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

II. ÉTUDE THÉORIQUE.

(2^e partie)

Par J. P. BARRAT,

Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Résumé. — On applique au cas des $\mathcal{N}$ atomes d'une vapeur les résultats obtenus dans une publication précédente sur le problème de la diffusion multiple de la lumière de résonance optique. On résout les équations d'évolution des amplitudes de probabilité des états excités par approximations successives par rapport aux termes de couplage représentant la diffusion multiple. Des approximations d'ordre géométrique permettent de sommer les séries obtenues et d'exprimer les résultats en fonction d'un seul paramètre x ; x représente la probabilité pour qu'un photon émis par un des $\mathcal{N}$ atomes soit réabsorbé par un autre avant de sortir de la cellule à résonance. La durée de vie apparente du niveau excité (« durée de cohérence »), le taux de polarisation de la lumière de résonance, le temps d'emprisonnement du rayonnement sont exprimés en fonction de x pour les différents sous-niveaux hyperfins des isotopes du mercure. On discute enfin les diverses approximations faites dans le calcul.

Abstract. — The results obtained in a preceding paper on the problem of multiple scattering of resonance radiation are applied to the case of $\mathcal{N}$ atoms in a vapor. The equations governing the time variation of the probability amplitudes of the excited states are solved by successive approximations with respect to the coupling terms representing multiple scattering. By using geometrical approximations, the series obtained are summed up and the results are expressed as functions of a single parameter x ; x represents the probability for a photon emitted by one of the $\mathcal{N}$ atoms being absorbed by another before escaping from the resonance cell. The apparent life-time (« coherence time ») of the excited level, the degree of polarization of the resonance light, the imprisonment time of the radiation are expressed as functions of x , for the different hyperfine levels of the mercury isotopes. Various approximations made in the calculation are also discussed.

Dans une publication antérieure [1], nous avons exposé la méthode utilisée pour traiter le problème de la résonance optique, dans le cas d'un atome isolé, puis de 2 atomes. Nous généralisons ici au cas des $\mathcal{N}$ atomes d'une vapeur. Les notations et hypothèses sont les mêmes que dans la référence 1, à laquelle le lecteur est prié de se rapporter.

1. Cas général d'un système de $\mathcal{N}$ atomes. —

A) NOTATIONS ET ÉQUATIONS DU PROBLÈME. — Les atomes seront numérotés 1, 2 ... $\mathcal{N}$, et leurs positions à l'instant 0 seront les points $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_{\mathcal{N}}$; leurs vitesses seront $\mathbf{V}_1, \dots, \mathbf{V}_{\mathcal{N}}$. On définira de même qu'en I,3, c, les vecteurs à $2F+1$ éléments, $A[1\mu_1, \dots; ne; \dots, \mathcal{N}, \mu_{\mathcal{N}}; t]$ dont les composantes sur les vecteurs de base $|m_n\rangle$ de l'espace à $2F+1$ dimensions utilisé sont $a'[1, \mu_1; \dots; n, m_n; \dots, \mathcal{N}, \mu_{\mathcal{N}}; t]$, amplitudes de probabilité (au facteur $e^{i(m_n\omega + \mu_1\omega_f + \dots + \mu_{\mathcal{N}}\omega_f)t}$ près) pour que tous les atomes soient dans les sous-niveaux $\mu_1 \dots \mu_{\mathcal{N}}$, de l'état fondamental, sauf le n ième, qui est dans le sous-niveau m_n de l'état excité. Les équations d'évolution de ces vecteurs

sont obtenues comme dans le problème à 2 atomes :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A[1\mu_1, \dots, ne, \dots, \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}; t] \\ = \left[k_0 - i\frac{\Gamma}{2} + \mathcal{H} \right] A[1\mu_1, \dots, ne, \dots, \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}; t] \\ + i \sum_{n' \neq n} C(n', \mu_{n'}; n, \mu_n; t) \\ e^{ian'n'A} A[1\mu_1 \dots, n\mu_n \dots n'e \dots \mathcal{N}\mu_{\mathcal{N}}; t] \quad (\text{II}, 1) \end{aligned}$$

les C étant définis comme dans l'équation (I,48) ⁽¹⁾.

B) MÉTHODE DE RÉOLUTION DES ÉQUATIONS (II,1). — Il est naturellement impossible de résoudre sans approximations le système des équations (II,1). Pour obtenir une solution approchée, nous utiliserons le fait que l'ordre de grandeur des coefficients des matrices C est $\Gamma/k_0 R$, où R désigne la distance entre 2 atomes arbitraires, alors que les coefficients de la matrice $\mathcal{H}$ sont de l'ordre de Γ dans les cas intéressants. Or $k_0 R$ a été supposé

(1) Les équations de la référence 1 sont précédées de I, de celles de cette publication de II.

grand devant 1 (I,39). Le couplage entre les divers vecteurs A apparaît donc comme une perturbation. Nous ferons un développement en série par rapport à ces termes, en résolvant les équations (II,1) par approximations successives et en prenant comme état initial, celui dans lequel tous les vecteurs A sont nuls, sauf l'un d'eux, $A(1, \mu_1, \dots, n_0 e \dots; 0)$ (c'est-à-dire qu'on suppose l'atome n_0 excité à l'instant initial). Chaque vecteur A est une somme de contributions $A^{(p)}$ de même argument, correspondant à l'ordre p dans la méthode d'approximations successives :

$$\begin{aligned} A^{(p)}[1\mu_1 \dots, n_0 \mu_{n_0} \dots, n_1 \mu_{n_1}, \dots; n_{p-1} \mu_{n_{p-1}}, n_p e \dots; t] \\ = \sum_{n_1 \dots n_{p-1}} e^{-i(\tilde{k}_0 - i\frac{\Gamma}{2} + \mathcal{E})t} \\ \times \int_0^t dt_p \int_0^{t_p} dt_{p-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{i\mathcal{E}t_p} e^{i a_{n_{p-1}} n_p t_p} \\ C(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}; n_p, \mu'_{n_p}; t_p) e^{-i\mathcal{E}t_p} \\ e^{i\mathcal{E}t_{p-1}} e^{i a_{n_{p-2}} n_{p-1} t_{p-1}} \\ C(n_{p-2}, \mu_{n_{p-2}}; n_{p-1}, \mu'_{n_{p-1}}; t_{p-1}) e^{-i\mathcal{E}t_{p-1}} \\ \times e^{i\mathcal{E}t_1} e^{i a_{n_0} n_1 t_1} C(n_0, \mu_{n_0}; n_1, \mu'_{n_1}; t_1) e^{-i\mathcal{E}t_1} \\ A(1, \mu_1, \dots; n_0 e \dots; n_1, \mu'_{n_1}, \dots, n_p, \mu'_{n_p}; \dots; 0). \end{aligned} \quad (\text{II},2)$$

L'interprétation physique d'un tel terme est claire : l'état $|1\mu_1, \dots, n_0, \mu_{n_0}, \dots, \mu_{n_1} \dots, n_{p-1} \mu_{n_{p-1}} \dots, n_p e \dots\rangle$ est obtenu à partir de l'état initial $|1\mu_1 \dots, n_0 e \dots, n_1 \mu'_{n_1} \dots, n_{p-1} \mu'_{n_{p-1}} \dots, n_p \mu'_{n_p}, \dots\rangle$ par l'intermédiaire de p passages d'un photon d'un atome à un autre, constituant ce que nous appellerons un *chemin*. Ce chemin conduit le photon successivement de l'atome n_0 à l'atome n_1 , de l'atome n_1 à l'atome $n_2 \dots$ de l'atome n_{p-1} à l'atome n_p ; après diffusion du photon, ces atomes sont passés des sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental $\mu'_{n_1}, \mu'_{n_2}, \dots, \mu'_{n_{p-1}}$ aux sous-niveaux $\mu_{n_1}, \mu_{n_2}, \dots, \mu_{n_{p-1}}$ respectivement. La valeur de $A^{(p)}$ s'obtient en sommant sur tous les chemins possibles. Nous aurons pratiquement besoin des grandeurs

$$\sum_n \sum_{\mu_1 \dots \mu_{n-1}} a_{1, \mu_1 \dots, n-1, \mu_{n-1}; n, m; \dots} \mathcal{E} \mu \mathcal{E} (t) \\ \mu_{n+1} \dots \mu_{\mathcal{E}} a_{1, \mu_1 \dots, n-1, \mu_{n-1}; n, m'; \dots}^* \mathcal{E} \mu' \mathcal{E} (t)$$

qui sont les éléments (m, m') de la matrice densité $\rho(t)$ représentant l'état d'excitation de l'ensemble du système, définie par

$$\rho(t)_{\mu}^{\mu'} = \sum_n \sum_{\mu_1 \dots \mu_{n-1}} |A(1\mu_1 \dots, n e, \mu' \dots; t)\rangle \\ \langle A^*(1\mu_1, \dots, n e, \dots; t)|. \quad (\text{II},3)$$

En principe la valeur de A doit être obtenue en sommant tous les $A^{(p)}$ de même argument. Chaque $A^{(p)}$ est lui-même la somme d'un grand nombre de termes, correspondant à tous les che-

mins possibles d'ordre p qui font passer le système d'un même état initial à un même état final. Si l'on effectue ce développement, l'expression (II,3) est la somme de termes de 2 sortes : les uns, qui seront dits « carrés », sont des produits de 2 facteurs complexes conjugués l'un de l'autre correspondant au même chemin, les autres, qui seront dits « rectangles » correspondent à l'interférence entre les contributions de 2 chemins différents. Or chaque terme de (II,2) contient un facteur de phase dû aux exponentielles $e^{ik_0 R_{nm}}$ qui figurent dans les matrices C définies par (I,48); ces facteurs de phase disparaissent dans les termes « carrés », mais subsistent en général dans les termes « rectangles » lorsque le chemin suivi par le photon n'a pas la particularité que nous envisagerons plus loin. L'hypothèse selon laquelle $k_0 R_{nm} \gg 1$ implique une variation très rapide et aléatoire de ces facteurs d'un terme d'interférence à un autre, puisque les atomes sont disposés au hasard. Nous admettrons qu'il en résulte l'annulation en moyenne des effets d'interférence entre les contributions de différents chemins. Nous ne calculerons donc que les termes « carrés » et nous sommerons ensuite sur tous les chemins possibles et sur tous les ordres possibles.

Toutefois, il existe des termes d'interférence non négligeables entre la contribution d'ordre p d'un chemin C et la contribution d'ordre $p+q$ d'un chemin C' , si ces 2 chemins ont la particularité suivante : le chemin C' comporte tous les atomes du chemin C et dans le même ordre, mais il existe en outre q atomes dans le chemin C' qui sont placés entre 2 atomes A et B du chemin C et par lesquels le photon est diffusé sans modifier leurs sous-niveaux Zeeman dans l'état fondamental. De plus, il faut que ces q atomes soient suffisamment près

FIG. 6.

de la droite AB et situés dans leur ordre de succession 1, 2 ... q près de cette droite, de sorte que les facteurs de phase $e^{ik_0 R_{AB}}$ et $e^{ik_0 (R_{A1} + R_{12} + \dots + R_{qB})}$ ne diffèrent pratiquement pas (cf. fig. II,1). Il faut pour cela que

$$|R_{A1} + R_{12} + \dots + R_{qB} - R_{AB}| \ll 2\pi/k_0 = \Lambda \quad (\text{II},4)$$

longueur d'onde du rayonnement optique de résonance. Inversement, à chaque chemin C dans lequel

on ne peut pas trouver 3 atomes consécutifs alignés, on peut faire correspondre une infinité de chemins analogues à C' ; la différence entre ce chemin C et les chemins C' consiste en q atomes placés entre les atomes 0 et A du chemin C , q' entre les atomes A et B , etc... Il est clair qu'on pourra rendre compte de l'effet d'interférence en sommant les amplitudes A correspondant à tous les chemins C' associés à un chemin C déterminé; ce calcul fait l'objet du paragraphe C suivant. Ensuite, nous sommerons tous les termes « carrés » de l'expression (II,3) dus à tous les chemins C possibles, en tenant compte dans ce dernier calcul de l'effet des chemins C' associés aux chemins C . L'approximation consistant à tenir compte des interférences des termes correspondant aux chemins C' et non de celles dues aux termes correspondant aux chemins C n'est autre que l'approximation dite « de la phase stationnaire » utilisée par L. I. Schiff [2] pour améliorer l'approximation de Born dans les problèmes de diffusion aux hautes énergies; nous aurons à utiliser l'un de ses résultats.

A ce point du calcul, il importe de noter ce qui maintient dans notre formalisme la *cohérence* nécessaire pour expliquer l'affinement des raies de résonance magnétique. Il ne s'agit pas de la cohérence entre les contributions des divers chemins C , puisqu'en général on néglige l'effet de leur interférence. Mais il s'agit de la cohérence entre les coefficients a qui sont les composantes des vecteurs A . Lors du calcul de la contribution (II,3) d'un chemin C , nous ne raisonnons à aucun moment en termes de *populations* de niveaux ou d'*intensités* lumineuses; tout le calcul est mené au moyen des *amplitudes de probabilité* a' , liées entre elles par la matrice $\mathcal{H}$ lorsqu'elles correspondent à l'excitation d'un même atome (d'où les transitions induites par la radiofréquence) et par les matrices C lorsqu'elles correspondent à l'excitation d'atomes différents (passage de l'excitation d'un atome à un autre par l'intermédiaire du champ de rayonnement, c'est-à-dire par diffusion multiple). C'est en cela que le calcul exposé ici diffère d'une interprétation simpliste ne tenant pas compte de la cohérence [3], et c'est grâce à ces effets de cohérence qu'il permet de comprendre les phénomènes observés expérimentalement.

C) CALCUL DE L'EFFET DES CHEMINS C' . — Si les chemins C' ne diffèrent d'un chemin C que par q atomes placés entre 2 atomes A et B , le calcul de l'expression (II,2) jusqu'à l'atome A sera le même et donnera la contribution $\Phi_{OA}(t)$ pour les 2 sortes de chemins. De A à B , le calcul sur le chemin C donne :

$$C = \int_0^t e^{i\mathcal{H}t'} e^{ia_{AB}t'} C(A, \mu_A; B, \mu'_B; t') e^{-i\mathcal{H}t'} \Phi_{OA}(t') dt' \quad (II,5)$$

et sur les chemins C' :

$$C' = \sum_{1 \dots q} \int_0^t dt_{q+1} \int_0^{t_{q+1}} dt_q \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{i\mathcal{H}t_{q+1}} e^{ia_{qB}t_{q+1}} C(q, \mu; B, \mu'_B; t_{q+1}) e^{-i\mathcal{H}t_{q+1}} \times e^{i\mathcal{H}t_q} e^{ia_{q-1}t_q} C(q-1, \mu_{q-1}; q, \mu_q; t_q) e^{-i\mathcal{H}t_q} \dots \times e^{i\mathcal{H}t_1} e^{ia_{A1}t_1} C(A, \mu_A; 1, \mu_1; t_1) e^{-i\mathcal{H}t_1} \Phi_{OA}(t_1). \quad (II,6)$$

Nous poserons dans ce qui suit :

$$\mathcal{O}(1, \mu_1; 2, \mu_2; t) = \frac{4k_0 R_{12}}{3i\Gamma e^{ik_0 R_{12}}} C(1, \mu_1, 2, \mu_2; t). \quad (II,7)$$

L'équation (II,6) prend alors la forme

$$C' = \left(\frac{3i\Gamma}{4}\right)^{q+1} \sum_{1 \dots q} \frac{e^{ik_0(R_{A1} + \dots + R_{qB})}}{k_0^{q+1} R_{A1} \dots R_{qB}} \int_0^t dt_{q+1} \int_0^{t_{q+1}} dt_q \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{i\mathcal{H}t_{q+1}} e^{ia_{qB}t_{q+1}} \mathcal{O}(q, \mu_q; B, \mu'_B; t_{q+1}) e^{-i\mathcal{H}t_{q+1}} \dots \times e^{i\mathcal{H}t_1} e^{ia_{A1}t_1} \mathcal{O}(A, \mu_A; 1, \mu_1; t_1) e^{-i\mathcal{H}t_1} \Phi_{OA}(t_1). \quad (II,8)$$

On sait *a priori* d'après le raisonnement fait en B) que les seuls atomes 1, 2 ... q qui peuvent apporter une contribution importante sont presque alignés sur le segment AB , dans l'ordre 1, 2 ... q . Nous pourrions donc effectuer la sommation sur tous les chemins C' possibles comme si les atomes étaient ainsi effectivement alignés, sauf en ce qui concerne le facteur

$$\frac{e^{ik_0(R_{A1} + \dots + R_{qB})}}{k_0^{q+1} R_{A1} \dots R_{qB}}.$$

Ce dernier facteur sera ensuite intégré comme si les atomes étaient répartis uniformément dans l'espace avec une densité N par unité de volume (méthode analogue à la méthode du col).

Nous remplacerons les diverses sommations par des intégrations, étant donné la forte densité d'atomes dans le volume envisagé ($N \sim 10^{10}$ à 10^{14} atomes par cm^3). Nous admettrons, pour simplifier, que tous les atomes sont animés de la même vitesse v que nous prendrons égale à la vitesse quadratique moyenne. On montre en appendice n° 1 que la sommation sur toutes les orientations possibles des vitesses revient à effectuer l'intégration

$$\frac{1}{(2k_0 v)^q} \int \dots \int da_{A1} da_{12} \dots da_{q-1q}.$$

On tient compte en outre du fait que pour des atomes alignés

$$a_{qB} = a_{AB} - (a_{A1} + a_{12} + \dots + a_{q-1q}).$$

L'intégrale à évaluer donnant la moyenne de C' sur la vitesse des atomes 1, 2 ... q , est alors

$$\frac{1}{(2k_0 v)^q} \int \dots \int da_{A1} \dots da_{q-1q} e^{ia_{AB}t_{q+1}} e^{ia_{A1}(t_1 - t_{q+1})} e^{ia_{12}(t_2 - t_{q+1})} \dots e^{ia_{q-1q}(t_q - t_{q+1})} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{(k_0 v)^q} e^{ia_{AB}t_{q+1}} \frac{\sin \alpha(t_1 - t_{q+1})}{t_1 - t_{q+1}} \dots \frac{\sin \alpha(t_q - t_{q+1})}{t_q - t_{q+1}}.$$

L'intégrale qui reste à effectuer sur $t_1, t_2 \dots t_{q+1}$ est calculée au moyen du changement de variables :

$$\begin{cases} t_{q+1} - t_1 = u_1 \\ t_{q+1} - t_2 = u_2 \\ \dots\dots\dots \\ t_{q+1} - t_q = u_q. \end{cases}$$

Elle prend la forme, en représentant par G tout ce qui dépend de $t_1 \dots t_{q+1}$:

$$\begin{aligned} & \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \int_0^t dt_{q+1} \int_0^{t_{q+1}} du_1 \int_0^{u_1} du_2 \\ & \dots \int_0^{u_q} du_q \frac{1}{(k_0 v)^q} e^{i a_{AB} t_{q+1}} \frac{\sin \alpha u_1}{u_1} \dots \frac{\sin \alpha u_q}{u_q} \\ & \times G(t_{q+1} - u_1, t_{q+1} - u_2, \dots, t_{q+1} - u_q, t_{q+1}) \\ & = \left(\frac{\pi}{2k_0 v} \right)^q \int_0^t dt_{q+1} e^{i a_{AB} t_{q+1}} G(t_{q+1}, t_{q+1}, \dots, t_{q+1}). \end{aligned} \quad (II,9)$$

En utilisant ce résultat, on trouve :

$$\begin{aligned} C' &= \frac{3i\Gamma}{4} \left(\frac{3i\pi}{8k_0 v} \right)^q \sum_{1 \dots q} \frac{e^{ik_0(R_{A1} + \dots + R_{qB})}}{k_0^{q+1} R_{A1} \dots R_{qB}} \\ & \int_0^t dt' e^{i a_{AB} t'} e^{i \mathcal{D} t'} \times \mathcal{O}(q, \mu_q; B, \mu'_B; t') \\ & \quad \mathcal{O}(q-1, \mu_{q-1}; q, \mu_q; t') \\ & \dots \mathcal{O}(A, \mu_A; 1, \mu_1; t') e^{-i \mathcal{D} t'} \Phi_{0A}(t'). \end{aligned} \quad (II,10)$$

La sommation ne porte plus que sur les positions des atomes puisque la moyenne sur les vitesses a été effectuée. Si l'on admet une répartition uniforme des atomes entre les sous-niveaux de l'état fondamental, on doit également faire la moyenne sur $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_q$. En revenant aux définitions (I,48) et (II,7), on peut montrer (cf. appendice n° 2) que cette moyenne donne pour le produit des opérateurs $\mathcal{O}$ de l'expression (II,10) le résultat

$$\left[\frac{2F+1}{3(2I+1)} \right]^q \mathcal{O}(A, \mu_A; B, \mu'_B; t').$$

Enfin l'intégration sur les positions des atomes (cf. réf. 1, appendice n° 5 et réf. 2a), appendice B) conduit, en négligeant des termes d'ordre supérieur en $\frac{1}{k_0 R_{AB}}$ au facteur

$$\frac{1}{q!} \left(\frac{i 2\pi N R_{AB}}{k_0} \right)^q \frac{e^{ik_0 R_{AB}}}{k_0 R_{AB}}.$$

Ainsi, l'expression C' vaut :

$$\begin{aligned} C' &= \frac{1}{q!} \frac{3i\Gamma}{4} \left[-\frac{\pi^2}{2} \times \frac{2F+1}{2I+1} \times \frac{N\Gamma R_{AB}}{2k_0^3 v} \right]^q \frac{e^{ik_0 R_{AB}}}{k_0 R_{AB}} \\ & \times \int_0^t dt' e^{i a_{AB} t'} e^{i \mathcal{D} t'} \mathcal{O}(A, \mu_A; B, \mu'_B; t') e^{-i \mathcal{D} t'} \Phi_{0A}(t') \\ & = \frac{1}{q!} \left(-\frac{\pi^2}{2} \times \frac{2F+1}{2I+1} \times \frac{N\Gamma R_{AB}}{2k_0^3 v} \right)^q C \end{aligned} \quad (II,11)$$

C étant donné par (II,5). Si on ajoute toutes les contributions C' correspondant à tous les ordres q , on trouve enfin

$$\sum_q C' = e^{-KNR_{AB}} C \quad (II,12)$$

en posant

$$K = \frac{\pi^2}{4} \times \frac{2F+1}{2I+1} \times \frac{\Gamma}{k_0^3 v}. \quad (II,13)$$

L'interprétation physique de ce résultat est claire : le seul effet de l'ensemble des chemins C' est de modifier le résultats du calcul de la contribution du chemin C par le facteur $e^{-KNR_{AB}}$ qui traduit l'absorption du rayonnement par les atomes qui se trouvent entre les atomes A et B . Si l'on envisage non plus seulement les chemins C' particuliers précédents, mais tous les chemins C' possibles associés à un chemin C déterminé, il suffira pour en tenir compte de remplacer dans le calcul les matrices $C(1\mu_1; 2\mu_2; t)$ par les matrices

$$C'(1, \mu_1; 2, \mu_2; t) = e^{-KNR_{AB}} C(1, \mu_1; 2, \mu_2; t). \quad (II,14)$$

C'est ainsi que le calcul sera mené par la suite.

D) DÉTERMINATION DE LA MATRICE DENSITÉ $\rho(t)$.

Nous devons maintenant évaluer l'expression (II,3) au moyen du développement (II,2), en remplaçant les matrices C par les matrices C' définies par (II,14) et en ne calculant que les termes « carrés ». Nous effectuerons la sommation sur les p atomes du chemin C en intégrant d'abord sur les coefficients $a_{n_0 n_1}, a_{n_1 n_2} \dots$ avec le poids $\frac{1}{(2k_0 v)^p}$ (moyenne sur les vitesses relatives possibles, cf. appendice n° 1).

Les divers termes ont la forme

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2k_0 v)^p} \int \dots \int da_{n_{p-1} n_p} \dots da_{n_0 n_1} \int_0^t dt_p \int_0^{t_p} dt_{p-1} \\ & \dots \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^{t_1} dt'_p \dots \int_0^{t'_2} dt'_1 e^{i a_{n_{p-1} n_p} (t_p - t'_p)} \\ & \dots e^{i a_{n_0 n_1} (t_1 - t'_1)} \times H(t_1, t_2 \dots t_p; t'_1, t'_2 \dots t_p) \\ & \simeq \left(\frac{\pi}{k_0 v} \right)^p \int_0^t dt_p \int_0^{t_p} dt'_p \dots \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^{t'_2} dt'_1 \\ & \delta(t_p - t'_p) \dots \delta(t_1 - t'_1) H(t_1 \dots t_p; t'_1 \dots t'_p) \\ & = \left(\frac{\pi}{k_0 v} \right)^p \int_0^t dt_p \dots \int_0^{t_2} dt_1 H(t_1 \dots t_p; t_1 \dots t_p). \end{aligned}$$

En particulier, le terme « carré » représentant p diffusions successives, après moyenne sur les vitesses possibles, donne d'après (II,2) :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\pi}{k_0 v} \right)^p e^{-\Gamma t} \int_0^t dt_p \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{-i \mathcal{D} (t - t_p)} \\ & C'(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}; n_p, \mu'_{n_p}; t_p) \\ & \dots e^{-i \mathcal{D} t_1} |A(1, \mu_1; \dots n_0 e \dots; 0) > \\ & < A^*(1, \mu_1, \dots n_0 e \dots; 0) | e^{i \mathcal{D} t_1} \\ & \dots C'^*(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}; n_p, \mu'_{n_p}; t_p) e^{i \mathcal{D} (t - t_p)}. \end{aligned} \quad (II,15)$$

Il reste à faire la somme de ces résultats sur toutes les positions possibles des atomes, c'est-à-dire à intégrer (II,15) avec l'élément d'intégration

$$N^p \int \dots \int d\mathbf{R}_{n_{p-1}n_p} d\mathbf{R}_{n_{p-2}n_{p-1}} \dots d\mathbf{R}_{n_0n_1}.$$

Puis on doit effectuer la moyenne sur les valeurs initiales des μ ($\mu'_{n_1}, \mu'_{n_2}, \dots, \mu'_{n_p}$) et la sommation sur les valeurs finales ($\mu_{n_0}, \mu_{n_1}, \dots, \mu_{n_{p-1}}$), ce qui conduit à calculer

$$\frac{1}{(2I+1)^p} \times \sum_{\substack{\mu'_{n_1} \dots \mu'_{n_p} \\ \mu_{n_0} \dots \mu_{n_{p-1}}}}$$

L'intégrale à faire sur les positions des atomes comporte une intégration sur les angles des vecteurs $\mathbf{R}$, puis une intégration sur leurs modules. Celle-ci conduit à calculer

$$\int \frac{9}{16} \frac{\Gamma^2}{(k_0 R)^2} e^{-2KNR} R^2 dR,$$

R étant la distance entre 2 atomes consécutifs des chemins C d'ordre p possibles. *A priori*, dans une cellule de forme quelconque contenant les atomes, la limite supérieure de chacune des intégrations sur $R_{n_{p-1}n_p}, R_{n_{p-2}n_{p-1}}, \dots, R_{n_0n_1}$ dépend de la position des atomes $n_{p-1}, n_{p-2}, \dots, n_0$ respectivement et des angles polaires des vecteurs $\mathbf{R}_{n_{p-1}n_p}, \mathbf{R}_{n_{p-2}n_{p-1}}, \dots, \mathbf{R}_{n_0n_1}$. En effet, 2 atomes placés à des positions différentes dans la cellule ne sont pas à la même distance des parois qui fixent la limite supérieure d'intégration. Toutefois, la seule façon de poursuivre le calcul est de supposer qu'une bonne approximation consiste à donner une valeur fixe L à la borne supérieure de l'intégrale, indépendante des paramètres précédemment cités. Cela revient à dire que l'on fait le calcul comme si chaque atome était placé de manière identique par rapport aux parois de la cellule ; en fait, chaque atome serait le centre d'une sphère de rayon L formée par les parois. Cette approximation est évidemment grossière ; elle doit être d'autant plus valable que les dimensions de la cellule sont plus grandes devant la longueur de diffusion moyenne des photons, c'est-à-dire que la pression de vapeur est plus grande. Les résultats obtenus ainsi ne sont pas en désaccord trop grossier avec l'expérience. Cette approximation conduit en tout cas à remplacer les intégrales sur les modules des vecteurs $\mathbf{R}$ par le facteur

$$\left[\frac{9}{16} \frac{\Gamma^2}{k_0^2} \frac{1 - e^{-2KNL}}{2KN} \right]^p = \left[\frac{9}{8\pi^2} \frac{\Gamma k_0 v}{N} \frac{2I+1}{2F+1} (1 - e^{-2KNL}) \right]^p.$$

Nous poserons, dans tout ce qui suit :

$$x = 1 - e^{-2KNL}. \quad (\text{II},16)$$

Nous montrerons plus loin que la signification physique de ce paramètre est la suivante : avec le modèle approximatif que nous avons choisi, x représente la probabilité totale pour qu'un photon, émis par un atome de la vapeur, soit réabsorbé au moins une fois avant de sortir de la cellule.

La contribution au résultat des termes « carrés » d'ordre p est donc

$$\begin{aligned} & \left[\frac{9x\Gamma}{8\pi(2F+1)} \right]^p e^{-\Gamma t} \sum_{\substack{\mu'_{n_1} \dots \mu'_{n_p} \\ \mu_{n_0} \dots \mu_{n_{p-1}}}} \sum_{\text{angles}} \\ & \int_0^t dt_p \int_0^{t_p} dt_{p-1} \dots \int_0^{t_1} dt_1 e^{-i\mathcal{E}(t-t_p)} \\ & \mathcal{O}(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}; n_p, \mu'_{n_p}; t_p) \\ & \times e^{-i\mathcal{E}(t_p-t_{p-1})} \dots e^{-i\mathcal{E}(t_1-t_0)} \\ & \mathcal{O}(n_0, \mu_{n_0}; n_1, \mu'_{n_1}; t_1) e^{-i\mathcal{E}t_1} |A(1, \mu_1; \dots, n_0 e; \dots; 0) > \\ & < A^*(1, \mu_1; \dots, n_0 e; \dots; 0) | e^{i\mathcal{E}t_1} \\ & \mathcal{O}^*(n_0, \mu_{n_0}; n_1, \mu'_{n_1}; t_1) e^{i\mathcal{E}(t_1-t_0)} \\ & \dots e^{i\mathcal{E}(t_p-t_{p-1})} \mathcal{O}^*(n_{p-1}, \mu_{n_{p-1}}; n_p, \mu'_{n_p}; t_p) e^{i\mathcal{E}(t-t_p)} \end{aligned} \quad (\text{II},17)$$

(la sommation porte sur les angles polaires des vecteurs $\mathbf{R}$).

Or $|A(1, \mu_1; \dots, n_0 e; \dots; 0) > < A^*(1, \mu_1; \dots, n_0 e; \dots; 0)|$ n'est autre que la matrice densité $\rho(0)$ qui représente l'état initial du système.

Nous poursuivrons le calcul en évaluant

$$\rho' = \sum_{\substack{\mu'_{n_1} \\ \mu_{n_0}}} \sum_{\text{angles}} e^{i\mathcal{E}t_1} \mathcal{O}(n_0, \mu_{n_0}; n_1, \mu'_{n_1}; t_1) e^{-i\mathcal{E}t_1} \rho(0) e^{i\mathcal{E}t_1} \mathcal{O}^*(n_0, \mu_{n_0}; n_1, \mu'_{n_1}; t_1) e^{-i\mathcal{E}t_1}.$$

Le détail des calculs est donné dans l'appendice n° 3 ; dans les cas pratiquement intéressants, il conduit à un résultat de la forme

$$\rho' = \frac{8\pi}{9} (2F+1) \left[\alpha \rho(0) + \frac{1-\alpha}{2F+1} \text{II} \right]$$

II étant la matrice unité de rang $2F+1$, α étant une constante dépendant de I et F .

On en déduit par récurrence que (II,17) s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho^{(p+1)}(t) &= \left(\frac{9}{8\pi} \frac{x\Gamma}{2F+1} \right)^p e^{-\Gamma t} \\ & \int_0^t dt_p \int_0^{t_p} dt_{p-1} \dots \int_0^{t_1} dt_1 e^{-i\mathcal{E}t} \\ & \times \left[\frac{8\pi}{9} (2F+1) \right]^p \left[\alpha^p \rho(0) + \frac{1-\alpha^p}{2F+1} \text{II} \right] e^{i\mathcal{E}t} \\ &= \frac{(x\Gamma t)^p}{p!} e^{-\Gamma t} e^{-i\mathcal{E}t} \left[\alpha^p \rho(0) + \frac{1-\alpha^p}{2F+1} \text{II} \right] e^{i\mathcal{E}t}. \end{aligned} \quad (\text{II},18)$$

On voit qu'au bout d'un temps d'excitation très long le nombre d'atomes excités par un photon qui a déjà été diffusé p fois est proportionnel à x^p , ce qui justifie l'interprétation physique donnée plus haut.

Après sommation sur tous les ordres p , on obtient

$$\rho(t) = e^{-\Gamma(1-\alpha x)t} \left\{ e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t} - \frac{1}{2F+1} \text{II} \right\} + \frac{e^{-\Gamma(1-\alpha x)t}}{2F+1} \text{II}. \quad (\text{II},19)$$

Ce résultat permet d'obtenir les intensités lumineuses émises dans les différentes directions de l'espace, et leurs états de polarisation correspondants, qui peuvent directement être comparés aux résultats expérimentaux.

2. Calcul des intensités lumineuses émises. — Nous calculerons les amplitudes de probabilité $b(1\mu_1; 2\mu_2; \dots \mathcal{H}\mu_{\mathcal{H}}; \mathbf{k}, \lambda; t)$ correspondant à l'état dans lequel tous les atomes sont au niveau fondamental, en présence d'un photon caractérisé par $\mathbf{k}$ et λ , en utilisant les équations du type (I,12). Nous négligerons dans ce calcul les interférences entre les rayonnements émis par les différents atomes en raison de leur répartition au hasard dans l'espace. Il suffit donc d'étudier le rayonnement émis par un atome n et de sommer sur tous les atomes n les intensités lumineuses obtenues. On obtient ainsi

$$\begin{aligned} & |b(1\mu_1; \dots, \mathcal{H}\mu_{\mathcal{H}}; \mathbf{k}, \lambda; \infty)|^2 \\ &= \sum_{nm'm''} |A_k|^2 \int_0^\infty dt' \int_0^\infty dt'' \langle \mu_n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m' \rangle \\ & \langle m' | A(1\mu_1; \dots ne \dots; t') \rangle \\ & \langle A^*(1\mu_1; \dots ne \dots; t'') | m'' \rangle \langle m'' | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu_n \rangle \\ & e^{i(\mathbf{k} + \mu_n \omega_f - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_n)(t' - t'')} e^{-i(m' \omega_f - m'' \omega_f t'')}. \quad (\text{II},20) \end{aligned}$$

L'intensité totale $I(\lambda) \Delta\Omega$ émise avec la polarisation λ dans un angle solide $\Delta\Omega$ autour d'une direction déterminée s'obtient en faisant la sommation de (II,20) sur $\mu_1 \dots \mu_{\mathcal{H}}$ et en intégrant sur $\mathbf{k}$ avec le poids $\rho(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \Delta\Omega$. Les seules valeurs importantes de $\mathbf{k}$ étant au voisinage de $\tilde{\mathbf{k}}_0$, on obtient

$$\begin{aligned} I(\lambda) \Delta\Omega &\simeq 2\pi |A_{\tilde{\mathbf{k}}_0}|^2 \rho(\tilde{\mathbf{k}}_0) \Delta\Omega \sum_{\mu m' m''} \langle \mu | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m' \rangle \\ & \left[\int_0^\infty dt e^{-im' \omega t} \langle m' | \rho(t) | m'' \rangle e^{im'' \omega t} \right] \\ & \langle m'' | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu \rangle. \quad (\text{II},21) \end{aligned}$$

Ce résultat est exactement celui qu'on obtiendrait en l'absence de tout effet de diffusion multiple, mais dans ce dernier cas la matrice $\rho(t)$ serait $\rho_0(t) = e^{-\Gamma t} e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t}$, caractérisant l'évolution

de la fonction d'onde d'un seul atome en présence du champ de radiofréquence (d'où l'Hamiltonien $\mathcal{H}$) et du champ de rayonnement (d'où le facteur $e^{-\Gamma t}$). Ici $\rho(t)$ est donné par (II,19). Les intensités lumineuses, d'après (II,21) dépendent linéairement de $\rho(t)$, c'est-à-dire que chaque terme de (II,19) apporte séparément sa contribution.

3. Interprétation physique du résultat. — Le 1^{er} terme de (II,19) donne une contribution I_1 à l'intensité lumineuse qui est la même que pour un phénomène de diffusion simple pour un atome dont la durée de vie serait

$$T = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha x)} = \frac{\tau}{1-\alpha x}. \quad (\text{II},22)$$

Le 2^e et le 3^e terme de (II,19) correspondent à une distribution uniforme des populations entre les sous-niveaux Zeeman de l'état excité. La lumière correspondante I_2 est donc totalement dépolarisée et sa répartition dans l'espace est isotrope.

Les méthodes de mesure de durée de vie que nous avons utilisées consistent à étudier la variation en fonction de divers paramètres (champ H_0 , champ H_1 , etc.) soit des intensités I_π ou I_σ , soit de la différence $I_\pi - I_\sigma$, soit du taux de polarisation $\frac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + I_\sigma}$, dans une direction déterminée.

Seules les intensités I_1 varient avec ces paramètres, les intensités I_2 en sont indépendantes; par suite, ces méthodes donnent non pas le paramètre τ , mais le paramètre T , durée de cohérence du niveau dans les conditions de géométrie fixées. Aux très basses pressions de vapeur, N étant très petit, $x \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \tau$. $T > \tau$ dès que x est non nul. Ainsi, la méthode de la résonance magnétique de Brossel [4], ou celle de la dépolarisation magnétique due à Hanle [5], [6] et utilisée par divers auteurs dans le cas du mercure [7], [8] permettent, dans les mêmes conditions, de mesurer la même durée de cohérence. La forme des raies de résonance magnétique doit être la même qu'en l'absence de diffusion multiple; de même la variation du taux de polarisation dans la méthode de Hanle doit suivre la loi classique démontrée par Weisskopf et Breit [5]:

$$P = \frac{P_0}{1 + 4\omega_0^2 T^2}.$$

Les formules théoriques restent les mêmes, seule la grandeur τ est remplacée par T . Le tableau 1 donne les valeurs de α et de T dans les divers cas intéressants, ainsi que l'expression de $x_{I,F}(N)$ correspondant aux valeurs I et F des moments angulaires en fonction de $x_{0,1}(N) = x_p(N)$ correspondant aux isotopes pairs (relation tirée de (II,16) et (II,13)). Il est à remarquer que, même lorsque la diffusion multiple devient très importante (x voisin de 1), T ne tend que vers une limite finie.

TABLEAU I

	α	$T_{I,F}(N)$	$x_{I,F}(N)$
	—	—	—
$I = 0$ $F = J = 1$ (isotope pairs)	$\frac{7}{10}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{7x_p}{10}}$	$x_{0,1}(N) = x_p(N)$
$I = 1/2$ $F = 3/2$ (isotope 199)	$\frac{7}{20}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{7}{20} x_{1/2,3/2}(N)}$	$x_{1/2,3/2}(N) = x_p \left(\frac{2N}{3} \right)$
$I = 3/2$ $F = 3/2$ (isotope 201)	$\frac{28}{125}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{28}{125} x_{3/2,3/2}(N)}$	$x_{3/2,3/2}(N) = x_p \left(\frac{N}{3} \right)$
$I = 3/2$ $F = 5/2$ (isotope 201)	$\frac{49}{250}$	$\frac{\tau}{1 - \frac{49}{250} x_{3/2,5/2}(N)}$	$x_{3/2,5/2}(N) = x_p \left(\frac{N}{2} \right)$

TABLEAU 2

	$P_\sigma/100$	$P_\pi/100$
	—	—
$I = 0$ $F = J = 1$ (isotope pairs)	$\frac{1-x}{1-(3x/5)}$	$\frac{1-x}{1-(4x/5)}$
$I = 1/2$ $F = 3/2$ (isotope 199)	$\frac{3}{7} \times \frac{1-x}{1-(9x/35)}$	$\frac{3}{5} \times \frac{1-x}{1-(12x/25)}$
$I = 1/2$ $F = 3/2$ et $F = 1/2$ excitation broad line (isotope 199)	$\frac{3}{11} \frac{1-x}{1-(16x/55)}$	$\frac{3}{7} \times \frac{1-x}{1-(31x/70)}$
$I = 3/2$ $F = 3/2$ (isotope 201)	$\frac{6}{23} \frac{1-x}{1-(18x/115)}$	$\frac{12}{29} \frac{1-x}{1-(48x/145)}$
$I = 3/2$ $F = 5/2$ (isotope 201)	$\frac{7}{31} \frac{1-x}{1-(21x/155)}$	$\frac{7}{19} \frac{1-x}{1-(28x/95)}$

Le temps d'emprisonnement du rayonnement est également facile à déterminer dans notre formalisme ; la probabilité totale de trouver un atome excité à l'instant t , sachant qu'un atome était excité à l'instant 0, est $P(t) = \text{Trace } \rho(t) = e^{-\Gamma(1-x)t}$ puisque $\text{trace } \rho(0) = 1$

$$P(t) = e^{-t/\tau'} \quad \text{où} \quad \tau' = \frac{\tau}{1-x} \quad (\text{II,23})$$

est le temps d'emprisonnement.

Comme $\alpha < 1$, on constate que $\tau' > T$, conclusion en accord avec les résultats des mesures de τ' par différents auteurs [9] et nos résultats de mesure de T . τ' tend vers l'infini quand x tend vers 1, c'est-à-dire quand les photons ne peuvent plus sortir de la cellule.

En ce qui concerne les valeurs des taux de polarisation P_σ et P_π enfin, si on se trouve en champ fort et en l'absence de radiofréquence, la matrice $\mathcal{H}$ est diagonale, ainsi que $\rho(0)$, si bien que

$$\rho(t) = e^{-\Gamma(1-x)t} \left[\rho(0) - \frac{\Pi}{2F+1} \right] + \frac{e^{-\Gamma(1-x)t}}{2F+1} \Pi. \quad (\text{II,24})$$

Ainsi, la répartition de populations donnée en l'absence de diffusion multiple par $e^{-\Gamma t} \rho(0)$ est remplacée par celle donnée par $\rho(t)$. On en déduit facilement dans les divers cas possibles les valeurs de P_σ et P_π en fonction de x . Les résultats sont donnés par le tableau 2.

Dans tous les cas, P_σ et P_π sont inférieurs aux valeurs obtenues pour $x = 0$ (absence de diffusion multiple) et tendent vers 0 quand x tend vers 1.

Ainsi se trouvent justifiés les résultats qualitatifs décrits antérieurement [3]. L'accord quantitatif entre les prévisions théoriques et l'expérience sera examiné dans une prochaine publication.

REMARQUE. — Les résultats précédents permettent également de prévoir théoriquement les résultats obtenus en isolant les photons diffusés $p + 1$ fois. Il suffit de calculer les intensités lumineuses correspondant à la matrice densité (II,18). En particulier, dans le cas de la diffusion double, $p = 1$ et l'on a la matrice densité

$$\rho^{(2)}(t) = x \Gamma e^{-\Gamma t} e^{-i\mathcal{D}t} \left[\alpha \rho(0) + \frac{1 - \alpha}{2F + 1} \text{II} \right] e^{i\mathcal{D}t}$$

dont la partie variable avec le champ de haute fréquence dans le cas de la résonance magnétique est

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(t) &= \alpha x \Gamma t e^{-\Gamma t} e^{-i\mathcal{D}t} \rho(0) e^{i\mathcal{D}t} \\ &= -\alpha x \Gamma \frac{\partial}{\partial \Gamma} \rho(1)(t). \quad (\text{II},25) \end{aligned}$$

Il en résulte que la forme de la raie de résonance magnétique observée dans le cas de la diffusion double isolée est proportionnelle à

$$-\Gamma^2 \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left[\frac{1}{\Gamma} B(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma}) \right] = B^{(2)} \left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma} \right) \quad (\text{II},26)$$

$B \left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma} \right)$ représentant la forme de la raie dans le cas de la diffusion simple. On sait que [3], [4] en posant $\Omega = \omega - \omega_0$

$$\begin{aligned} B \left(\Omega, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma} \right) \\ = \frac{(\gamma H_1)^2 [\Gamma^2 + (\gamma H_1)^2 + 4\Omega^2]}{(\Gamma^2 + 4(\gamma H_1)^2 + 4\Omega^2) (\Gamma^2 + (\gamma H_1)^2 + \Omega^2)}. \quad (\text{II},27) \end{aligned}$$

On trouve en particulier que la largeur $\Delta\omega$ de la forme $B^{(2)}$ est donnée par :

$$\Delta\omega^2 \sim 0,46 \times \frac{4}{\tau^2} (1 + 11,77 \rho^2) \quad (\text{II},28)$$

alors que l'amplitude à résonance est telle que

$$\frac{H_1^2}{B^{(2)} \left(0, \gamma H_1, \frac{1}{\Gamma} \right)} = \frac{K(4\rho^2 + 1)^2}{4\rho^2 + 3}, \quad (\text{II},29)$$

K étant une constante (avec $\rho = \gamma H_1 \tau = \frac{\gamma H_1}{\Gamma}$).

4. **Étude de la validité des hypothèses faites.** — Au cours de cette étude, nous avons fait un certain nombre d'approximations que l'on peut ranger en quatre groupes. Nous allons maintenant discuter leur validité, en particulier si on applique nos résultats au cas des différents isotopes du mercure.

— a) Certaines approximations concernent les ordres de grandeur des fréquences et intervalles énergétiques. Nous avons supposé que k_0 est une fréquence optique, de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} sec^{-1} ($k_0 = 2,48 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ pour la raie $2537 \text{ \AA}$ du mercure). k_0 est donc effectivement très grand devant toutes les fréquences qui interviennent, de l'ordre au plus de quelques milliers de Mégahertz. Nous avons supposé en outre que les intervalles de structure hyperfine sont grands devant la largeur Doppler des composantes de la raie, celle-ci étant elle-même très supérieure à l'effet Zeeman ; c'est ce qui correspond aux conditions de nos expériences sur le mercure. Mais cette approximation ne serait pas valable dans d'autres cas, comme celui du sodium.

— b) Nous avons fait une approximation non relativiste (I, paragraphe 2, A) entièrement justifiée puisque les vitesses quadratiques moyennes sont de l'ordre de 10^4 cm/sec .

— c) Si R représente la distance entre 2 atomes, nous avons supposé que

$$\begin{cases} k_0 R \gg 1 \\ \omega_0 R, \omega_f R, \omega R, \varepsilon R, \Gamma R \ll 1. \end{cases}$$

La 2^e série d'hypothèses revient à dire que la distance entre deux atomes est toujours très petite devant les longueurs d'onde associées aux fréquences $\omega_0, \omega_f, \omega, \varepsilon, \Gamma$. Celles-ci sont de l'ordre de plusieurs mètres, ou dizaines de mètres, alors que les dimensions des cellules de résonance utilisées ne sont que de quelques centimètres. L'approximation est donc parfaitement valable.

L'hypothèse $k_0 R \gg 1$ implique $R \gg 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. Le nombre d'atomes se trouvant à une distance d'un atome déterminé inférieure à $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ est

$$\frac{4}{3} \pi (4 \cdot 10^{-6})^3 N \sim 3 \cdot 10^{-16} N.$$

Dans le domaine de pressions de vapeur exploré ($N \leq 2 \cdot 10^{13}$ atomes par cm^3), 1 atome sur 150 en moyenne se trouve dans une sphère de rayon $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ centrée sur un autre. Cette approximation est donc encore justifiée.

— d) Enfin, nous avons admis que

$$|v_{12} t| \ll |R_{12}| \quad (\text{I},42)$$

pour des temps t de l'ordre de τ . Cette condition est la plus restrictive. Pour $\tau \sim 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$, si $|V_{12}| \sim 2 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$, elle correspondrait à $|R_{12}| \gg 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, ce qui exclurait un nombre important d'atomes situés autour d'un autre. Toutefois, notons que la pénétration du rayonnement autour d'un atome se fait dans une sphère dont le rayon est de l'ordre de $1/KN \sim 1/(2 \cdot 10^{13} N) \text{ cm}$. Il en résulte que la fraction d'atomes pour lesquels

l'approximation n'est pas valable est au plus de l'ordre de

$$\left(\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{1/(2 \cdot 10^{-13} N)} \right)^3 \sim (5 \cdot 10^{-16} N)^3.$$

En réalité, cette fraction est plus petite encore ; en effet, il est clair que si a_{12} est très différent d'une valeur du type $\Delta m \omega_0 + \Delta \mu \omega$ (Δm et $\Delta \mu$ étant des entiers algébriques), c'est-à-dire que si l'effet Doppler ne permet pas le passage du photon de l'atome 1 à l'atome 2 avec conservation de l'énergie, ce passage est très peu probable, et c'est le résultat que donne aussi notre calcul. Il risque donc seulement d'être très inexact pour les atomes 2 tels que a_{12} ait une valeur de ce type, dans les limites de la largeur naturelle Γ des niveaux. Le nombre d'atomes 2 satisfaisant à cette condition est plus petit que le nombre total d'atomes 2 par un facteur de l'ordre de $k_0 v / \Gamma \sim 2 \cdot 10^3$ pour chaque valeur de a_{12} possible. Il en résulte que la fraction d'atomes négligés ne dépasse pas $10^{-2} (5 \cdot 10^{-16} N)^3$ ce qui reste très petit.

APPENDICE N° 1

Moyennes sur les vitesses des différents atomes.

— Nous admettrons pour simplifier que tous les atomes sont animés de la même vitesse v , que nous prendrons égale à la vitesse quadratique moyenne. Nous appellerons dans la suite d'atomes 1, 2 ... p d'un chemin C , ψ_r et ψ'_r les angles de $\mathbf{v}_r$ avec les droites joignant les atomes $r-1$ et r , r et $r+1$ respectivement. On a par définition :

$$a_{r,r+1} = k_0 v (\cos \psi_{r+1} - \cos \psi'_r). \quad (A1, 1)$$

Si on intègre successivement sur les vitesses des atomes $p, p-1, \dots$, on effectue la 1^{re} intégration sur $a_{p-1,p}$, les autres coefficients a étant fixes. On a alors

$$da_{p-1,p} = -k_0 v \sin \psi_p d\psi_p$$

et on doit intégrer sur toutes les valeurs possibles de ψ_p , avec le poids

$$\frac{1}{2} \sin \psi_p d\psi_p = -\frac{1}{2k_0 v} da_{p-1,p}.$$

Les limites d'intégration sont données par

$$k_0 v (\mp 1 - \cos \psi'_{p-1}), \quad (A1, 1)$$

c'est-à-dire

$$-2k_0 v \cos^2 \frac{\psi'_{p-1}}{2} \quad \text{et} \quad 2k_0 v \sin^2 \frac{\psi'_{p-1}}{2}.$$

Or $k_0 v$ est grand devant Γ c'est-à-dire devant l'inverse des temps t qui interviennent pratiquement. $a_{p-1,p}$ ne figure que dans les exponentielles du type $e^{ia_{p-1,p}}$. Il est donc possible de remplacer

les limites d'intégration par $\mp \infty$ sans commettre une grosse erreur. L'intégrale à faire est donc

$$\frac{1}{2k_0 v} \int_{-\infty}^{+\infty} da_{p-1,p}.$$

Elle est devenue indépendante des valeurs des autres paramètres a et ψ . La moyenne à faire sur les vitesses reviendra donc à calculer l'intégrale $\frac{1}{(2k_0 v)^p} \iint \dots \int da_{01} da_{12} \dots da_{p-1,p}$ du résultat.

Dans le cas particulier d'un chemin C' , il n'y a pas à intégrer sur a_{qB} , puisque les atomes sont pratiquement alignés et que par suite a_{qB} est lié aux autres a par

$$a_{qB} = a_{AB} - (a_{A1} + a_{12} + \dots + a_{q-1,q}).$$

APPENDICE N° 2

Calcul de l'expression (II, 30). — Nous ferons tout d'abord la moyenne sur les valeurs des paramètres $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_q$. Chaque valeur étant également probable, nous devons calculer

$$\frac{1}{(2I+1)^q} \sum_{\mu_1 \dots \mu_q} \mathcal{O}(q, \mu_q; B, \mu_B; t') \mathcal{O}(q-1, \mu_{q-1}; q, \mu_q; t' \dots \mathcal{O}(A, \mu_A; 1, \mu_1; t'). \quad (A2, 1)$$

Commençons par évaluer

$$\frac{1}{2I+1} \sum_{\mu_1} \mathcal{O}(1, \mu_1; 2, \mu_2; t') \mathcal{O}(A, \mu_A; 1, \mu_1; t'). \quad (A2, 2)$$

D'après les définitions (II, 7) et (I, 48), (A2, 2) s'écrit

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2I+1} \sum_{\mu_1} \left[e^{iF_z \omega t'} \sum_{\lambda} (\mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D}) e^{-iI_z \omega_f t'} | \mu_2 \rangle \right. \\ & \quad \left. \langle \mu_1 | e^{iI_z \omega_f t'} (\mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D}) e^{-iF_z \omega t'} \right] \\ & \times \left[e^{iF_z \omega t'} \sum_{\lambda'} (\mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D}) e^{-iI_z \omega_f t'} | \mu_1 \rangle \right. \\ & \quad \left. \langle \mu_A | e^{iI_z \omega_f t'} (\mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D}) e^{-iF_z \omega t'} \right] \\ & = \frac{1}{2I+1} \sum_{\substack{\mu_1 \\ m_1 m_2 \\ m_A}} e^{iF_z \omega t'} | m_2 \rangle \\ & \quad \left[\sum_{\lambda} \langle m_2 | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | \mu_2 \rangle \langle \mu_1 | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m_1 \rangle \right] \\ & \times \left[\sum_{\lambda'} \langle m_1 | \mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D} | \mu_1 \rangle \langle \mu_A | \mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D} | m_A \rangle \right] \\ & \quad \times \langle m_A | e^{-iF_z \omega t'} e^{i(\mu_A - \mu_1) \omega_f t'} \rangle. \quad (A2, 3) \end{aligned}$$

Les vecteurs $\mathbf{u}_{\lambda}$ et $\mathbf{u}_{\lambda'}$ sont naturellement supposés tels que les atomes $A, 1$ et 2 soient alignés, c'est-à-dire qu'ils correspondent à un photon dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ a la direction de la droite AB . Dans ce qui suit, nous définirons tout vecteur $\mathbf{V}$

par ses composantes $V^{(1)}$, $V^{(0)}$, $V^{(-1)}$, telles que

$$\mathbf{V} = -V^{(1)} \left(\frac{\xi - i\eta}{\sqrt{2}} \right) + V^{(0)} \zeta + V^{(-1)} \left(\frac{\xi + i\eta}{\sqrt{2}} \right). \quad (\text{A2, 4})$$

Il est facile de voir que pour 2 vecteurs $\mathbf{U}$ et $\mathbf{V}$:

$$\mathbf{U} \cdot \mathbf{V} = \sum_q (-1)^q U^{(q)} V^{(-q)}. \quad (\text{A2, 5})$$

D'autre part les relations (I,14) et (I,16) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} [< m | \mathbf{D} | \mu >]^{(q)} \\ = C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu) \delta_{m-\mu, q} = C_{1I}(F, m; q, \mu) \\ [< \mu | \mathbf{D} | m >]^{(q)} = (-1)^q [< m | \mathbf{D} | \mu >]^{(-q)} \\ = (-1)^q C_{1I}(F, m; -q, \mu). \end{cases} \quad (\text{A2, 6})$$

On trouve alors

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\mu_1 m_1 \\ \lambda \lambda'}} < m_2 | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_1 | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m_1 > \\ < m_1 | \mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D} | \mu_1 > < \mu_A | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m_A > \\ = \sum_{\substack{\mu_1 m_1 \\ \lambda \lambda' \\ a, q', q'', q'''}} (-1)^{a+q''} u_{\lambda}^{(-a)} u_{\lambda'}^{(q')} u_{\lambda'}^{(-q'')} u_{\lambda}^{(q''')} \\ C_{1I}(F, m_2; q, \mu_2) C_{1I}(F, m_1; q'; \mu_1) \\ C_{1I}(F, m_1; q'', \mu_1) C_{1I}(F, m_A; q''', \mu_A). \end{aligned} \quad (\text{A2, 7})$$

D'après les relations d'orthogonalité des coefficients de Glebsch-Gordan (cf. Blatt et Weisskopf, « Theoretical Nuclear Physics, p. 790).

$$\sum_{\mu_1 m_1} C_{1I}(F, m_1; q', \mu_1) C_{1I}(F, m_1; q'', \mu_1) = \frac{2F+1}{3} \delta_{q'q''}. \quad (\text{A2, 8})$$

L'expression (A2, 7) devient donc :

$$\sum_{\substack{\lambda \lambda' \\ q q' q''}} (-1)^{a+q'} u_{\lambda}^{(-a)} u_{\lambda'}^{(q')} u_{\lambda'}^{(-q'')} u_{\lambda}^{(q''')} \times \frac{2F+1}{3} \\ \times C_{1I}(F, m_2; q, \mu_2) C_{1I}(F, m_A; q''', \mu_A).$$

Mais étant donné le caractère orthonormé des vecteurs $\mathbf{u}_{\lambda}$:

$$\sum_{q'} (-1)^{q'} u_{\lambda}^{(q')} u_{\lambda'}^{(-q')} = \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{u}_{\lambda'} = \delta_{\lambda \lambda'}$$

et on obtient :

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda q q''} (-1)^q u_{\lambda}^{(-q)} u_{\lambda}^{(q'')} \times \frac{2F+1}{3} \\ C_{1I}(F, m_2; q, \mu_2) C_{1I}(F, m_A; q''', \mu_A) \\ = \frac{2F+1}{3} \sum_{\lambda} < m_2 | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_A | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m_A >. \end{aligned} \quad (\text{A2, 9})$$

On voit donc que l'expression (A2, 3) n'est autre que

$$\frac{2F+1}{3(2I+1)} \sum_{\substack{m_2 \\ m_A}} e^{iF_z \omega t'} | m_2 >$$

$$\left[\sum_{\lambda} < m_2 | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | \mu_2 > < \mu_A | \mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m_A > \right] \\ \times < m_A | e^{-iF_z \omega t'} e^{i(\mu_A - \mu_2) \omega t'} >$$

et par suite

$$\begin{aligned} \frac{1}{2I+1} \sum_{\mu_1} \mathcal{O}(1, \mu_1; 2, \mu_2; t') \mathcal{O}(A, \mu_A; 1, \mu_1; t') \\ = \frac{2F+1}{3(2I+1)} \mathcal{O}(A, \mu_A; 2, \mu_2; t'). \end{aligned} \quad (\text{A2, 10})$$

Par récurrence, on montre ainsi que l'expression (A2, 1) se réduit à

$$\left[\frac{2F+1}{3(2I+1)} \right]^q \mathcal{O}(A, \mu_A; B, \mu'_B; t').$$

APPENDICE N° 3

$$\begin{aligned} \text{Calcul de } \rho' = \sum_{\mu_1 \mu_0} \sum_{\text{angles de } \mathbf{R}_{01}} e^{i\mathcal{E}_t} \mathcal{O}(0, \mu_0; 1, \mu_1; t) \\ e^{-i\mathcal{E}_t} \rho(0) e^{i\mathcal{E}_t} \mathcal{O}^*(0, \mu_0; 1, \mu_1; t) e^{-i\mathcal{E}_t}. \end{aligned}$$

Ce calcul permet de passer de l'expression (II,17) à l'expression (II,18). Il comporte les étapes suivantes :

- 1) Évaluation de $\rho(0)$ dans les cas intéressants en pratique.
- 2) Intégration sur les angles polaires du vecteur $\mathbf{R}_{01}$ — ρ' est alors exprimé sous la forme d'une somme de 3 termes, ρ_1, ρ_2, ρ_3 .
- 3) Évaluation du terme ρ_3 .
- 4) Réduction des termes ρ_1 et ρ_2 .
- 5) Exposé de la méthode de calcul de ρ_1 .
- 6) Calcul effectif de ρ_1 .

1) EXPRESSION DE $\rho(0)$. — a) Dans le cas où l'effet Zeeman est grand devant la largeur naturelle des niveaux et la largeur en fréquence des trains d'onde excitateurs, on peut montrer (cf. réf. 10, appendice n° 1) que l'on peut prendre :

$$\begin{aligned} < m | \rho(0) | m' > \\ = K \delta_{mm'} \sum_{\mu} < m | \mathbf{e}_{\lambda}^0 \cdot \mathbf{D} | \mu > < \mu | \mathbf{e}_{\lambda}^0 \cdot \mathbf{D} | m > \end{aligned} \quad (\text{A3, 1})$$

$\mathbf{e}_{\lambda}^0$ étant le vecteur électrique de la lumière excitatrice (normé à l'unité). Nous faisons l'hypothèse d'une excitation, soit en lumière de polarisation linéaire, soit en lumière naturelle. Dans ce dernier cas, il suffit d'ajouter 2 expressions telles que (A3, 1) correspondant à 2 états de polarisation rectangulaires, les trains d'onde correspondants étant incohérents entre eux ; K est une constante de normalisation telle que $\text{Trace } \rho(0) = 1$.

On peut écrire (cf. appendice n° 2) :

$$\begin{aligned} < m | \rho(0) | m' > \\ = K \delta_{mm'} \sum_{q q' \mu} (-1)^q e_{\lambda}^{0(-q)} e_{\lambda}^{0(q')} \\ C_{1I}(F, m; q, \mu) C_{1I}(F, m; q', \mu) \end{aligned}$$

$$= K \delta_{mm'} \sum_{\mu} (-1)^{m-\mu} e_{\lambda}^{0(\mu-m)} e_{\lambda}^{0(m-\mu)} |C_{1I}(F, m; m-\mu, \mu)|^2 \quad (A3, 2)$$

e_{λ}^0 est un vecteur réel pour lequel

$$e_{\lambda}^{0(a)} = (-1)^a [e_{\lambda}^{0(-a)}]^*.$$

Si bien que

$$\begin{aligned} < m | \rho(0) | m' > \\ &= K \delta_{mm'} \{ |e_{\lambda}^{0(1)}|^2 |C_{1I}(F, m; 1, m-1)|^2 \\ &+ |C_{1I}(F, m; -1, m+1)|^2 \\ &+ |e_{\lambda}^{0(0)}|^2 |C_{1I}(F, m; 0, m)|^2 \} \end{aligned} \quad (A3, 3)$$

ou, d'après les propriétés des coefficients de Glebsch-Gordan :

$$\begin{aligned} < m | \rho(0) | m' > \\ &= K \delta_{mm'} \{ [|e_{\lambda}^{0(1)}|^2 - |e_{\lambda}^{0(0)}|^2] |C_{1I}(F, m; 1, m-1)|^2 \\ &+ |C_{1I}(F, m; -1, m+1)|^2 + |e_{\lambda}^{0(0)}|^2 \} \\ &= K \delta_{mm'} \{ [|e_{\lambda}^{0(1)}|^2 - |e_{\lambda}^{0(0)}|^2] \\ &< m | J_z^2 | m > + |e_{\lambda}^{0(0)}|^2 \}. \end{aligned}$$

Cette dernière relation est obtenue grâce à (I,15). On en tire :

$$\begin{aligned} \rho(0) &= K \{ [|e_{\lambda}^{0(1)}|^2 - |e_{\lambda}^{0(0)}|^2] J_z^2 + |e_{\lambda}^{0(0)}|^2 \text{II} \} \\ &= \left\{ [|e_{\lambda}^{0(1)}|^2 - |e_{\lambda}^{0(0)}|^2] \left[J_z^2 - \frac{2}{3} \text{II} \right] + \frac{1}{3} \text{II} \right\}. \end{aligned} \quad (A3, 4)$$

b) Dans le cas où l'effet Zeeman est de l'ordre de Γ , on montre (réf. 10, appendice n° 1) que

$$\begin{aligned} < m | \rho(0) | m' > \\ &= K \sum_{\mu} < m | e_{\lambda}^0 \cdot \mathbf{D} | \mu > < \mu | e_{\lambda}^0 \cdot \mathbf{D} | m' >. \end{aligned}$$

Si i, j, k représentent les indices x, y, z , on trouve :

$$\begin{aligned} < m | \rho(0) | m' > \\ &= K \sum_{i,j,\mu} (e_{\lambda}^0)_i (e_{\lambda}^0)_j < m | D_i | \mu > < \mu | D_j | m' > \\ &= \frac{1}{2} K \sum_{ij} (e_{\lambda}^0)_i (e_{\lambda}^0)_j \sum_{\mu} \left[< m | D_i | \mu > < \mu | D_j | m' > \right. \\ &+ < m | D_j | \mu > < \mu | D_i | m' > \\ &- \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_k < m | D_k | \mu > < \mu | D_k | m' > \left. \right] \\ &+ \frac{1}{3} K \sum_{ijk\mu} \delta_{ij} (e_{\lambda}^0)_i (e_{\lambda}^0)_j < m | D_k | \mu > < \mu | D_k | m' >. \end{aligned} \quad (A3, 5)$$

Le dernier terme s'écrit

$$\frac{1}{3} \sum_{i,q\mu} |(e_{\lambda}^0)_i|^2 |C_{1I}(F, m; q, \mu)|^2 = \frac{1}{3}.$$

D'où il résulte que

$$\begin{aligned} \rho(0) &= \frac{1}{2} K \sum_{ij} (e_{\lambda}^0)_i (e_{\lambda}^0)_j \\ &\times \sum_{\mu} \left[D_i | \mu > < \mu | D_j + D_j | \mu > < \mu | D_i \right. \\ &- \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_k D_k | \mu > < \mu | D_k \left. \right] + \frac{1}{3} K \text{II}. \end{aligned} \quad (A3, 6)$$

Les 2 expressions (A3, 4) et (A3, 6) montrent que dans tous les cas $\rho(0)$ s'exprime sous la forme d'une somme d'opérateurs dont chacun est soit la composante ij d'un opérateur tensoriel T_{ij} du second rang, symétrique, et tel que $\sum_i T_{ii} = 0$, soit un scalaire.

En vertu d'un théorème général sur les opérateurs tensoriels, il en résulte que $\rho(0)$ a la forme

$$\rho(0) = \sum_{ij} a_{ij} \left[\frac{1}{2} (F_i F_j + F_j F_i) - \frac{1}{3} \delta_{ij} F^2 \right] + \frac{1}{2F+1} \text{II} \quad (A3, 7)$$

les a_{ij} sont des coefficients qui dépendent du mode d'excitation et le coefficient de II est tel que Trace $\rho(0) = 1$.

Il résulte de cette expression de $\rho(0)$ que

$$\begin{aligned} < -m' | \rho(0) | -m > &= (-1)^{m-m'} < m | [\rho(0)]^* | m' > \\ &= (-1)^{m-m'} < m | \rho(0) | m' >. \end{aligned} \quad (A3, 8)$$

La propriété représentée par la 1^{re} égalité est vraie en effet pour les opérateurs iF_i , pour leurs produits $(iF_i)(iF_j) = -F_i F_j$ et enfin pour $\rho(0)$.

2) INTÉGRATION SUR LES ANGLES POLAIRES DE $\mathbf{R}_{01}$. — D'après la définition des opérateurs $\mathcal{O}$, (I,48) et (II,7)

$$\begin{aligned} e^{-i\partial\mathcal{C}t} \mathcal{O}(0, \mu_0; 1, \mu_1; t) e^{-i\partial\mathcal{C}t} \rho(0) e^{i\partial\mathcal{C}t} \mathcal{O}^*(0, \mu_0; 1, \mu_1; t) \\ e^{-i\partial\mathcal{C}t} = e^{i\partial\mathcal{C}t} e^{iF_z \omega t} \left\{ \sum_{\lambda} (\mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D}) | \mu_1 > \right. \\ \left. < \mu_0 | (\mathbf{u}_{\lambda} \cdot \mathbf{D}) \tilde{\rho}(t) \sum_{\lambda'} (\mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D}) | \mu_0 > < \mu_1 | (\mathbf{u}_{\lambda'} \cdot \mathbf{D}) \right\} \\ e^{-iF_z \omega t} e^{-i\partial\mathcal{C}t} \end{aligned} \quad (A3, 9)$$

en posant

$$\tilde{\rho}(t) = e^{-iF_z \omega t} e^{-i\partial\mathcal{C}t} (\rho(0) e^{i\partial\mathcal{C}t} e^{iF_z \omega t}). \quad (A3, 10)$$

Seule la partie entre accolades de l'expression (A3, 9) dépend des angles. Son élément de matrice $< m |, | m' >$ est :

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ m''m''' \\ ijkl}} u_{\lambda i} u_{\lambda j} u_{\lambda' k} u_{\lambda' l} < m | D_i | \mu_1 > < \mu_0 | D_j | m'' > \\ < m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' > < m''' | D_k | \mu_0 > < \mu_1 | D_l | m' >. \end{aligned}$$

Complétons les vecteurs $\mathbf{u}_1$ et $\mathbf{u}_2$ par un vec-

teur $u_3 = u_1 \wedge u_2$. On voit aisément que

$$\sum_{\lambda, \lambda' = 1, 2} u_{\lambda i} u_{\lambda j} u_{\lambda' k} u_{\lambda' l} = (\delta_{ij} - u_{3i} u_{3j}) (\delta_{kl} - u_{3k} u_{3l})$$

et l'intégrale sur les angles polaires de $\frac{R_{01}}{R_{01}} = -u_3$ de cette expression est

$$\begin{aligned} 4\pi \left[\delta_{ij} \delta_{kl} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{5} \delta_{ij} \delta_{jk} \delta_{kl} \right. \\ \left. + \frac{1}{15} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{15} \delta_{ik} \delta_{jl} + \frac{1}{15} \delta_{il} \delta_{jk} \right] \\ = \frac{4\pi}{15} [6\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}]. \quad (A3, 11) \end{aligned}$$

Ainsi l'élément de matrice cherché est, après sommation sur les angles polaires de R_{01} :

$$\begin{aligned} \frac{8\pi}{5} \sum_{m'' m'''} \langle m | D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_0 | D_i | m'' \rangle \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \\ \langle m''' | D_j | \mu_0 \rangle \langle \mu_1 | D_j | m' \rangle \\ + \frac{4\pi}{15} \sum_{m'' m'''} \langle m | D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_0 | D_j | m'' \rangle \\ \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \langle m''' | D_i | \mu_0 \rangle \langle \mu_1 | D_j | m' \rangle \\ + \frac{4\pi}{15} \sum_{m'' m'''} \langle m | D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_0 | D_j | m'' \rangle \\ \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \langle m''' | D_j | \mu_0 \rangle \langle \mu_1 | D_i | m' \rangle. \quad (A3, 12) \end{aligned}$$

Nous appellerons $\rho'_1, \rho'_2, \rho'_3$ les contributions de ces 3 termes à l'expression ρ' .

3) ÉVALUATION DE ρ'_3 . — On a donc

$$\begin{aligned} \rho'_3 = \frac{4\pi}{15} \left\{ e^{i\partial \mathcal{L}_t} e^{iF_z \omega t} \left[\sum_{\mu_1} D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_1 | D_j \right] e^{-iF_z \omega t} e^{-i\partial \mathcal{L}_t} \right\} \\ \times \left\{ \sum_{m'' m'''} \langle m'' | D_i | \mu_0 \rangle \langle \mu_0 | D_j | m'' \rangle \right. \\ \left. \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \right\}. \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} \sum_{\mu_0} \langle m'' | D_i | \mu_0 \rangle \langle \mu_0 | D_j | m'' \rangle \\ = \sum_{q \mu_0} C_{1I}(F, m'' ; q, \mu_0) C_{1I}(F, m'' ; q, \mu_0) = \delta_{m'' m''}. \end{aligned}$$

Donc l'opérateur $\sum_{\mu_0} D_i | \mu_0 \rangle \langle \mu_0 | D_j = \text{II}$ et il reste

$$\begin{aligned} \rho'_3 = \frac{4\pi}{15} \left\{ e^{i\partial \mathcal{L}_t} e^{iF_z \omega t} \text{II} e^{-iF_z \omega t} e^{-i\partial \mathcal{L}_t} \right\} \\ \left\{ \text{Trace} [\text{II} \tilde{\rho}(t)] \right\} = \frac{4\pi}{15} \text{II}. \quad (A3, 13) \end{aligned}$$

4) RÉDUCTION DES TERMES ρ'_1 ET ρ'_2 . — Nous montrerons maintenant que les termes ρ'_1 et ρ'_2

sont semblables. En effet, le terme de (A3, 12) donnant naissance à ρ'_2 est proportionnel à

$$\begin{aligned} \sum_{m'' m'''} \langle m | D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_0 | D_j | m'' \rangle \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \\ = \sum_{m'' m'''} (-1)^{q+q'} C_{1I}(F, m ; q, \mu_1) C_{1I}(F, m'' ; -q, \mu_0) \\ C_{1I}(F, m'' ; -q', \mu_0) C_{1I}(F, m' ; q', \mu_1) \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle. \end{aligned}$$

Changeant les indices muets m'', m''', μ_0 en $-m'', -m''', -\mu_0$ respectivement, utilisant la propriété (A3, 8), vraie pour $\tilde{\rho}(t)$ comme pour $\rho(0)$ et les relations de symétrie des coefficients de Glebsch-Gordan, on obtient :

$$\begin{aligned} \sum_{m'' m'''} (-1)^{q+q'} C_{1I}(F, m ; q, \mu_1) C_{1I}(F, -m'' ; -q, -\mu_0) \\ C_{1I}(F, -m'' ; -q', -\mu_0) C_{1I}(F, m' ; q', \mu_1) \\ \langle -m'' | \tilde{\rho}(t) | -m''' \rangle \\ = \sum_{m'' m'''} (-1)^{q+q'+2(1+I-F)+m''-m'''} \\ C_{1I}(F, m ; q, \mu_1) C_{1I}(F, m'' ; q, \mu_0) \\ C_{1I}(F, m'' ; q', \mu_0) C_{1I}(F, m' ; q', \mu_1) \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle. \end{aligned}$$

Or $I + 1 - F$ est entier et $2(I + 1 - F)$ est pair ; d'autre part, les seuls termes non nuls correspondent à

$$m''' = q + \mu_0, \quad m'' = q' + \mu_0,$$

donc

$$m'' - m''' = q' - q \quad \text{et} \quad q + q' + m'' - m''' = 2q'$$

qui est pair aussi. On obtient donc :

$$\begin{aligned} \sum_{m'' m'''} C_{1I}(F, m ; q, \mu_1) C_{1I}(F, m'' ; q, \mu_0) \\ C_{1I}(F, m'' ; q', \mu_0) C_{1I}(F, m' ; q', \mu_1) \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \\ = \sum_{m'' m'''} \langle m | D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_0 | D_j | m'' \rangle \\ \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \langle m'' | D_i | \mu_0 \rangle \langle \mu_1 | D_j | m' \rangle \end{aligned}$$

ce qui est semblable au terme donnant naissance à ρ'_1 . Il en résulte que

$$\rho'_1 + \rho'_2 = \rho'_1 + \frac{1}{6} \rho'_1 = \frac{7}{6} \rho'_1 \quad (A3, 14)$$

et qu'il suffit maintenant de calculer ρ'_1 .

5) MÉTHODE DE CALCUL DE ρ'_1 . — a) Élimination du temps. — Nous avons posé

$$\begin{aligned} \rho'_1 = \frac{8\pi}{5} \sum_{ij} \left\{ \sum_{\mu_1} e^{i\partial \mathcal{L}_t} e^{iF_z \omega t} D_i | \mu_1 \rangle \langle \mu_1 | D_j e^{-iF_z \omega t} e^{-i\partial \mathcal{L}_t} \right\} \\ \times \left\{ \sum_{m'' m'''} \langle m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \right. \\ \left. \langle m'' | D_j | \mu_0 \rangle \langle \mu_0 | D_i | m'' \rangle \right\}. \end{aligned}$$

Nous allons montrer que ce résultat est indépendant de t et peut être calculé par conséquent en faisant $t = 0$. Remarquons que l'opérateur

$$e^{-iF_z \omega t} e^{-i\mathcal{H}t} = R(t)$$

représente une rotation $R(t)$ qui transforme les états $|m\rangle_z$ et $|\mu\rangle_z$ quantifiés par rapport aux axes Oxyz en des états $|m\rangle_z = R(t)|m\rangle_z$ et $|\mu\rangle_z = R(t)|\mu\rangle_z$, correspondant aux mêmes valeurs propres m et μ des composantes de F et I respectivement sur un axe OZ, les axes OXYZ étant déduits de Oxyz par la rotation $R(t)$. Nous posons

$$R(t)|\mu_1\rangle = \sum_{\mu'_1} R_{\mu_1\mu'_1}(t)|\mu'_1\rangle \quad (A3, 15)$$

et on aura

$$\begin{aligned} \sum_{\mu_1} R(t)|\mu_1\rangle &< \mu_1 | R^{-1}(t) \\ &= \sum_{\mu_1\mu'_1\mu''_1} R_{\mu_1\mu'_1}(t) R_{\mu'_1\mu''_1}^*(t) |\mu''_1\rangle < \mu''_1 | \\ &= \sum_{\mu'_1\mu''_1} \delta_{\mu'_1\mu''_1} |\mu'_1\rangle < \mu''_1 | = \sum_{\mu_1} |\mu_1\rangle < \mu_1 |. \end{aligned} \quad (A3, 16)$$

d'après les propriétés d'orthogonalité des coefficients $R_{\mu_1\mu'_1}(t)$.

Il en résulte que

$$\begin{aligned} < m | \rho'_1 | m' \rangle &= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{m''m''' \\ \mu_0\mu_1}} < m | R^{-1}(t) D_i R(t) | \mu_1 \rangle \\ &< \mu_1 | R^{-1}(t) D_j R(t) | m' \rangle < m'' | \tilde{\rho}(t) | m''' \rangle \\ &< m''' | D_j R(t) | \mu_0 \rangle < \mu_0 | R^{-1}(t) D_i | m'' \rangle \\ &= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{m''m''' \\ \mu_0\mu_1}} < m | R^{-1}(t) D_i R(t) | \mu_1 \rangle \\ &< \mu_1 | R^{-1}(t) D_j R(t) | m' \rangle \\ &< m'' | \rho(0) | m''' \rangle < m''' | R^{-1}(t) D_j R(t) | \mu_0 \rangle \\ &< \mu_0 | R^{-1}(t) D_i R(t) | m'' \rangle. \end{aligned} \quad (A3, 17)$$

Or $R^{-1}(t) D_i R(t)$ a les éléments de matrices de la composante i de D sur les axes Oxyz, entre les états quantifiés sur les axes OXYZ = $R(t)$ Oxyz. Ce sont les mêmes que ceux de la composante i de D sur les axes OX'Y'Z' = $R^{-1}(t)$ Oxyz, entre états quantifiés sur Oxyz. Or pour tout vecteur V :

$$(V_i)_{X'Y'Z'} = \sum_k C_{ik} V_k$$

où les C_{ik} sont les coefficients d'une matrice unitaire :

$$\sum_i C_{ik} C_{il} = \delta_{kl}.$$

Donc

$$< m | R^{-1}(t) D_i R(t) | \mu \rangle = \sum_k C_{ik} < m | D_k | \mu \rangle$$

et

$$\begin{aligned} \sum_i < m | R^{-1}(t) D_i R(t) | \mu_1 \rangle &< \mu_0 | R^{-1}(t) D_i R(t) | m'' \rangle \\ &= \sum_{ikl} C_{ik} C_{il} < m | D_k | \mu_1 \rangle < \mu_0 | D_l | m'' \rangle \\ &= \sum_{kl} \delta_{kl} < m | D_k | \mu_1 \rangle < \mu_0 | D_l | m'' \rangle \\ &= \sum_k < m | D_k | \mu_1 \rangle < \mu_0 | D_k | m'' \rangle. \end{aligned}$$

Utilisation cette relation dans (A3, 17), on obtient

$$\begin{aligned} < m | \rho'_1 | m' \rangle &= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{m''m''' \\ \mu_0\mu_1}} < m | D_k | \mu_1 \rangle < \mu_1 | D_l | m' \rangle \\ &< m'' | \rho(0) | m''' \rangle < m''' | D_l | \mu_0 \rangle < \mu_0 | D_k | m'' \rangle \end{aligned}$$

Le résultat est bien indépendant de t .

b) Calcul de ρ'_1 pour $t = 0$. — Le raisonnement que l'on vient de faire est valable pour une rotation quelconque R . Il en résulte que

$$\begin{aligned} < m | R^{-1} \rho'_1 R | m' \rangle \\ &= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{m''m''' \\ \mu_0\mu_1}} < m | D_i | \mu_1 \rangle < \mu_1 | D_j | m' \rangle \\ &< m'' | R^{-1} \rho(0) R | m''' \rangle < m''' | D_j | \mu_0 \rangle < \mu_0 | D_i | m'' \rangle. \end{aligned} \quad (A3, 18)$$

Si $\rho(0)$ était un scalaire, $R^{-1} \rho(0) R = \rho(0)$ et $R^{-1} \rho'_1 R = \rho'_1$.

Si $\rho(0)$ se transforme dans une rotation comme la composante i, j d'un tenseur, on voit qu'il en est de même de ρ'_1 . Or, ρ'_1 dépend linéairement de $\rho(0)$ et sera la somme des résultats obtenus en remplaçant dans (A3, 18) $\rho(0)$ par chaque terme de (A3, 7). On obtiendra ainsi un terme scalaire et des termes de la forme

$$a'_{ij} \left[\frac{1}{2} (F_i F_j + F_j F_i) - \frac{1}{3} \delta_{ij} F^2 \right];$$

$\frac{a'_{ij}}{a_{ij}}$ sera indépendant de i et j .

Il suffira de chercher sa valeur en prenant par exemple le cas où $i = j = z, m = m' = F$. Le

terme $\frac{1}{2F+1}$ II dans (A3, 7) contribue à $< m | \rho'_1 | m' \rangle$ par

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2F+1} \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{m''m''' \\ \mu_0\mu_1}} [< m | D | \mu_1 \rangle < \mu_0 | D | m'' \rangle \\ &[< m''' | D | \mu_0 \rangle < \mu_1 | D | m' \rangle] \delta_{m''m'''} \\ &= \frac{1}{2F+1} \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{q q' \\ \mu_0\mu_1 m''}} C_{1I}(F, m; q, \mu_1) C_{1I}(F, m''; q, \mu_0) \\ &C_{1I}(F, m''; q', \mu_0) C_{1I}(F, m'; q', \mu_1) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2F+1} \frac{8\pi}{5} \sum_{q\mu_1} C_{1I}(F, m; q, \mu_1) C_{1I}(F, m'; q', \mu_1) \times \frac{2F+1}{3} \delta_{qq'} = \frac{8\pi}{15} \delta_{mm'}$$

$$\alpha = \frac{63}{10F(2F-1)(2F+1)} \times \sum_{\mu m} |C_{1I}(F, F; F-\mu, \mu) C_{1I}(F, m; F-\mu, m-F+\mu)|^2 \left[m^2 - \frac{F(F+1)}{3} \right] \quad (\text{A3, 19})$$

La contribution correspondante à ρ'_1 est donc $\frac{8\pi}{15} \text{ II}$ et à $\rho'_1 + \rho'_2$ elle est $\frac{28\pi}{45} \text{ II}$.

Pour les autres termes, le rapport a'_{ij}/a_{ij} sera déterminé par

$$\frac{a'_{ij}}{a_{ij}} < F \left| F_z^2 - \frac{1}{3} F^2 \right| F > = \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{\mu_0 \mu_1 \\ m'' m'''}} [< F | \mathbf{D} | \mu_1 > . < \mu_0 | \mathbf{D} | m'' >]$$

$$< m'' | F_z^2 - \frac{1}{3} F^2 | m''' > [< m''' | \mathbf{D} | \mu_0 > . < \mu_1 | \mathbf{D} | F >]$$

$$= \frac{8\pi}{5} \sum_{\substack{q\mu_1 \\ \mu_0 \mu_1 m''}} C_{1I}(F, F; q, \mu_1) C_{1I}(F, F; q', \mu_1) C_{1I}(F, m''; q, \mu_0) C_{1I}(F, m''; q', \mu_0) \left[m''^2 - \frac{F(F+1)}{3} \right].$$

D'où :

$$\frac{a'_{ij}}{a_{ij}} = \frac{16\pi}{21} \alpha (2F+1) \quad \text{par définition de } \alpha :$$

et finalement :

$$\rho'_1 + \rho'_2 = \frac{7}{6} \left\{ \sum_{ij} \frac{16\pi\alpha}{21} (2F+1) a_{ij} \left[\frac{F_i F_j + F_j F_i}{2} - \frac{1}{3} \delta_{ij} F^2 \right] \right\} + \frac{28\pi}{45} \text{ II} = \frac{8\alpha\pi}{9} (2F+1) \left\{ \rho(0) - \frac{1}{2F+1} \text{ II} \right\} + \frac{28\pi}{45} \text{ II}$$

$$\rho'_1 + \rho'_2 + \rho'_3 = \frac{8\pi(2F+1)}{9} \left\{ \alpha \rho(0) + \frac{1-\alpha}{2F+1} \text{ II} \right\}. \quad (\text{A3, 10})$$

Le calcul de l'expression (A3, 19) donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{Si } F = I + 1 & \quad \alpha = \frac{7}{100} \frac{(F+1)(2F+3)}{F(2F-1)} \\ \text{Si } F = I & \quad \alpha = \frac{7}{100} \frac{(2F-1)(2F+3)}{F(F+1)} \\ \text{Si } F = I - 1 & \quad \alpha = \frac{7}{100} \frac{F(2F-1)}{(F+1)(2F+3)}. \end{aligned}$$

Manuscrit reçu le 2 mars 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARRAT (J. P.), *J. Physique Rad.*, 1959, 20, 541.
- [2] SCHIFF (L. I.), *Phys. Rev.*, a) 1956 **103**, 443 ; b) 1956, **104**, 1481.
- [3] GUIOCHON (M. A.), BLAMONT (J. E.) et BROSEL (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1839 ; *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99. BLAMONT (J. E.), *Thèse*, Paris, 1957 ; *Ann. Physique*, 1957, **2**, 551.
- [4] BITTER (F.) et BROSEL (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 308. BROSEL (J.), *Thèse*, Paris, 1952 ; *Ann. Physique*, 1952, **7**, 622.
- [5] WEISSKOPF (V.), *Ann. Physique*, 1931, **9**, 23. BREIT (G.), *Rev. Mod. Physics*, 1933, **5**, 91.
- [6] Voir MITCHELL et ZEMANSKY, "Resonance Radiation and Excited Atoms", ch. 5.
- [7] VON KEUSSLER (V.), *Ann. der Phys.*, 1927, **82**, 793. LENNUIER (R.) et COJAN (J. L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1450. LENNUIER (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2230. OLSON (H. F.), *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 443. MROZOWSKI (S.), *Z. Physik*, 1931, **68**, 278.
- [8] BARRAT (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785.
- [9] WEBB (H. W.) et MESSENGER (H. A.), *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 319. GARRETT (P. H.), *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 779. HOLSTEIN (T.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1212. HOLSTEIN (T.), ALPERI (D.) et MCCOUBREY (A. O.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1257 ; 1951, **82**, 567 ; 1952, **85**, 985.
- [10] BARRAT (J. P.), *Thèse*, Paris, 1959, n° du microfilm C. N. R. S. 38, 808.