0^{\alpha}} E_0^{\alpha} + \frac{2}{L^3} \sum_{l}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^{2} \vec{e_l^{\alpha}} E_l^{\alpha} \times \dots$$
$$\dots \times \cos\left(\frac{\Theta_l^{\alpha}}{h} - \vec{k_l} \cdot \vec{r}\right), ^{10}$$

on obtient alors au lieu de (36)

$$[\mathcal{P}, \mathcal{Q}] = -2\imath h L^{-3} - 4\imath h L^{-3} \sum_{l}^{\infty} \cos \vec{k_l} \cdot (\vec{r} - \vec{r'})$$
$$= -2\imath h \delta(\vec{r} - \vec{r'}) \qquad (38)$$

Cette relation de permutation peut vraiment être considérée comme une forme dégénérée de la relation générale (29), car il résulterait de cette dernière

$$[\mathcal{P}, \mathcal{Q}] = -\imath \delta(\vec{r} - \vec{r'}) \sum_{i,j=1}^{3} \delta_{i,j} = -3\imath h \delta(\vec{r} - \vec{r'}).$$

La différence dans le facteur numérique à droite est due au fait qu'il y a deux vibrations électromagnétiques transversales polarisées verticalement, mais pas de vibrations longitudinales. Par conséquent, dans le cas des vibrations acoustiques longitudinales (13), on obtient une relation de permutation du même type, mais dans laquelle le facteur numérique 3 est remplacé par 1 à droite.

Il faut encore souligner qu'avec la quantification que nous avons effectuée, l'intensité du champ électrique reste interchangeable avec celle du champ magnétique, en dérogation à la JORDAN-PAULI [11]. Mais si nous avions procédé à la décomposition du champ en ondes stationnaires, $\vec{E}$ et $\vec{H}$ seraient invariables. Mais si l'on applique le procédé de quantification que nous utilisons aux ondes stationnaires sans supprimer la dégénérescence des relations de champ (cf. p. 5), on n'obtient pas de simples relations de permutation ; l'équation (38) ne subsiste pas non plus dans ce cas.

6 La dispersion "ordinaire"

Les états du système lumière + solide sont caractérisés par l'indication du nombre de quanta de lumière et de quanta acoustiques de chaque espèce, donc par l'indication des valeurs $N_n^{\gamma'}$ et M'_τ des variables N_n^γ et M_τ. Á un tel état r correspond dans l'espace de ces variables l'amplitude de probabilité [12].

$$\Psi_r = \prod_{n,\gamma} \delta_{N_n^\gamma, N_n^{\gamma'}} \prod_{\tau} \delta_{M_\tau, M'_\tau} \qquad (39)$$

($\prod$ signifie la formation du produit sur toutes les valeurs de n, γ ou τ). Un autre état s est caractérisé par les nombres quantiques $N_n^{\gamma''}, M''_\tau$. La probabilité de transition de l'état r à l'état s dépend de l'élément de matrice correspondant $v_{r,s}$ de l'énergie d'interaction $\overline{V}$[12] :

$$v_{r,s} =_{N_n^\gamma, M_\tau} \Psi_s^+ \overline{V} \Psi_r, \qquad (40)$$

où toutes les valeurs possibles de 0 à ∞ de toutes les variables N_n^γ et M_τ doivent être additionnées et Θ_n^γ et Θ_τ doivent être remplacés par les opérateurs $\imath h \frac{\partial}{\partial N_n^\gamma}$ et $\imath h \frac{\partial}{\partial M_\tau}$, respectivement.

On introduit maintenant dans (40) la valeur (28) de $\overline{V}$, qui est une fonction linéaire des opérateurs $e^{\imath \frac{\pm\Theta_\sigma \pm\Theta_m^\alpha \pm\Theta_m^\beta}{h}}$. En tenant compte des relations de permutation (21) et (24), il est facile de voir que la somme

$$\sum_{N_n^\gamma, M_\tau} \Psi_s^+ e^{\imath \frac{\pm\Theta_\sigma \pm\Theta_m^\alpha \pm\Theta_m^\beta}{h}} \Psi_r$$

on voit que la somme est non nulle seulement si tous les $N_n^{\gamma''}$ sont égaux à $N_n^{\gamma'}$ et si tous les M''_τ sont égaux à M'_τ, à l'exception de $M''_\sigma = M'_\sigma \pm 1$, $N_l^{\alpha''} = N_l^{\alpha'} \pm 1$ et $N_m^{\beta''} = N_l^{\beta'} \pm 1$.

Il n'y a donc que des transitions d'état (directes) possibles, dans lesquelles le nombre de quanta acoustiques d'un certain type σ et en même temps le nombre de quanta de lumière de deux types l, α et m, β changent d'une unité. De plus, le théorème de l'impulsion est strictement valable pour ces (transitions, car le cœfficient de $e^{\imath \frac{\pm\Theta_\sigma \pm\Theta_m^\alpha \pm\Theta_m^\beta}{h}}$ dans l'expression (28) pour $\overline{V}$ est différent de zéro que si (voir §2).

$$\pm\vec{k_\sigma} \pm \vec{k_l} \pm \vec{k_m} = 0$$

Enfin, selon la théorie générale de DIRAC (DIRAC, l.c.1), il faut encore exclure toutes les transitions qui sont liées à un changement d'énergie non négligeable. Parmi ces transitions, on trouve tout d'abord la création ou la disparition simultanée de trois quanta ϑ, l, α et m, β, mais aussi les transitions au cours desquelles deux quanta de lumière sont créés (ou détruits) aux dépens d'un quantum acoustique. Car dans ce cas, l'exigence correspondant au théorème de l'énergie est :

$$\omega_l + \omega_m = \omega_\sigma \qquad (41)$$

est incompatible avec celle correspondant au théorème de l'impulsion [13].

$$\vec{k_l} + \vec{k_m} = \pm\vec{k_\sigma} \qquad (41')$$

10. Nous pensons que le champ constant est décomposé de manière purement formelle en deux composantes indépendantes, ce qui correspond à la décomposition d'une onde monochromatique en deux composantes indépendantes polarisées linéairement.

11. P. JORDAN W. PAULI, ZS. f. Phys. 47, 151, 1928.

12. Le facteur temps exponentiel n'est pas pris en compte.

13. En effet, il résulte de (41), (12) et (14) $c_0^{\varepsilon} \frac{-1}{2} (k_l + k_m) = v k_\sigma$, ce qui est incompatible avec (41') à cause de $v \ll c$.

Seules sont donc possibles les transitions d'état (directes) [14] au cours desquelles un quantum de lumière l, α se transforme par diffusion en un quantum de lumière m, β et où un quantum acoustique ϑ est simultanément formé ou détruit. Nous considérons comme exemple la diffusion du premier type, c'est-à-dire la diffusion stokesque.

Pour calculer l'élément de matrice correspondant $v_{r,s}$, il faut chercher dans (28) le cœfficient de $e^{\imath\frac{\Theta_\sigma-\Theta_m^\alpha+\Theta_m^\beta}{h}}$. Il est égal à :

$$\frac{1}{2}\sqrt{M_\sigma(N_l^\alpha+1)N_m^\beta}(\delta_{0,\sigma-l+m}B_{\sigma,l,m}^{\alpha,\beta}+\dots$$
$$\dots+\delta_{0,\sigma+m-l}B_{\sigma ml}^{\beta\alpha})$$
$$=\sqrt{M_\sigma(N_l^\alpha+1)N_m^\beta}\,\delta_{0,\sigma-l+m}B_{\sigma,l,m}^{\alpha,\beta}$$

si la condition est remplie

$$\overrightarrow{k_m}+\overrightarrow{k_\sigma}=\overrightarrow{k_l} \tag{42}$$

L'équation (40) donne alors

$$v_{rs}=B_{\sigma lm}^{\alpha\beta}\sqrt{(M'_\sigma+1)N_l^{\alpha'}(N_m^{\beta'}+1)}. \tag{43}$$

Or, la probabilité de transition Z_{rs} du système de l'état r vers l'état s (ou plus exactement vers l'un des états peu différents de l'état s), calculée par unité de temps, est égale à

$$Z_{rs}=\frac{2\pi}{h\Delta W}\left|v_{rs}\right|^2, ^{14} \tag{44}$$

où ΔW signifie la différence moyenne d'énergie entre deux états finaux voisins du système. Comme dans notre cas le théorème de l'impulsion (42) est strictement valable, l'état final est complètement défini en indiquant $\overrightarrow{k_m}$ et $\overrightarrow{e_m^\beta}$ (pour un $\overrightarrow{k_l}$ donné). On sait que pour une polarisation donnée $\left(\frac{L\sqrt{\varepsilon_0}}{2\pi c}\right)^3$ il y a des oscillations propres progressives du cube L^3, dont la fréquence est comprise entre ω_m et $\omega_m+d\omega$ et dont la normale à l'onde tombe dans l'angle spatial $d\Omega$. Au domaine de fréquence $d\omega_m$ correspond le domaine d'énergie

$$dW=h\,(d\omega_m+d\omega_\sigma)=h\left(1+\frac{\partial\omega_\sigma}{\partial\omega_m}\right)d\omega_m$$

où $\frac{\omega_\sigma}{\omega_m}$ doit être calculé à partir de (42) ou de (2). Comme il s'avère que $\frac{\partial\omega_\sigma}{\partial\omega_m}$ est de l'ordre de $\frac{v^2}{c^2}$, nous pouvons négliger $\frac{\partial\omega_\sigma}{\partial\omega_m}$ devant 1. On obtient ainsi :

$$\frac{1}{\Delta W}=\left(\frac{L\sqrt{\varepsilon_0}}{2\pi c}\right)^3\frac{\omega_m^2}{h}d\Omega$$

La probabilité calculée par unité de temps qu'un quantum de lumière $\overrightarrow{k_z}$ soit diffusé dans la direction $d\Omega$ en diminuant la fréquence est donc, selon (44) et (45)

$$Z_{rs}=\frac{L^3\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}\omega_m^2}{4\pi^2c^3h^2}\left(B_{\sigma lm}^{\alpha\beta}\right)^2(M'_\sigma+1)\times\dots$$
$$\dots\times N_l^{\alpha'}\left(N_m^{\beta'}+1\right)d\Omega^{15} \tag{45}$$

Comme le théorème de l'impulsion d'énergie s'applique à la diffusion, la fréquence de la lumière diffusée est déterminée par (3).

Nous supposons maintenant que

$$N_m^{\beta'}=0 \tag{46}$$

Nous supposons maintenant que nous sommes dans les conditions expérimentales habituelles des mesures de diffusion, et nous remarquons que l'intensité $I'(\omega_l-\omega_\sigma)$ de la lumière diffusée dans le cube L^3, mesurée à la distance $R\gg L$ du cube L^3, est liée au nombre Z_{rs} de quanta de lumière diffusée de la manière suivante :

$$I'(\omega_l-\omega_\sigma)=\frac{Z_{rs}h\omega_m}{R^2d\Omega}. \tag{47}$$

Si l'on exprime enfin $N_l^{\alpha'}$ par l'intensité $I(\omega_l)$ de la lumière incidente polarisée linéairement à l'aide de la relation connue :

$$\frac{h\omega_lN_l^\alpha}{L^3}=I(\omega_l)\frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{c} \tag{47'}$$

et en remplaçant dans (45) la valeur de $B_{\sigma lm}^{\alpha\beta}$ de (26), on obtient

$$\frac{I'(\omega_l-\omega_\sigma)}{\omega_l}=\frac{L^3\omega_m^4}{32\pi^2c^4(\lambda+2\mu)}\times\dots$$
$$\dots\times\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\varrho_0\right)^2\left[\frac{\overrightarrow{e_l^\alpha}\cdot\overrightarrow{e_m^\beta}}{R}\right]^2h\omega_\sigma(M'_\sigma+1). \tag{48}$$

Le facteur $(\overrightarrow{e_l^\alpha}\cdot\overrightarrow{e_m^\beta})^2$ indique que la direction d'oscillation $\overrightarrow{e_m}$ de la lumière diffusée se trouve dans le plan défini par la direction d'oscillation $\overrightarrow{e_l^\alpha}$ de la lumière incidente et la direction de propagation $\overrightarrow{k_m}$ de la lumière diffusée. Si $\overrightarrow{e_m^\beta}$ se trouve dans ce plan, ce facteur obtient sa valeur maximale :

$$(\overrightarrow{e_l^\alpha}\cdot\overrightarrow{e_m^\beta})^2=\sin^2\chi, \tag{49}$$

14. Note de correction. Les processus de diffusion indirecte (c'est-à-dire une suite de deux transitions d'état directes se produisant sans conservation de l'énergie propre) jouent probablement aussi un rôle non négligeable dans la diffusion de la lumière dans les corps solides. Cette question sera traitée plus en détail plus loin.

14. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 114, 243, 1927, équation (32).

15. Si l'on remplace dans (45) la valeur (26) de $B_{\sigma lm}^{\alpha\beta}$, on voit que le nombre Z_{rs} de collisions des quanta est indépendant de la taille du cube de base et ne dépend que du nombre absolu M'_σ, $N_l^{alpha'}$ des quanta présents, mais pas de leur densité spatiale. Ainsi, dans le cas que nous considérons, il n'y a aucun sens à parler d'une "section efficace" des quanta, car la taille de cette section dépendrait de la taille arbitraire du cube.

où χ est l'angle entre $\overrightarrow{e_l^\alpha}$ et $\overrightarrow{k_m}$; par contre, lorsque $\overrightarrow{e_m^\beta}$ est perpendiculaire, $\overrightarrow{e_l^\alpha} \cdot \overrightarrow{e_m^\beta}$ est égal à zéro.

Dans le cas de la diffusion antistokesienne de la fréquence $\omega_m = \omega_l + \omega_\sigma$, on obtient une formule tout à fait analogue à (48), dans laquelle il suffit de remplacer $M'_\sigma + 1$ par M'_σ. On a donc

$$\frac{I'(\omega_l + \omega_\sigma)}{I'(\omega_l - \omega_\sigma)} = \left(\frac{\omega_l + \omega_\sigma}{\omega_l - \omega_\sigma}\right)^4 \frac{M'_\sigma}{M'_\sigma + 1}. \tag{50}$$

Si l'on tient compte du fait qu'à l'équilibre de température, le nombre M'_σ des quanta acoustiques est égal à

$$M'_\sigma = \frac{1}{e^{\frac{h\omega\sigma}{kT}} - 1} \tag{51}$$

Si l'on tient compte du fait qu'à l'équilibre de température, le nombre M'_σ des quanta acoustiques est égal, et si l'on compare (48) et (50) avec les formules de diffusion* dérivées classiquement (mais en tenant compte de la distribution d'énergie de PLANCK), on trouve une concordance complète dans le cas de la diffusion antistokesienne ; dans la formule classique pour la diffusion [16], on doit cependant remplacer M'_σ par $M'_\sigma + 1$ pour obtenir (48) (cf. également p. 12).

7 La diffusion combinée

Pour des raisons de simplicité, nous nous limiterons aux cristaux optiquement isotropes du système cubique. Les différentes cellules élémentaires du cristal doivent être caractérisées par l'indication du vecteur $\vec{l}$, où $\alpha\vec{l}$ doit signifier le vecteur rayon $\vec{r_l}$ de la cellule et α la constante de réseau. Les côtés du cube de base L^3 doivent coïncider avec les plans de symétrie du cristal. Les fréquences des oscillations propres ultra-rouges du corps solide sont, comme déjà mentionné dans §2, indépendantes en première approximation de la longueur d'onde et peuvent être assimilées aux $3s - 3$ fréquences de coupure ω_j du corps (s est le nombre de particules dans la cellule élémentaire du cristal).

Á chacune de ces fréquences propres ω_j est associé un système de vecteurs propres $\overrightarrow{a_{rj}}(r = 1, 2 \dots s)$ qui permet de représenter les déplacements d'une particule de type r, située dans la cellule $\vec{l}$, provoqués par les oscillations ultra-rouges, de la manière suivante [17] :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{U_r^l} &= \alpha^{\frac{3}{2}} L^{\frac{-3}{2}} \sum_{j,\sigma} p_{j\sigma} \overrightarrow{a_{jr}} \times \dots \\ &\dots \times \cos\left(\omega_j t - \overrightarrow{k_\sigma} \cdot \vec{r_l} + \varphi_j^\sigma\right),\end{aligned} \tag{52}$$

où le vecteur d'onde $\overrightarrow{k_\sigma}$ doit satisfaire aux conditions (8') comme précédemment ; $p_{j\sigma}$ et φ_j^σ sont l'amplitude et la phase constante de l'oscillation du mode propre caractérisée par ω_j et $\overrightarrow{k_\sigma}$. L'énergie totale des oscillations est égale à

$$\overline{W_B} = \sum_{j,\sigma} \omega_j^2 p_{j\sigma}^2, \tag{53}$$

Les oscillations ultra-rouges ne provoquent pas de modifications sensibles de la densité du corps ; les modifications de la constante diélectrique qu'elles entraînent sont plutôt dues à la déformation des cellules cristallines. Les composantes ε_{xy} du tenseur de permittivité dans la cellule l dépendront en première approximation de façon linéaire des distorsions $\overrightarrow{u_r^l}$:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_{xx}, \\ \varepsilon_{xy} &= \Delta\varepsilon_{xy}, \dots \\ \Delta\varepsilon_{xy} &= \sum_{r=1}^{s} \overrightarrow{g_{xy}^r}\overrightarrow{u_r^l} = L^{\frac{-3}{2}} \sum_{j,\sigma} G_{x,y}^j p_{j\sigma} \times \dots \\ &\dots \times \cos\left(\omega_j t - \overrightarrow{k_\sigma} \cdot \vec{r_l} + \varphi_j^\vartheta\right),\end{aligned} \tag{54}$$

où les cœfficients $\overrightarrow{g_{xy}^r}$ sont déterminés par la structure atomique du cristal et sont constants

$$G_{xy}^j = \alpha^{\frac{3}{2}} \sum_{r=1}^{s} \overrightarrow{g_x^r y} \cdot \overrightarrow{a_{rj}} \tag{55}$$

Si l'on introduit par analogie avec (9) et (10) les désignations

$$\begin{aligned}\Theta_\sigma^i &= h(\omega_j t + \varphi_j^\sigma), \\ f_\sigma^j &= \sqrt{2L^3} \cos\left(\frac{1}{h}\Theta_\sigma^j - \overrightarrow{k_\sigma} \cdot \vec{r}\right)\end{aligned}$$

on obtient alors :

$$\Delta\varepsilon_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{j,\sigma} G_{xy}^j p_{j\sigma} f_\sigma^j \tag{54'}$$

Or, la densité de l'énergie d'action de la lumière avec les oscillations ultra-rouges est égale à

$$V = \frac{1}{8\pi} \sum_{x,x'} \Delta\varepsilon_{xx'} E_x E_{x'} \tag{56}$$

[voir équation (8)]. Si l'on introduit dans cette équation les expressions (11) et (54'), on obtient facilement, en tenant compte de (17)

$$\begin{aligned}\overline{V} &= \int V d\tau \\ &= \frac{1}{16\pi L^{\frac{3}{2}}} \sum \delta_{0,\sigma\pm l\pm m} G_{xx'}^j e_{lx}^\alpha e_{mx'}^\beta p_{j\sigma} \times \dots \\ &\dots \times E_l^\alpha E_m^\beta \cos\frac{1}{h}\left(\Theta_\sigma^j \pm \Theta_l^\alpha \pm \Theta_m^\beta\right),\end{aligned}$$

16. Cf. par exemple L. BRILLOUIN, Ann. de phys. 17, 88, 1922, équation (41), où ω_m^4 apparaît cependant remplacé approximativement par ω_l^4 et où seule l'intensité totale du rayonnement diffusé stokesque et antistokesque est indiquée.

17. Cf. M. BORN, l. c., notamment §§15 et 19.

où il faut faire la somme de tous les indices.

Si l'on introduit maintenant, au lieu des amplitudes E_l^α et $\mathrm{p}_{j\sigma}$ des vibrations électromagnétiques et élastiques, les nombres N_l^α et M_σ^j des quanta correspondants, le premier provenant de (19) et le second de :

$$\overline{\mathrm{W_B}} = \sum_{j,\sigma} c\omega_j^2 p_{j\sigma}^2 = \sum_{j,\sigma} h\omega_j \mathrm{M}_\sigma^j$$

on obtient alors

$$\begin{aligned}\overline{\mathrm{V}} = \sum \delta_{0,\sigma\pm l\pm m} \mathrm{C}_{\sigma lm}^{j\alpha\beta} \sqrt{\mathrm{M}_\sigma^j \mathrm{N}_l^\alpha \mathrm{M}_m^\beta} \times \dots \\ \dots \times \cos \frac{1}{h}\left(\Theta_\sigma^j \pm \Theta_l^\alpha \pm \Theta_m^\beta\right)\end{aligned} \tag{57}$$

où

$$\mathrm{C}_{\sigma lm}^{j\alpha\beta} = \frac{1}{4_0}\sqrt{\frac{h^3\omega_l\omega_m}{L^3\omega_j}} \sum_{xx'} \mathrm{G}_{xx'}^j e_{lx}^\alpha e_{mx'}^\beta \tag{58}$$

est contant.

Comme l'expression (57) est identique à notre expression précédente (28) pour $\overline{\mathrm{V}}$, les résultats obtenus dans §6 peuvent être appliqués au cas de la dispersion de combinaison qui nous intéresse maintenant. Il faut seulement noter que ω_σ, maintenant indépendant de $\overrightarrow{k_\sigma}$ (donc aussi indépendant de la direction de diffusion), doit être égal à ω_j.

Si l'on remplace donc dans (45) $\mathrm{B}_{\sigma lm}^{\alpha\beta}$ par $\mathrm{C}_{\sigma lm}^{j\alpha\beta}$, on obtient, en tenant compte de (46), (47) et (47') une expression analogue à (48) pour l'intensité de la dispersion Stokes de la combinaison :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{I}'(\omega_l-\omega_j)}{(\omega_l)} = \frac{L^3\omega_m^4}{64\pi^2c^4\omega_j^2} \times \dots \\ \dots \times \left[\sum_{x,x'} \mathrm{G}_{xx'}^j e_{lx}^\alpha e_{mx'}^\beta\right]^2 \frac{h\omega_j(\mathrm{M}_j'+1)}{R^2}.\end{aligned} \tag{59}$$

L'équation (50) s'applique à nouveau au rapport des intensités des diffusions stokes - antistoke [18].

Le rapport entre les formules de diffusion déduites et celles calculées classiquement est exactement le même que dans le cas de la diffusion "ordinaire" provoquée par les ondes acoustiques (voir fin du paragraphe 6). La valeur de $\mathrm{I}'(\omega_l-\omega_j)$ qui résulte de (50), (51) et (59) correspond en effet parfaitement à l'intensité de la diffusion combinée antistokesienne calculée classiquement par Mandelstam, Landsberg et Leontovitch (l. c.). La valeur (59) de $\mathrm{I}'(\omega_l-\omega_j)$ ne diffère de la formule classique correspondante (10) de M., L. et L. qu'en ce qui concerne la dépendance de la température : on doit en effet remplacer dans (59) $\mathrm{M}_j'+1$ par M_j' pour obtenir la formule classique en tenant compte de (51). La dépendance de la température exigée par la théorie quantique a été récemment confirmée expérimentalement par Landsberg et Mandelstam [19].

Pour une discussion plus approfondie des formules de dispersion, nous renvoyons aux communications de Mandelstam, Landsberg et Leontovitch et deLandsberg et Mandelstam, citées à plusieurs reprises.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur Mandelstam et mon ami le docteur Leontovitchpour les nombreuses discussions stimulantes que nous avons eues.
Moscou, Institut national de recherche électrotechnique, département de physique. Phys., octobre-novembre 1929.

18. Remarque de correction. Le rapport entre la partie stokesque et la partie antistokesque de la lumière diffusée par les atomes libres, calculé récemment par G. Placzek (ZS. f. Phys. 58, 585, 1929), ne diffère de l'équation (50) que par le facteur $1+\frac{4\omega_j\omega_l}{\omega_l^2-\omega_j^2}$. L'apparition de ce facteur est probablement due à la dispersion de la lumière, que nous avons d'emblée négligée.

19. ZS. f. Phys., dieses Heft, S. 364.