ÉTUDE DE LA DIFFUSION MULTIPLE COHÉRENTE DE LA LUMIÈRE DE RÉSONANCE OPTIQUE. APPLICATION AU NIVEAU 6^3P_1 DU MERCURE.

I. ÉTUDE THÉORIQUE.

(1^{re} partie)

Par J. P. BARRAT,

Laboratoire de Physique, École normale supérieure, Paris.

Résumé. — On étudie les effets de la diffusion multiple de la lumière de résonance optique sur les résultats des mesures de durées de vie des niveaux atomiques excités. Dans ce premier article, on développe un formalisme permettant de tenir compte des effets du champ de rayonnement sur les états excités des atomes. On retrouve par cette méthode les résultats classiques concernant le cas d'un seul atome (diffusion simple). En l'appliquant au cas de 2 atomes, on trouve que les équations d'évolution des amplitudes de probabilité des états excités sont couplées par des coefficients qui correspondent physiquement au passage de l'excitation d'un atome à un autre par l'intermédiaire d'un photon optique (diffusion multiple).

Abstract. — Imprisonment of optical resonance radiation leads to perturbations in lifetime measurements of atomic excited states (narrowing of magnetic resonance lines observed by the double resonance method). In this first paper, a formalism is developed to account for the effect of the radiation field on the atomic excited states. By applying this method to the case of a single atom, one finds the well known results concerning single scattering. In the case of two atoms, the equations obtained for the time variation of the probability amplitudes of the excited states are coupled by coefficients which are seen to represent the transmission of the excitation from one atom to another by means of an optical photon (multiple scattering).

Introduction. — La méthode de la double résonance, due à Kastler et Brossel [1], destinée à l'étude des niveaux atomiques excités, a été appliquée pour la première fois par Brossel [2] dans le cas du niveau de résonance 6^3P_1 des divers isotopes du mercure. Elle permet en principe de déterminer la structure de ce niveau et sa durée de vie τ . Les résultats de Brossel concernant la durée de vie ont été remis en question à la suite des travaux de Blamont [3]. L'expérience montre que la largeur $\Delta\omega_0$ des raies de résonance magnétique, aux très faibles niveaux de radiofréquence, n'est pas liée à τ par la relation prévue $\Delta\omega_0 = 2/\tau$, mais est en réalité une fonction des conditions expérimentales. En particulier, les raies s'affinent lorsque la densité de vapeur du mercure soumis à la double résonance augmente. Cet effet a pu être attribué avec certitude à la diffusion multiple cohérente des photons de résonance optique de la raie $6^1S_0 - 6^3P_1$ (2 537 Å) par les atomes de mercure de la vapeur [4]. La dépolarisation de la lumière de résonance optique, l'augmentation du temps d'emprisonnement du rayonnement, observées lorsque la densité de vapeur croît, ont la même origine. Les résultats expérimentaux, concernant ce phénomène, sont déjà partiellement publiés [4], [5], [6]. Son étude théorique impose de reprendre à la base la théorie de l'absorption et de l'émission des photons par un système atomique et le problème même de la résonance magnétique dans l'état excité d'un atome. En effet les raisonnements habituellement faits ne font pas intervenir les effets de cohérence,

dont nous avons essayé de rendre compte par la théorie développée ci-dessous.

Les calculs que nous avons faits s'appliquent essentiellement au cas du mercure, c'est-à-dire d'une transition optique entre un niveau fondamental pour lequel $J = 0$ et un niveau excité de résonance pour lequel $J = 1$; on suppose en outre que le noyau de l'atome a un spin nucléaire I et que la structure hyperfine est grande devant la largeur Doppler de la raie, si bien que la diffusion multiple se produit indépendamment pour chacune de ses composantes hyperfines. Les résultats obtenus sont également valables pour toute transition optique reliant 2 niveaux de moments angulaires quelconques (qui correspondent aux moments angulaires I et F de notre calcul) pourvu que la raie correspondante soit bien isolée dans le spectre. D'autre part, nous avons dû, pour conduire le calcul jusqu'au bout, faire un certain nombre d'hypothèses restrictives, satisfaites dans les conditions de la plupart de nos expériences, que nous discuterons à la fin de cet exposé.

Dans un premier article, nous indiquerons la méthode utilisée pour tenir compte en détail des effets du champ de rayonnement sur les états excités des atomes. Nous appliquerons cette méthode d'abord au cas de la diffusion simple, ce qui nous permettra de retrouver les résultats classiques de Brossel [2] et nous étudierons ensuite le cas de 2 atomes. Dans une publication ultérieure, nous généraliserons au cas de l'ensemble des $\mathcal{N}$ atomes d'une vapeur et nous appliquerons nos

résultats aux divers cas concrets rencontrés dans nos expériences (calcul explicite des taux de polarisation, durées de cohérence, etc...). Une troisième publication résumera l'ensemble des résultats expérimentaux en les comparant aux prévisions théoriques.

1. Méthode de traitement du champ de rayonnement. — Le vecteur d'état Ψ du système constitué par les $\mathcal{N}$ atomes identiques d'une vapeur et le champ de rayonnement peut être décomposé en superposition linéaire d'états orthonormés $|f, \alpha\rangle$ et $|e, \beta\rangle$:

$$\Psi(t) = \sum_{\alpha} a_{f\alpha}(t) |f, \alpha\rangle + \sum_{\beta} a_{e\beta}(t) |e, \beta\rangle. \quad (I,1)$$

Dans les états $|f, \alpha\rangle$, d'énergie E_{α} , les atomes sont tous dans un sous-niveau Zeeman de l'état fondamental, en présence d'un photon, caractérisé par son vecteur d'onde et une direction de polarisation et dont l'énergie est voisine de celle correspondant à l'excitation du niveau de résonance de l'un des atomes. Dans les états $|e, \beta\rangle$, d'énergie E_{β} , l'un des atomes est porté dans un sous-niveau Zeeman de son niveau de résonance, aucun photon n'étant présent. Les lettres α ou β indiquent l'ensemble des nombres quantiques et paramètres qui spécifient chaque état.

Nous négligeons ainsi tous les états dans lesquels plusieurs atomes sont excités en même temps, ceux où plusieurs photons sont présents et ceux où des atomes sont excités dans d'autres niveaux que le niveau de résonance. Ces approximations sont classiques dans l'étude de la résonance optique [6, 7, 8]. La dernière revient à supposer que chaque atome n'a que 2 niveaux, ayant chacun une structure Zeeman.

L'Hamiltonien du système a la forme (en l'absence d'une perturbation par la radiofréquence) : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$ (I,2) formule dans laquelle :

— $\mathcal{H}_0$ est un Hamiltonien diagonal. Ses éléments de matrice entre les états $|f, \alpha\rangle$ ou $|e, \beta\rangle$ sont les énergies E_{α} et E_{β} de ces états :

$$\begin{cases} \langle f, \alpha | \mathcal{H}_0 | f, \alpha \rangle = E_{\alpha} \\ \langle e, \beta | \mathcal{H}_0 | e, \beta \rangle = E_{\beta}. \end{cases} \quad (I,3)$$

— $\mathcal{H}_I$ est une partie non diagonale de l'Hamiltonien et n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre des états du type $|f, \alpha\rangle$ et des états du type $|e, \beta\rangle$. $\mathcal{H}_I$ est la partie du champ de rayonnement responsable des transitions dipolaires électriques entre l'état excité et l'état fondamental des atomes, avec absorption ou émission d'un photon. Ses éléments de matrice peuvent éventuellement dépendre du temps (cf. paragraphe 2).

En présence d'un champ magnétique de radiofréquence, l'Hamiltonien contient un terme supplé-

mentaire $\mathcal{H}_{\text{RF}}$, dont les éléments de matrice relient entre eux les états $|e, \beta\rangle$ correspondant à l'excitation du même atome et ont une dépendance du temps en $e^{\pm i\omega t}$; nous négligeons ainsi l'action de la radiofréquence sur l'état fondamental, ce qui est légitime si les fréquences de résonance sont très différentes dans l'état fondamental et dans l'état excité pour un même champ magnétique statique (cas du mercure). Un changement de variables convenable nous permettra de nous ramener au même problème mathématique qu'en l'absence de radiofréquence. Remarquons que nous traitons de manière semi-classique la partie $\mathcal{H}_{\text{RF}}$ du champ de rayonnement responsable des transitions dipolaires magnétiques entre sous-niveaux Zeeman, c'est-à-dire que les éléments de matrice correspondant à l'absorption et à l'émission d'un photon de radiofréquence seront considérés comme égaux ; ce traitement est justifié par la valeur négligeable des probabilités d'émission spontanée pour ces transitions, comparées aux probabilités des transitions induites (en d'autres termes, le nombre de photons de fréquence hertzienne par cm^3 est toujours très grand).

La dépendance du temps de $\Psi(t)$, c'est-à-dire des coefficients $a_{f\alpha}(t)$ et $a_{e\beta}(t)$ de son développement (I,1) sera déterminée par l'équation de Schrödinger ⁽¹⁾

$$\frac{d\Psi}{dt}(t) = [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I(t)] \Psi(t). \quad (I,4)$$

Nous passerons alors en représentation d'interaction, posant

$$\begin{cases} \Phi(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \Psi(t) = \sum_{\alpha} b_{f\alpha}(t) |f, \alpha\rangle + \sum_{\beta} b_{e\beta}(t) |e, \beta\rangle \end{cases} \quad (I,5)$$

$$\begin{cases} \mathcal{H}'_I(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_I(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t} \end{cases} \quad (I,6)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} b_{f,\alpha}(t) = a_{f\alpha}(t) e^{iE_{\alpha}t} \\ b_{e,\beta}(t) = a_{e\beta}(t) e^{iE_{\beta}t} \end{cases} \quad (I,7)$$

$\Phi(t)$ satisfait à l'équation

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = \mathcal{H}'_I(t) \Phi(t). \quad (I,8)$$

La résolution de (I,8) s'effectue de façon approchée suivant une méthode classique en Électrodynamique Quantique [7, 8, 9] consistant à éliminer les coefficients $b_{f\alpha}(t)$. On intègre (I,8) de 0 à t :

$$\Phi(t) = \Phi(0) - i \int_0^t \mathcal{H}'_I(t') \Phi(t') dt'. \quad (I,9)$$

Le 2^e membre de (I,9) est alors substitué à $\Phi(t)$ au 2^e membre de (I,8) :

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = \mathcal{H}'_I(t) \Phi(0) - i \int_0^t \mathcal{H}'_I(t) \mathcal{H}'_I(t') \Phi(t') dt'. \quad (I,10)$$

⁽¹⁾ Dans tout ce qui suit, on a utilisé un système d'unités dans lequel $\hbar = c = 1$.

En portant le développement (I,5) et en multipliant par $\langle e, \beta |$, on obtient

$$\frac{d}{dt} b_{e\beta}(t) = \langle e, \beta | \mathcal{H}'_1(t) | \Phi(0) \rangle - i \sum_{\beta'} \int_0^t \langle e, \beta | \mathcal{H}'_1(t) \mathcal{H}'_1(t') | e, \beta' \rangle b_{e\beta'}(t') dt' \quad (\text{I,11})$$

(en tenant compte du fait que les éléments de matrice tels que $\langle e, \beta | \mathcal{H}'_1(t) \mathcal{H}'_1(t') | f, \alpha \rangle$ sont nuls d'après les hypothèses faites sur $\mathcal{H}'_1(t)$).

En général $\Phi(0)$ sera un état excité $|e, \beta_0\rangle$ et le 1^{er} terme du 2^e membre de (I,11) sera nul. Cette condition initiale n'a pas de réalité physique. Elle signifie que la perturbation due au champ de rayonnement commence à agir seulement à partir d'un instant initial déterminé. Mais on peut montrer [7, 8, 9] que les effets dus à l'établissement de la perturbation s'amortissent en un temps court, de l'ordre de l'inverse de la fréquence correspondant à la transition optique envisagée (c'est-à-dire 10^{-15} sec environ) alors que les effets qui nous intéressent correspondent à la durée de vie d'un niveau excité (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} sec). En tout état de cause, il est possible même de s'affranchir de cette restriction et de prendre comme état initial celui dans lequel un paquet d'onde correspondant à 1 photon excite les atomes de la vapeur (6, appendice n° 1). Quel que soit l'état initial, les équations (I,11) ne font plus intervenir que les amplitudes de probabilité $b_{e\beta}$ des états excités. Nous aurons à évaluer les intégrales du second membre, ce que nous pourrions faire en supposant que la solution est une somme d'exponentielles $e^{i\omega t}$, avec $|\omega| \ll E_\beta, E_\alpha$; nous vérifierons ensuite que la solution obtenue satisfait bien à cette condition. Connaissant les $b_{e\beta}(t)$, l'équation (I,8) nous donnera, par multiplication par $\langle f, \alpha |$:

$$\frac{d}{dt} b_{f\alpha} = \sum_{\beta} \langle f, \alpha | \mathcal{H}'_1(t) | e, \beta \rangle b_{e\beta}(t). \quad (\text{I,12})$$

Nous obtiendrons ainsi toutes les valeurs cherchées $|a_{f\alpha}(t)|^2$ et nous pourrions étudier le rayonnement émis.

2. Cas de l'émission de rayonnement par un atome isolé. — Les résultats de cette étude sont bien connus; nous allons brièvement reprendre le calcul par la méthode exposée au paragraphe 1, en supposant que l'atome est animé d'un mouvement rectiligne uniforme de vitesse $\mathbf{v}$, et se trouve éventuellement en présence d'un champ de radio-fréquence.

A) NOTATIONS ET CONVENTIONS. — Nous supposons, comme nous l'avons dit plus haut que dans l'état fondamental le moment cinétique électronique vaut $J = 0$ et que le spin nucléaire est I ; l'énergie de l'état fondamental est prise comme zéro en l'absence de champ magnétique; le sous-

niveau Zeeman $|\mu\rangle$, de nombre quantique magnétique μ , a l'énergie $\mu\omega_l$ dans un champ magnétique $\mathbf{H}_0$. Nous ne considérons que la transition vers un niveau hyperfin de moment cinétique total F de l'état excité. L'énergie de ce niveau sera désignée par k_0 en l'absence de champ magnétique et l'énergie Zeeman du sous-niveau $|m\rangle$ de nombre quantique magnétique m , sera $m\omega_0$ dans le champ $\mathbf{H}_0$.

Lorsque l'atome est dans un état $|\mu\rangle$, nous supposons qu'un photon, caractérisé par un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et une direction de polarisation repérée par l'indice λ ($\lambda = 1$ ou 2), est présent. Les états sont ainsi désignés par $|\mu, \mathbf{k}, \lambda\rangle$ et constituent un ensemble continu; l'énergie de chacun est $k + \mu\omega_l$. Le champ de rayonnement est quantifié en ondes planes: dans un trièdre de référence Oxyz ($Oz // \mathbf{H}_0$), les vecteurs électriques $\mathbf{e}_1$ et $\mathbf{e}_2$ des ondes planes repérées par les indices 1 et 2, et dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ a des angles polaires θ et φ , sont dans le plan $(\mathbf{k}, Oz)$ et perpendiculaire à ce plan respectivement (fig. I,1).

FIG. I,1.

Nous connaissons les éléments de matrice de $\mathcal{H}_0$ entre ces divers états puisque $\mathcal{H}_0$ représente leurs énergies; il nous reste à connaître ceux de $\mathcal{H}_1$. Pour un atome fixe, de dimensions négligeables devant la longueur d'onde optique du rayonnement, placé au point A tel que $\mathbf{OA} = \mathbf{R}$, on a (cf. réf. 9, p. 143 et 176).

$$\langle \mu, \mathbf{k}, \lambda | \mathcal{H}_1 | m \rangle = A_k e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mu | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m \rangle. \quad (\text{I,13})$$

A_k est une fonction de k , proportionnelle à $1/\sqrt{k}$, dont la valeur dépend des fonctions d'onde électroniques de l'atome.

$\mathbf{D}$ est un opérateur vectoriel hermitique sans dimensions, proportionnel au moment dipolaire électrique de l'atome; dans le cas particulier

où $I = 0$ (et par suite $F = J = 1$) ses éléments de matrice sont [10]

$$\begin{cases} \langle \mu = 0 | D | m_J = \pm 1 \rangle_{I=0} = \mp \frac{\xi \pm i\eta}{\sqrt{2}} \\ \langle \mu = 0 | D | m_J = 0 \rangle_{I=0} = \zeta \end{cases} \quad (I,14)$$

(ξ, η, ζ étant les vecteurs unitaires des axes).

Pour un isotope de spin nucléaire I , les fonctions d'onde $|m\rangle$ du niveau hyperfin F sont :

$$|m\rangle = \sum_{m_J=-1}^{+1} C_{11}(F, m; m_J, m - m_J) \chi(m - m_J) |m_J\rangle_{I=0} \quad (I,15)$$

où $|m_J\rangle_{I=0}$ est la fonction d'onde en l'absence de spin nucléaire,

— $\chi(m_I)$ est la fonction d'onde de spin nucléaire correspondant à la valeur propre m_I de l'opérateur I_z ,

— les $C_{11}(F, m; m_J, m_I)$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan (notation de Blatt et Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, p. 790).

On en déduit en général

$$\begin{aligned} \langle \mu | D | m \rangle &= C_{11}(F, m, m - \mu, \mu) \\ &\langle \mu = 0 | D | m_J = m - \mu \rangle_{I=0}. \end{aligned} \quad (I,16)$$

Lorsque l'atome est mobile avec une vitesse v constante, faible devant celle de la lumière, nous négligerons tous les effets relativistes et nous admettrons en particulier que les éléments de matrice de $\mathcal{H}_1$ sont toujours donnés par (I,13), mais R étant maintenant variable avec le temps : $R = R_0 + vt$. Il s'agit d'une approximation de type adiabatique consistant à prendre pour $\mathcal{H}_1$ à l'instant t la valeur qu'il aurait si l'atome occupait en permanence la position qu'il occupe à l'instant t . Nous négligeons également le recul de l'atome lors de l'émission ou de l'absorption d'un photon ; l'impulsion de ce dernier est environ 5.10^4 fois plus petite que celle d'un atome dont l'énergie cinétique est l'énergie thermique à la température ambiante.

B) CAS D'UN ATOME ISOLÉ SANS CHAMP DE RADIO-FRÉQUENCE. — Nous avons vu au paragraphe 1 que la résolution du problème conduit à évaluer les intégrales du second membre de (I,11) ce que nous ferons en supposant que la solution $b_m(t)$ est une combinaison linéaire d'exponentielles e^{pt} où $|\rho| \ll k_0$.

Tenant compte de (I,6) et (I,13) on trouve pour un tel terme exponentiel

$$\begin{aligned} \int_0^t \langle m | \mathcal{H}'_1(t) \mathcal{H}'_1(t') | m' \rangle e^{pt'} dt' \\ = \sum_{\mu, k, \lambda} |A_k|^2 \langle m | e_\lambda D | \mu \rangle \langle \mu | e_\lambda D | m' \rangle \\ e^{[i(k - m' - m')\omega_0 + \rho]t} \int_0^t e^{[i(k_0 + m'\omega_0 - k - \mu\omega_f + k \cdot v + i\rho)(t-t')] dt'}. \end{aligned} \quad (I,17)$$

Or lorsque $t \gg 1/x_0$ on sait que [9] :

$$\int_0^t e^{i(x_0 - x)(t-t')} dt' = i \zeta(x_0 - x) \quad (I,18)$$

où :

$$\zeta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\varepsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x). \quad (I,19)$$

D'autre part, la sommation sur k doit être interprétée comme une intégration sur k [9] :

$$\sum_k \rightarrow \int \rho(k) \sin \theta d\theta d\varphi dk \text{ avec } \rho(k) = k^2/(2\pi)^3. \quad (I,20)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \int_0^t \langle m | \mathcal{H}'_1(t) \mathcal{H}'_1(t') | m' \rangle e^{pt'} dt' \\ = i e^{i(m - m')\omega_0 + \rho]t} \sum_{\lambda, \mu} \int \rho(k) \sin \theta d\theta d\varphi dk |A_k|^2 \\ \zeta(k_0 + m'\omega_0 - k - \mu\omega_f + k \cdot v + i\rho) \\ \langle m | e_\lambda D | \mu \rangle \langle \mu | e_\lambda D | m' \rangle. \end{aligned} \quad (I,21)$$

La fonction ζ a sa singularité au voisinage de $k = k_0$, quantité très grande devant ω_0 , ω_f (effet Zeeman), $k \cdot v$ (effet Doppler) et $|\rho|$ (par hypothèse). $\rho(k)$ et $|A_k|^2$ varient très peu si k a une variation de l'ordre de ces quantités. On peut donc les négliger dans l'argument de la fonction ζ . Les sommations sur λ et μ et l'intégration sur les angles conduisent alors à $8\pi/3 \delta_{mm'}$ (6, appendice n° 2) et il reste, en ajoutant tous les termes possibles en $e^{pt'}$ qui constituent $b_{m'}(t')$:

$$\begin{aligned} \int_0^t \langle m | \mathcal{H}'_1(t) \mathcal{H}'_1(t') | m' \rangle b_{m'}(t') dt' \\ = \delta_{mm'} b_{m'}(t') \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) \end{aligned} \quad (I,22)$$

où

$$\begin{cases} \frac{\Gamma}{2} = \frac{8\pi^2}{3} \rho(k_0) |A_{k_0}|^2 \\ \Delta E = \frac{8\pi}{3} \int_0^\infty \rho(k) |A_k|^2 \mathcal{P} \frac{1}{k_0 - k} dk. \end{cases} \quad (I,23)$$

Γ n'est autre que la somme sur k, λ et μ des probabilités par unité de temps des transitions $|m\rangle \rightarrow |k, \lambda, \mu\rangle$, obtenues en appliquant la théorie des perturbations dépendant du temps.

ΔE est une intégrale divergente, qui représente la self-énergie de l'état excité de l'atome en présence du champ de rayonnement. Après élimination de la partie divergente, ΔE est une petite correction à l'énergie k_0 .

On posera par la suite

$$\tilde{k}_0 = k_0 + \Delta E. \quad (I,24)$$

On a donc, d'après (I,11) et (I,22), en supposant que l'état initial est un état excité, comme il a été expliqué au paragraphe 1 :

$$\frac{d}{dt} b_m(t) = - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) b_m(t) \quad (I,25)$$

et

$$b_m(t) = b_m(0) e^{-\left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right)t} \quad (I,26)$$

Le résultat est bien une exponentielle $e^{\Delta E t}$, telle que $|\rho| \ll k_0$, ce qui justifie le calcul fait plus haut. L'interprétation physique de ce résultat est évidente : la probabilité $|b_m(t)|^2 = |b_m(0)|^2 e^{-\Gamma t}$ de trouver l'atome dans l'état excité $|m\rangle$ décroît exponentiellement avec une constante de temps $\tau = 1/\Gamma$, durée de vie de l'état excité, la même pour tous les sous-niveaux Zeeman. De même, tous les sous-niveaux Zeeman ont la même self-énergie ΔE . Ces résultats sont les mêmes, quelle que soit la vitesse de l'atome, ce qui est *a priori* évident avec nos hypothèses non relativistes. Enfin, si l'atome est à l'instant initial dans un état $|m_0\rangle$ déterminé, $b_m(0) = \delta_{mm_0}$ et $|b_m(t)|^2 = \delta_{mm_0} e^{-\Gamma t}$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transitions vers les autres sous-niveaux Zeeman, résultat également évident.

On peut alors utiliser l'équation (I,12) pour calculer $b_{\mu,k,\lambda}(t)$. On obtient en particulier dans le cas où $b_m(0) = \delta_{mm_0}$:

$$|b_{\mu,k,\lambda}(t = \infty)|^2 = |A_k|^2 \frac{|\langle \mu | e_{\lambda} D | m_0 \rangle|^2}{(k + \mu \omega_f - \tilde{k}_0 - m_0 \omega_0 - k v)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}.$$

On retrouve ainsi le résultat classique selon lequel la raie optique émise est une forme de Lorentz, déplacée par effet Doppler (terme $k \cdot v$ du dénominateur), de largeur à mi-hauteur Γ (largeur naturelle du niveau excité).

C) CAS D'UN ATOME ISOLÉ EN PRÉSENCE D'UN CHAMP DE RADIOFRÉQUENCE. — Nous supposons qu'il s'agit d'un champ magnétique H_1 tournant à la vitesse angulaire ω dans le plan xOy . Avec les conventions indiquées au paragraphe 1 (ne tenir compte que des transitions possibles entre les sous-niveaux $|m\rangle$), l'Hamiltonien contient un terme supplémentaire $\mathcal{H}_{RF}$.

$$\mathcal{H}_{RF} = \frac{\gamma H_1}{2} [e^{-i\omega t} F_+ + e^{i\omega t} F_-] \quad (I,27)$$

où l'on a posé : $F_{\pm} = F_x \pm iF_y$ (F = moment cinétique du niveau excité, γ = son rapport gyro-magnétique). On a donc :

$$\langle m' | \mathcal{H}_{RF} | m \rangle = K_{m'm} [\delta_{m',m+1} e^{-i\omega t} + \delta_{m',m-1} e^{i\omega t}]. \quad (I,28)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i \frac{d}{dt} \Psi(t) = [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I(t) + \mathcal{H}_{RF}(t)] \Psi(t).$$

Soit en utilisant le développement

$$\Psi = \sum_{\mu,k,\lambda} a_{\mu,k,\lambda}(t) |\mu, k, \lambda\rangle + \sum_m a_m(t) |m\rangle :$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{id}{dt} a_m &= (k_0 + m \omega_0) a_m \\ &+ \sum_{\mu,k,\lambda} \langle m | \mathcal{H}_I(t) | \mu, k, \lambda \rangle a_{\mu,k,\lambda} \\ &+ \sum_{m' = m \pm 1} K_{mm'} e^{-i(m-m')\omega t} a_{m'} \\ \frac{id}{dt} a_{\mu,k,\lambda} &= (k + \mu \omega_f) a_{\mu,k,\lambda} \\ &+ \sum_m \langle \mu, k, \lambda | \mathcal{H}_I(t) | m \rangle a_m. \end{aligned} \right. \quad (I,29)$$

Pour se ramener au problème précédent, il faut éliminer le couplage entre les divers coefficients a_m . Pour cela, on effectue le changement de variables qui correspond au passage dans un référentiel tournant à la vitesse angulaire ω [11] :

$$a_m = a'_m e^{-im\omega t}$$

(I,29) devient :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{id}{dt} a'_m &= [k_0 + m(\omega_0 - \omega)] a'_m + \sum_{\mu,k,\lambda} e^{im\omega t} \langle m | \mathcal{H}_I(t) | \mu, k, \lambda \rangle a'_{\mu,k,\lambda} \\ &+ \sum_{m' = m \pm 1} K_{mm'} a'_{m'} \\ \frac{id}{dt} a'_{\mu,k,\lambda} &= (k + \mu \omega_f) a'_{\mu,k,\lambda} \\ &+ \sum_m \langle \mu, k, \lambda | \mathcal{H}_I(t) | m \rangle e^{-im\omega t} a'_m. \end{aligned} \right. \quad (I,30)$$

La matrice à $2F + 1$ lignes et $2F + 1$ colonnes

$$\mathcal{H} = (\omega_0 - \omega) F_z + \gamma H_1 F_x \quad (I,31)$$

(dont les éléments de matrices non diagonaux entre $|m\rangle$ et $|m'\rangle$ sont précisément les $K_{mm'}$) peut être diagonalisée au moyen d'une transformation unitaire (qui correspond à la quantification sur l'axe du champ effectif dans le référentiel tournant). On appellera $|M\rangle$ ses états propres, correspondant à la valeur propre M de la projection de F sur l'axe du champ effectif, et à la valeur propre $M\varepsilon$ de la matrice

$$(\varepsilon = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2}).$$

$\langle m | M \rangle$ sera l'élément de matrice de la transformation unitaire. On pose donc

$$\left\{ \begin{aligned} |m\rangle &= \sum_M \langle M | m \rangle |M\rangle \\ |M\rangle &= \sum_m \langle m | M \rangle |m\rangle \\ a'_M &= \sum_m \langle M | m \rangle a'_m \\ a'_m &= \sum_M \langle m | M \rangle a'_M \end{aligned} \right. \quad (I,32)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \sum_m \langle M | m \rangle \langle m | M' \rangle &= \delta_{MM'} \\ \sum_M \langle m | M \rangle \langle M | m' \rangle &= \delta_{mm'} \end{aligned} \right. \quad \text{avec}$$

On est ainsi conduit au système

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{a}_M &= (k_0 + M\varepsilon) \tilde{a}_M \\ &+ \sum_{\substack{m \\ \mu, k, \lambda}} \langle M|m \rangle e^{im\omega t} \langle m | \mathcal{H}_I(t) | \mu, k, \lambda \rangle a_{\mu, k, \lambda} \\ \frac{d}{dt} a_{\mu, k, \lambda} &= (k + \mu\omega_f) a_{\mu, k, \lambda} \\ &+ \sum_{mM} \langle \mu, k, \lambda | \mathcal{H}_I(t) | m \rangle e^{-im\omega t} \langle m | M \rangle \tilde{a}_M. \end{aligned} \right. \quad (I,33)$$

Ainsi on se trouve ramené à un problème dans lequel les états excités ne sont pas couplés directement entre eux. On passe dans la représentation d'interaction correspondant à ce problème (cf. paragraphe 1).

$$\left\{ \begin{aligned} b_M &= e^{i(k_0 + M\varepsilon)t} \tilde{a}_M \\ b_{\mu, k, \lambda} &= e^{i(k + \mu\omega_f)t} a_{\mu, k, \lambda}. \end{aligned} \right. \quad (I,34)$$

L'opérateur $\mathcal{H}_I^T(t)$ d'éléments de matrice

$$\begin{aligned} &\langle \mu, k, \lambda | \mathcal{H}_I^T(t) | M \rangle \\ &= \sum_m \langle \mu, k, \lambda | \mathcal{H}_I(t) | m \rangle e^{-im\omega t} \langle m | M \rangle \quad (I,35) \end{aligned}$$

joue maintenant le rôle de $\mathcal{H}_I(t)$ dans le calcul précédent.

On aura à calculer des intégrales du type (I,17) ; ε et ω étant, comme ω_0 , négligeables devant k_0 , on trouve :

$$\begin{aligned} &\int_0^t \sum_{\mu, k, \lambda} \langle M | \mathcal{H}_I^T(t') | \mu, k, \lambda \rangle \\ &\langle \mu, k, \lambda | \mathcal{H}_I^T(t') | M' \rangle b_{M'}(t') dt' \\ &= \sum_{mm'} \langle M | m \rangle e^{i(m-m')\omega t} \\ &\langle m' | M' \rangle \delta_{mm'} \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) b_{M'}(t) \\ &= \delta_{MM'} \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) b_M(t). \end{aligned} \quad (I,36)$$

D'où la solution :

$$\begin{aligned} \tilde{a}_M &= e^{-i(\tilde{k}_0 + M\varepsilon - i\frac{\Gamma}{2})t} \tilde{a}_M(0) \\ &= e^{-i(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2})t} \sum_m \langle M | m \rangle e^{-iM\varepsilon t} \tilde{a}_{m'}(0) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \tilde{a}_m(t) &= e^{-i(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2})t} \sum_{Mm'} \langle m | M \rangle e^{-iM\varepsilon t} \langle M | m' \rangle \tilde{a}_{m'}(0) \\ &= e^{-i(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2})t} \sum_{m'} \langle m | e^{-i\mathcal{H}_I t} | m' \rangle \tilde{a}_{m'}(0). \end{aligned}$$

Ainsi les $\tilde{a}_m(t)$ sont les éléments d'un vecteur A à $2F + 1$ éléments, dont l'évolution dans le temps satisfait à

$$\frac{d}{dt} A = \left(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2} + \mathcal{H}_I \right) A. \quad (I,37)$$

Tout se passe donc pour l'évolution dans le temps

des $\tilde{a}_m$ comme si $\mathcal{H}_I(t)$ n'existait pas mais k_0 étant remplacé par $\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2}$, dont le terme imaginaire provoque une décroissance exponentielle des probabilités $|\tilde{a}_m(t)|^2 = |a_m(t)|^2$. Les valeurs de $|\langle m | e^{-i\mathcal{H}_I t} | m' \rangle|^2$

ne sont autres que les $P(F, m', m; t)$ définis par Brossel [2].

Par suite, la probabilité de trouver un atome, dans l'état m' à l'instant t , sachant qu'il était dans l'état m à l'instant 0, est $e^{-\Gamma t} P(F, m, m'; t)$; ceci justifie le résultat obtenu par Brossel pour la détermination des populations des niveaux lorsque l'on a affaire à une assemblée d'atomes suffisamment éloignés les uns des autres pour que les effets de la diffusion multiple soient négligeables.

3. Cas d'un système de 2 atomes. — A) NOTATIONS. — Les 2 atomes de vitesse v_1 et v_2 sont situés aux distances R_1 et R_2 de l'origine à l'instant $t = 0$. Les états du système seront désignés par :

$$\begin{aligned} |1\mu_1, 2m_2\rangle &\left\{ \begin{array}{l} \text{— Atome 1 dans le sous-niveau} \\ \text{Zeeman } \mu_1 \text{ de l'état fonda-} \\ \text{mental.} \\ \text{— Atome 2 dans le sous-niveau} \\ \text{Zeeman } m_2 \text{ de l'état excité.} \end{array} \right. \\ |1m_1, 2\mu_2\rangle &\left\{ \begin{array}{l} \text{— Atome 1 dans le sous-niveau} \\ \text{Zeeman } m_1 \text{ de l'état excité.} \\ \text{— Atome 2 dans le sous-niveau} \\ \text{Zeeman } \mu_2 \text{ de l'état fonda-} \\ \text{mental.} \end{array} \right. \\ |1\mu_1, 2\mu_2, k, \lambda\rangle &\left\{ \begin{array}{l} \text{— Atomes 1 et 2 dans les sous-} \\ \text{niveaux Zeeman } \mu_1 \text{ et } \mu_2 \text{ de} \\ \text{l'état fondamental.} \\ \text{— Présence d'un photon de vec-} \\ \text{teur d'onde } k \text{ caractérisé par} \\ \text{la polarisation } \lambda. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Les énergies de ces 3 types d'états sont respectivement $\mu_1 \omega_f + k_0 + m_2 \omega_0$, $k_0 + m_1 \omega_0 + \mu_2 \omega_f$, $\mu_1 \omega_f + \mu_2 \omega_f + k$.

B) CALCUL DES INTÉGRALES (I,11). — Nous supposons toujours pour les évaluer que les $b(t)$ sont des combinaisons linéaires d'exponentielles e^{pt} , où $|\rho| \ll k_0$, en vérifiant *a posteriori* l'exactitude de cette hypothèse.

Les intégrales étudiées sont de deux types. Pour le 1^{er} type, les deux états excités qui interviennent correspondent à l'excitation du même atome. Elles valent évidemment :

$$\begin{aligned} &\int_0^t \langle 1\mu_1, 2m_2 | \mathcal{H}_I^T(t') \mathcal{H}_I^T(t') | 1\mu'_1, 2m'_2 \rangle b_{1\mu'_1, 2m'_2}(t') dt' \\ &= \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) \delta_{\mu_1\mu'_1} \delta_{m_2m'_2} b_{1\mu_1, 2m_2}(t) \\ &\int_0^t \langle 1m_1, 2\mu_2 | \mathcal{H}_I^T(t') \mathcal{H}_I^T(t') | 1m'_1, 2\mu'_2 \rangle b_{1m'_1, 2\mu'_2}(t') dt' \\ &= \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) \delta_{m_1m'_1} \delta_{\mu_2\mu'_2} b_{1m_1, 2\mu_2}(t). \end{aligned} \quad (I,38)$$

La 2^e catégorie d'intégrales comporte celles du type

$$\begin{aligned} \int_0^t < 1\mu_1, 2m_2 | \mathcal{H}'_I(t) \mathcal{H}'_I(t') | 1m_1, 2\mu_2 > e^{\rho t'} dt' \\ = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \int_0^t dt' |A_{\mathbf{k}}|^2 e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 + \mathbf{v}_2 t - \mathbf{v}_1 t']} \\ < m_2 | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_1 | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m_1 > \\ e^{i[(m_2 - m_1)\omega_0 + (\mu_1 - \mu_2)\omega_f]t} e^{i[\mathbf{k}_0 + m_1\omega_0 - \mathbf{k} - \mu_1\omega_f](t-t')} e^{\rho t'} dt'. \end{aligned}$$

Nous commencerons par effectuer l'intégration sur les angles polaires de $\mathbf{k}$ et la sommation sur λ , en posant

$$\begin{cases} \Delta \mathbf{R} = (\mathbf{R}_2 + \mathbf{v}_2 t) - (\mathbf{R}_1 + \mathbf{v}_1 t') \\ \sum_{\lambda} < m_2 | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_1 | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m_1 > \\ = f(\theta, \varphi) = g(\theta', \varphi'; \Theta, \Phi) \end{cases}$$

θ' et φ' sont les angles polaires de $\mathbf{k}$ dans un système d'axes $Ox'y'z'$ dont l'axe Oz' est porté par $\Delta \mathbf{R}$ (d'angles polaires Θ et Φ dans l'ancien système $Oxyz$). On trouve

$$\begin{aligned} \int \sin \theta' d\theta' d\varphi' e^{i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R} \cos \theta'} g(\theta', \varphi'; \Theta, \Phi) \\ = \frac{1}{ik \Delta R} \int d\varphi' [e^{i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R}} g(\theta' = 0, \varphi'; \Theta, \Phi) \\ - e^{-i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R}} g(\theta' = \pi, \varphi'; \Theta, \Phi)] + \text{termes en } \frac{1}{(k \Delta R)^2}. \end{aligned}$$

Nous ne garderons que le 1^{er} terme, moyennant l'hypothèse que $k_0 \Delta R \ll 1$ (I,39), c'est-à-dire que la distance des atomes est supposée grande devant la longueur d'onde du rayonnement optique (notons en effet que les seules valeurs de k importantes sont voisines de k_0). Il est clair d'autre part que $g(\theta' = 0 \text{ ou } \pi, \varphi'; \Theta, \Phi)$ ne doit plus dépendre de φ' et se réduit à $f(\Theta, \Phi)$ ou $f(\pi - \Theta, \pi + \Phi)$; ces deux valeurs sont d'ailleurs égales, car $f(\theta, \varphi)$ ne dépend que de la direction de $\mathbf{k}$ et non de son sens. L'intégrale cherchée vaut donc avec ces approximations :

$$\begin{aligned} - 2\pi i e^{i[(m_2 - m_1)\omega_0 + (\mu_1 - \mu_2)\omega_f - i\rho]t} \\ \int_0^\infty \rho(k) dk |A_{\mathbf{k}}|^2 \int_0^t dt' f(\Theta, \Phi) \times \\ \frac{e^{i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R}} - e^{-i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R}}}{k \Delta R} e^{i[\mathbf{k}_0 + m_1\omega_0 - \mathbf{k} - \mu_1\omega_f + i\rho](t-t')}. \end{aligned}$$

$\frac{\rho(k) |A_{\mathbf{k}}|^2}{k \Delta R}$ est une fonction de k beaucoup plus lentement variable que les exponentielles, contenant k . Pour une variable u quelconque, lorsque $k'u \gg 1$, nous écrivons

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \rho(k) |A_{\mathbf{k}}|^2 e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}} \frac{e^{i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R}} - e^{-i\mathbf{k} \Delta \mathbf{R}}}{k \Delta R} dk \\ \sim \frac{\rho(k') |A_{\mathbf{k}'}|^2}{k' \Delta R} \left\{ e^{i\mathbf{k}' \Delta \mathbf{R}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{u} - \Delta \mathbf{R})} dk - e^{-i\mathbf{k}' \Delta \mathbf{R}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{u} + \Delta \mathbf{R})} dk \right\} \\ \sim \frac{2\pi \rho(k') |A_{\mathbf{k}'}|^2}{k' \Delta R} \left\{ e^{i\mathbf{k}' \Delta \mathbf{R}} \delta(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{R}) - e^{-i\mathbf{k}' \Delta \mathbf{R}} \delta(\mathbf{u} + \Delta \mathbf{R}) \right\}. \end{aligned}$$

L'intégrale sur t qui reste à effectuer comporte donc deux fonctions $\delta(t - t' \pm \Delta R)$. Nous supposons les atomes assez proches pour que, aux valeurs de t intéressantes ($t \sim 1/\Gamma$), $\Delta R \ll t$ (I,40) (c'est-à-dire que le temps de parcours de la lumière, de vitesse $c = 1$, d'un atome à l'autre est petit devant $\tau = 1/\Gamma$).

Posons $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$, $\mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$

$$a_{12} = k_0 \frac{\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{R}_{12}}{R_{12}} \quad (\text{I,41})$$

(produit par k_0 de la projection de $\mathbf{v}_{12}$ sur $\mathbf{R}_{12}$).

Nous supposons aussi que

$$|\mathbf{v}_{12} t| \ll |\mathbf{R}_{12}| \quad (\text{I,42})$$

c'est-à-dire que ΔR varie peu pendant le temps t . On peut alors négliger la variation de ΔR , Θ et Φ avec le temps sauf dans les termes du type $k_0 \Delta R$ des exponentielles ($k_0 \Delta R$ étant très supérieur à 1 d'après (I,39), la condition (I,40) n'implique pas que $|a_{12} t|$ soit très inférieur à 1). Tenant compte de (I,23), il vient finalement :

$$\begin{aligned} - \frac{3}{4} \frac{i\Gamma e^{i[(\mathbf{k}_0 + m_1\omega_0 - \mu_1\omega_f) \cdot \mathbf{R}_{12}]} }{(k_0 + m_1\omega_0 - \mu_1\omega_f + i\rho) R_{12}} \\ \left[\sum_{\lambda} < m_2 | \mathbf{u}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_1 | \mathbf{u}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m_1 > \right] \\ \times e^{i[(m_2 - m_1)\omega_0 + (\mu_1 - \mu_2)\omega_f]t} e^{\rho(t - R_{12})} e^{ia_{12}} \end{aligned}$$

formule dans laquelle $\mathbf{u}_\lambda$ est la position que prend $\mathbf{e}_\lambda$ lorsque $\mathbf{k}$ a la direction et le sens de $\mathbf{R}_{12}$, et dans laquelle on a utilisé le développement :

$$\Delta R = R_{12} + \frac{a_{12} t}{k_0} + \dots$$

Supposant enfin $\omega_0 R_{12}$, $\omega_f R_{12}$, $|\rho R_{12}| \ll 1$ (distance entre atomes très petite devant les longueurs d'onde associées aux effets Zeeman et à la variation dans le temps des amplitudes b), on obtient :

$$\begin{aligned} \int_0^t < 1\mu_1, 2m_2 | \mathcal{H}'_I(t) \mathcal{H}'_I(t') | 1m_1, 2\mu_2 > b_{1\mu_1, 2\mu_2}(t') dt' \\ = - \Gamma(1\mu_1, 2m_2, 1m_1, 2\mu_2; t) e^{ia_{12} t} b_{1\mu_1, 2\mu_2}(t) \quad (\text{I,43}) \end{aligned}$$

en posant

$$\begin{aligned} \Gamma(1\mu_1, 2m_2, 1m_1, 2\mu_2, t) \\ = \frac{3}{4} i \Gamma \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_{12}}}{k_0 R_{12}} e^{i[(m_2 - m_1)\omega_0 + (\mu_1 - \mu_2)\omega_f]t} \\ \times \sum_{\lambda} < m_2 | \mathbf{u}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_1 | \mathbf{u}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m_1 >. \quad (\text{I,44}) \end{aligned}$$

Il en résulte que les équations d'évolution des coefficients b sont couplées entre elles; ainsi, d'après (I,11) et (I,43)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} b_{1\mu_1, 2m_2} = - \left(\frac{\Gamma}{2} + i \Delta E \right) b_{1\mu_1, 2m_2} \\ + \sum_{m_1 \mu_1} \Gamma(1\mu_1, 2m_2, 1m_1, 2\mu_2; t) e^{ia_{12} t} b_{1m_1, 2\mu_2}. \quad (\text{I,45}) \end{aligned}$$

Le terme de couplage décroît avec R_{12} comme $\frac{1}{k_0 R_{12}}$, ce qui conduit à une probabilité de passage du photon d'un atome à un autre en $\frac{1}{(k_0 R_{12})^2}$; ceci était prévisible : l'énergie émise par un atome se répartit sur une sphère et l'autre atome a une section efficace pour son photon de résonance dont le diamètre est de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement $\Lambda = 2\pi/k_0$. Le facteur Γ a d'ailleurs une dépendance angulaire, qui est celle que l'on peut déduire de l'image classique représentant les atomes comme des oscillateurs : il varie comme le produit scalaire des projections de $\langle m_2 | \mathbf{D} | \mu_2 \rangle$ et $\langle \mu_1 | \mathbf{D} | m_1 \rangle$ sur un plan perpendiculaire à R_{12} . Le facteur exponentiel $e^{i(m_2 - m_1)\omega_0 + (\mu_1 - \mu_2)\omega} t$ correspond à la différence d'énergie entre les états $|1\mu_1, 2m_2\rangle$ et $|1m_1, 2\mu_2\rangle$ et le facteur $e^{i\omega_1 t}$ traduit le décalage en fréquence dû à l'effet Doppler des photons de résonance émis par l'atome 1 et absorbés par l'atome 2. Le facteur $e^{ik_0 R_{12}}$ contenu dans

$$\Gamma(1\mu_1, 2m_2; 1m_1, 2\mu_2; t)$$

correspond enfin au déphasage de l'onde lumineuse sur le trajet R_{12} . L'effet de retard dans la propagation de l'onde est encore contenu dans le facteur $e^{i(\omega - \omega_0)R_{12}/c}$ (formule (I,42)), mais il a été ensuite négligé d'après l'hypothèse $|\rho R_{12}| \ll 1$.

Notons enfin qu'une résolution de (I,45) par un développement en puissance de $\frac{1}{k_0 R_{12}}$, c'est-à-dire en considérant le couplage comme une perturbation, conduira bien à une solution en somme d'exponentielles $e^{\rho t}$ satisfaisant à la condition $|\rho| \ll k_0$.

C) CAS OU IL EXISTE UN CHAMP DE RADIOFRÉQUENCE. — On effectue alors des changements de variables du type (I,32) qui sont les mêmes pour les 2 types d'états $|1\mu_1, 2m_2\rangle$ et $|1m_1, 2\mu_2\rangle$, puisque la radiofréquence agit de façon identique sur l'état excité de chaque atome en donnant les

mêmes éléments de matrice. On obtient ainsi les équations

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a'_{1\mu_1, 2m_2} = & \left[\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2} + m_2(\omega_0 - \omega) \right] a'_{1\mu_1, 2m_2} \\ & + \sum_{m'_2 = m_2 \pm 1} K_{m_2 m'_2} a'_{1\mu_1, 2m'_2} \\ & + i \sum \Gamma(1\mu_1, 2m_2; 1m_1, 2\mu_2, t) \\ & e^{i\omega_1 t} e^{i(m_2 - m_1)(\omega - \omega_0)t} a'_{1m_1, 2\mu_2}. \end{aligned} \quad (I,46)$$

On a posé

$$a'_{1\mu_1, 2m_2} = e^{i(m_2\omega + \mu_1\omega_0)t} a_{1\mu_1, 2m_2}.$$

Ainsi le champ de radiofréquence ne modifie pas la nature du couplage entre les états excités des 2 atomes. On peut alors, pour une valeur déterminée de μ_1 (ou μ_2) former avec les $2F + 1$ coefficients $a'_{1\mu_1, 2m_2}$ (ou $a'_{1m_1, 2\mu_2}$) un vecteur à $2F + 1$ composantes, désigné par $A(1\mu_1, 2)$ (ou $A(1, 2\mu_2)$). Les coefficients

$$\Gamma(1\mu_1, 2m_2; 1m_1, 2\mu_2; t) e^{i(m_2 - m_1)(\omega - \omega_0)t}$$

forment une matrice de rang $2F + 1$ pour μ_1 et μ_2 fixés, $C(1\mu_1, 2\mu_2; t)$ et les équations d'évolution des vecteurs A sont du type :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(1\mu_1, 2) = & \left(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2} + \mathcal{H} \right) A(1\mu_1, 2) \\ & + i \sum_{\mu_2} C(1\mu_1, 2\mu_2, t) e^{i\omega_1 t} A(1, 2\mu_2) \end{aligned} \quad (I,47)$$

où $\mathcal{H}$ est la matrice de rang $2F + 1$:

$$\mathcal{H} = (\omega_0 - \omega) F_z + \gamma H_1 F_x.$$

D'après la formule (I,44) on peut écrire C sous la forme :

$$\begin{aligned} C(1\mu_1, 2\mu_2, t) = & \frac{3}{4} i \Gamma \frac{e^{ik_0 R_{12}}}{k_0 R_{12}} \\ & \sum_{\lambda} e^{iF_z \omega t} (\mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D}) e^{-iI_z \omega t} |\mu_2\rangle \langle \mu_1| e^{iI_z \omega t} (\mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D}) e^{-iF_z \omega t}. \end{aligned} \quad (I,48)$$

Notons que l'équation (I,47) est valable en l'absence de champ de radiofréquence (il suffit de faire $\omega = 0$ et $\gamma H_1 = 0$).

Manuscrit reçu le 20 février 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BROSSEL (J.) et KASTLER (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1213.
- [2] BITTER (F.) et BROSSEL (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 308. BROSSEL (J.), *Thèse*, Paris, 1952 ; *Ann. Physique*, 1952, **7**, 622.
- [3] BLAMONT (J. E.), *Thèse*, Paris, 1957 ; *Ann. Physique*, 1957, **2**, 551.
- [4] GUIOCHON (M. A.), BLAMONT (J. E.) et BROSSEL (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1859 ; *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99.
- [5] ROLLET (N.), *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1955. ROLLET (N.), BROSSEL (J.) et KASTLER (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 240. GUIOCHON (M. A.), *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1956. BOUTRON (F.), *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1957. BARRAT (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785. BOUTRON (F.), BARRAT (J. P.) et BROSSEL (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 2250. BARRAT (J. P.) et BROSSEL (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2744. BARRAT (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 858.
- [6] BARRAT (J. P.), *Thèse*, Paris, 1959, n° de microfilm C. N. R. S. 38 808.
- [7] WEISSKOPF (V.), *Ann. Physik*, 1931, **9**, 23. BREIT (G.), *Rev. Mod. Physics*, 1933, **5**, 91.
- [8] DYSON (F. J.), "Advanced Quantum Mechanics", Cours professé à l'Université Cornell.
- [9] HEITLER (W.), "The Quantum Theory of Radiation", 3^e édition.
- [10] Voir CONDON (E. U.) et SHORTLEY (G. H.), "The Theory of Atomic Spectra".
- [11] RAMSEY (N. F.), "Molecular Beams", p. 146.