

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ÉTUDE DU POMPAGE OPTIQUE DANS LE FORMALISME DE LA MATRICE DENSITÉ (*)

Par J. P. BARRAT,

Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences, Caen.

et

C. COHEN-TANNOUDJI,

Laboratoire de Physique de l'E. N. S.

Résumé. — On étudie de façon détaillée les processus d'absorption et d'émission de photons de résonance optique par un ensemble d'atomes. Le rayonnement est traité quantiquement ; l'ensemble des atomes, représenté par une matrice densité dans l'état excité et l'état fondamental. On montre que sous l'influence de l'excitation lumineuse, l'état fondamental acquiert une durée de vie finie et une self-énergie. Des équations différentielles sont obtenues qui décrivent l'effet des différentes étapes du cycle de pompage optique sur la matrice densité dans l'état fondamental.

Abstract. — A detailed treatment is given for resonance absorption and emission radiation by an ensemble of atoms. Radiation is treated quantum-mechanically. The density matrix formalism is used to describe atoms in the ground and in the excited states. It is shown that the effect of optical excitation is to give the ground state a finite lifetime and a self energy. Differential equations are derived which describe the effect of the different steps of the optical pumping cycle on the density matrix in the ground state.

Introduction. — Nous nous proposons d'étudier l'évolution d'un ensemble d'atomes, possédant une structure Zeeman dans l'état fondamental, et éclairés par une source qui émet leur raie de résonance optique. Les atomes passent à certains instants dans l'état excité en absorbant un photon, puis retournent à l'état fondamental en émettant un autre. C'est le phénomène bien connu de la résonance optique. Il en résulte une modification des populations des sous-niveaux de l'état fondamental et de la cohérence qui existe entre eux. Le premier effet, dans le cas particulier d'une excitation en lumière σ_+ ou σ_- , n'est autre que le « pompage optique », pouvant créer un important taux d'orientation dans l'état fondamental, déjà souvent étudié [1]. Le deuxième effet a déjà été mis en évidence, en particulier dans l'étude de l'influence de l'intensité lumineuse créant le pompage optique sur la largeur des courbes de résonance magnétique de l'état fondamental [2], ou dans l'étude des phénomènes transitoires qui se produisent lors de l'éta-

blissement d'un champ de radiofréquence [3]. Notre étude généralise les résultats obtenus, en précisant l'évolution dans le temps, sous l'influence du pompage optique et du champ de radiofréquence créant la résonance magnétique, de la matrice densité qui représente l'ensemble des atomes. Les éléments diagonaux de cette matrice représentent les populations des sous-niveaux, les éléments non diagonaux la cohérence [4] qui existe entre eux. Nous obtenons certains résultats nouveaux, tels qu'une possibilité de conservation partielle de la cohérence lors de la résonance optique, la prévision de certains déplacements de la raie de résonance magnétique sous l'influence du pompage optique, et la possibilité de calculer simplement de manière générale les effets observés lors des expériences de « faisceau croisé » [5].

Le plan de cette étude est le suivant : nous précisons d'abord le formalisme mathématique (I) puis nous étudierons successivement l'excitation lumineuse (II) la retombée de l'état excité (III) et enfin le bilan global qui en résulte pour l'état fondamental (IV) ; l'effet d'un champ de haute fré-

(*) Un second article, faisant suite à celui-ci sera publié dans le prochain numéro du *Journal de Physique*.

quence sera étudié en dernier lieu (V). Moyennant certaines approximations que nous précisons, nous aboutissons à un système d'équations très voisin du système des équations de relaxation de Kubo-Tomita-Bloch-Ayant [6]. Nous montrerons que cette analogie est plus que mathématique, et que, malgré certaines différences, l'excitation lumineuse peut être considérée comme un processus de relaxation auquel sont associés plusieurs temps de relaxation longitudinaux et transversaux. La méthode utilisée pour traiter le champ de rayonnement et les notations sont très voisines de celles déjà utilisées par l'un de nous [7, 8]. Les notations non expliquées sont les mêmes que dans les publications précédentes.

Les parties (I), (II), (III) du plan précédent sont traitées ci-dessous. Les autres le seront dans un second article.

Les résultats de cette étude ont été publiés séparément aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences [9].

I. Formalisme mathématique. — 1. EXCITATION LUMINEUSE. — L'action de la source lumineuse sur un atome sera décrite par l'action d'un ensemble de N ondes planes, correspondant à N photons de vecteurs d'onde $k_1, k_2 \dots k_N$. Tous les k_i sont supposés parallèles, la direction du vecteur électrique étant la même pour toutes les ondes planes, parallèle au vecteur unitaire e_{λ_0} . Le nombre N est supposé très grand et on peut admettre une répartition des nombres d'ondes avec une densité $u(k) dk$ dans l'intervalle $(k, k + dk)$. $u(k)$ n'a de valeur notable que dans une bande de largeur Δ entourant la valeur k_0 correspondant à la transition optique considérée. Δ , largeur de raie de la source excitatrice, est supposé grand devant Γ , largeur naturelle du niveau excité, ω_e et ω_f , écarts Zeeman dans l'état excité et dans l'état fondamental :

$$\Delta \gg \Gamma, \omega_e, \omega_f. \quad (I, 1)$$

Dans la réalité physique, l'atome est soumis à une succession de trains d'ondes et le modèle adopté peut en sembler éloigné. Nous n'avons cependant pas pu trouver de modèle plus réaliste, permettant de conduire les calculs jusqu'au bout (*). Nous discutons dans l'appendice 1 la validité du modèle. Nous montrons qu'il n'a de sens qu'en calculant des moyennes sur un grand nombre d'atomes ce qui correspond bien aux expériences envisagées dans cet exposé.

2. ÉTATS DU SYSTÈME. — Les états du système, composé d'un atome et du champ de rayonnement que nous considérerons, sont de 3 types [7].

a) Les états où l'atome est dans le sous-niveau Zeeman de nombre quantique magnétique μ de

(*) Une des difficultés rencontrée est par exemple l'apparition d'effets d'interférence entre trains d'onde successifs.

l'état fondamental, en présence des N photons représentant l'onde incidente :

$$|\mu; k_1, k_2 \dots k_N, e_{\lambda_0} \rangle.$$

ou plus simplement $|\mu \rangle$.

b) Les états où l'atome a absorbé un photon de vecteur d'ondes k_i dans l'onde incidente et se trouve dans le sous-niveau Zeeman de nombre quantique magnétique m de l'état excité :

$$|m; k_1, \dots k_{i-1}, k_{i+1}, \dots k_N, e_{\lambda_0} \rangle$$

ou plus simplement $|m; -k_i \rangle$.

c) Les états où l'atome a absorbé le photon k_i et est retombé dans le sous-niveau Zeeman μ de l'état fondamental en réémettant un photon de vecteur d'ondes k et de polarisation caractérisée par le vecteur e_{λ}

$$|\mu; k_1, \dots k_{i-1}, k_{i+1} \dots k_N, e_{\lambda_0}; k, e_{\lambda} \rangle$$

ou plus simplement $|\mu; -k_i; k, \lambda \rangle$.

Si l'on prend comme zéro d'énergie, l'énergie des N photons de l'onde incidente, les énergies de ces 3 types d'états sont respectivement :

$$\mu\omega_f, k_0 - k_i + m\omega_e, k - k_i + \mu\omega_f$$

(dans tout ce qui suit, on a fait $\hbar = 1, c = 1$). Le vecteur d'état du système à l'instant t s'écrit :

$$|\Psi(t) \rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}(t) |\mu \rangle + \sum_{m,i} a_{m,i}(t) |m; -k_i \rangle + \sum_{\mu,i,k,\lambda} a_{\mu,i,k,\lambda}(t) |\mu; -k_i; k, \lambda \rangle. \quad (I, 2)$$

L'état initial, à l'instant $t = t_0$, est représenté par :

$$|\Psi(t_0) \rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}(t_0) |\mu \rangle \quad (I, 3)$$

où seuls les $a_{\mu}(t_0)$ sont non nuls. Le but du formalisme développé ci-dessous est de calculer les $a_{\mu}(t)$ et $a_{\mu; -k_i; k, \lambda}(t)$ qui décrivent l'état de l'atome avant et après le phénomène de résonance optique, ou plus précisément les éléments de la matrice densité $a_{\mu}(t) a_{\mu'}^*(t)$ et $\sum_{i,k,\lambda} a_{\mu; -k_i; k, \lambda}(t) a_{\mu'; -k_i; k, \lambda}^*(t)$, calculés en faisant la moyenne sur les N atomes identiques d'une vapeur. Les éléments diagonaux ($\mu = \mu'$) de cette matrice représentent les populations des niveaux μ , les éléments non diagonaux ($\mu \neq \mu'$) la « cohérence » entre les niveaux. Nous supposons qu'une telle cohérence existe à l'état initial

$$\overline{(a_{\mu}(t_0) a_{\mu'}^*(t_0))} \neq 0$$

et nous étudierons son évolution au cours du temps sous l'influence du pompage optique.

3. ÉQUATIONS D'ÉVOLUTION. — L'Hamiltonien du système comprend deux termes :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I. \quad (I, 4)$$

\mathcal{H}_0 représente l'énergie de l'atome et du champ de rayonnement. Il est diagonal et ses valeurs propres sont les énergies des états données ci-dessus. \mathcal{H}_I représente le couplage entre le rayonnement et l'atome. Ses seuls éléments de matrice non nuls sont donnés par (cf. [7], éq. (I, 13) et (I, 14))

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \mu | \mathcal{H}_I | m ; -k_i \rangle = A_{k_i} e^{-ik_i \cdot R} \langle \mu | e_{\lambda_0} \cdot D | m \rangle \\ \langle \mu ; -k_i ; k, \lambda | \mathcal{H}_I | m ; -k_i \rangle \\ = A_k e^{-ik \cdot R} \langle \mu | e_{\lambda} \cdot D | m \rangle \end{array} \right. \quad (\text{I, 5})$$

D est (à un facteur près) le moment dipolaire de l'atome. A_k dépend des fonctions d'onde de l'atome et est proportionnel à $\frac{1}{\sqrt{k}}$. R détermine la position de l'atome, qui dépend de sa vitesse v :

$$R = R_0 + vt$$

$|\Psi(t)\rangle$ satisfait à :

$$i \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I) |\Psi(t)\rangle. \quad (\text{I, 6})$$

Passons en représentation d'interaction. On pose :

$$\left\{ \begin{array}{l} |\Phi(t)\rangle = e^{i\mathcal{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle \\ = \sum_{\mu} b_{\mu}(t) |\mu\rangle + \sum_{m,i} b_{m; -k_i}(t) |m; -k_i\rangle \\ + \sum_{\mu,i,k,\lambda} b_{\mu; -k_i; k,\lambda}(t) |\mu; -k_i; k, \lambda\rangle \\ \mathcal{H}'_I(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_I(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t}. \end{array} \right. \quad (\text{I, 7})$$

Il vient :

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

Les coefficients b satisfont à :

$$\left\{ \begin{array}{l} i\dot{b}_{\mu} = \sum_{m,i} \langle \mu | \mathcal{H}'_I(t) | m ; -k_i \rangle b_{m; -k_i} \quad (\text{I, 9a}) \\ i\dot{b}_{m; -k_i} = \sum_{\mu} \langle m ; -k_i | \mathcal{H}'_I(t) | \mu \rangle b_{\mu} \\ + \sum_{\mu',k,\lambda} \langle m | \mathcal{H}'_I(t) | \mu' ; k, \lambda \rangle b_{\mu'; -k_i; k,\lambda} \quad (\text{I, 9b}) \\ i\dot{b}_{\mu; -k_i; k,\lambda} = \sum_m \langle \mu ; k, \lambda | \mathcal{H}'_I(t) | m \rangle b_{m; -k_i} \quad (\text{I, 9c}) \end{array} \right.$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \mu | \mathcal{H}'_I(t) | m ; -k_i \rangle = A_{k_i} e^{-ik_i \cdot R} \\ \langle \mu | e_{\lambda_0} \cdot D | m \rangle = e^{i(k_i - k_0 + \mu\omega_f - m\omega_e)t} \quad (\text{I, 10a}) \\ \langle \mu' ; k, \lambda | \mathcal{H}'_I(t) | m \rangle = \\ \langle \mu' ; -k_i ; k, \lambda | \mathcal{H}'_I(t) | m ; -k_i \rangle = A_k e^{-ik \cdot R} \\ \langle \mu' | e_{\lambda} \cdot D | m \rangle = e^{i(k - k_0 + \mu'\omega_f - m\omega_e)t} \quad (\text{I, 10b}) \end{array} \right.$$

(I, 9a) décrit l'absorption d'un photon et l'excitation de l'atome ; (I, 9b) décrit l'évolution de l'état excité ; (I, 9c) décrit la réémission d'un photon et le retour dans l'état fondamental.

II. Étude de l'excitation optique. — A. ÉVOLUTION DE L'ÉTAT FONDAMENTAL. — Le principe du calcul consiste à éliminer $b_{\mu'; -k_i; k,\lambda}$ entre (I, 9c) et (I, 9b), puis $b_{m; -k_i}$ entre (I, 9b) et (I, 9a).

1. *Elimination de $b_{\mu; -k_i; k,\lambda}$.* — On intègre (I, 9c) et on porte dans (I, 9b). Il vient, avec la condition initiale $b_{\mu'; -k_i; k,\lambda}(t_0) = 0$

$$\begin{aligned} i\dot{b}_{m; -k_i} &= \sum \langle m ; -k_i | \mathcal{H}'_I(t) | \mu \rangle b_{\mu} \\ &- i \sum_{\mu',k,\lambda,m'} \int_{t_0}^t \langle m | \mathcal{H}'_I(t) | \mu' k \lambda \rangle \\ &\langle \mu' k \lambda | \mathcal{H}'_I(t') | m' \rangle b_{m'; -k_i}(t') dt'. \end{aligned} \quad (\text{II, 1})$$

Le deuxième terme représente les effets de l'émission spontanée sur l'évolution de l'état excité. Le calcul de ce terme est identique à celui que l'on rencontre dans l'étude de l'émission de rayonnement par un atome isolé. On trouve que (II, 1) est équivalent à [7] :

$$\begin{aligned} i\dot{b}_{m; -k_i} &= \sum_{\mu} \langle m ; -k_i | \mathcal{H}'_I(t) | \mu \rangle b_{\mu} \\ &- i \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) b_{m; -k_i}(t) \end{aligned} \quad (\text{II, 2})$$

Γ et ΔE sont la largeur naturelle et la self énergie du niveau excité. Nous poserons :

$$\bar{k}_0 = k_0 + \Delta E.$$

2. *Elimination de $b_{m; -k_i}$.* — On intègre de même (II, 2) et on porte dans (I, 9a) avec la condition initiale $b_{m; -k_i}(t_0) = 0$

$$\begin{aligned} b_{\mu} &= - \sum_{m,i,\mu'} \int_{t_0}^t e^{-\left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right)(t-t')} \langle \mu | \mathcal{H}'_I(t) | m ; -k_i \rangle \\ &\langle m ; -k_i | \mathcal{H}'_I(t') | \mu' \rangle b_{\mu'}(t') dt'. \end{aligned} \quad (\text{II, 3})$$

Utilisant (I, 10a) et remplaçant la sommation sur i par une intégration sur k pondérée par la forme de la raie optique excitatrice $u(k)$ (cf. § I, 1) on obtient

$$\begin{aligned} b_{\mu} &= - \sum_{m,\mu'} \langle \mu | e_{\lambda_0} \cdot D | m \rangle \langle m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu' \rangle e^{i(\mu - \mu')\omega_f t} \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 dk \int_{t_0}^t e^{i[k - \bar{k}_0 - m\omega_e + \mu'\omega_f - k \cdot v + i\Gamma/2](t-t')} \\ &b_{\mu'}(t') dt' \end{aligned} \quad (\text{II, 4})$$

L'exponentielle qui figure sous l'intégrale est une fonction de k très rapidement oscillante, et dès que $t - t' \gg 1/\Delta$ où Δ est la largeur de $u(k)$, l'intégrale sur k du produit de cette fonction par $u(k)|A_k|^2$ qui varie très lentement, est nulle. Les seules valeurs de t' qui contribuent à un résultat non nul sont telles que $t > t' > t - (1/\Delta)$.

Si $b_{\mu'}(t)$ varie peu sur un intervalle de temps de l'ordre de $1/\Delta$ (ce que nous justifierons par la suite, cf. § IV, 3), on peut remplacer $b_{\mu'}(t')$ par

$b_{\mu}(t)$. L'intégrale sur t' se calcule alors aisément et il reste à calculer l'intégrale sur k :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 dk \frac{1 - e^{i(k - \tilde{k}_0 - m\omega_e + \mu'\omega_f - k \cdot v + i\Gamma/2)(t-t_0)}}{-i(k - \tilde{k}_0 - m\omega_e + \mu'\omega_f - k \cdot v + i\Gamma/2)}$$

Pour $t - t_0 \gg 1/\Gamma$, seul cas intéressant puisque la vitesse de variation de $b_{\mu}(t)$ est lente devant Γ (cf. § IV, 3) on peut négliger le terme exponentiel et il reste pratiquement

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 dk \frac{i}{k - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v) + i\Gamma/2} \quad (\text{II, 5})$$

et

$$b_{\mu}(t) = - [(\Gamma'/2) + i\Delta E'] \sum_{\mu'} A_{\mu\mu'} e^{i(\mu - \mu')\omega_f t} b_{\mu'}(t) \quad (\text{II, 6})$$

en posant :

$$A_{\mu\mu'} = \sum_m \langle \mu | e_{\lambda_0} \cdot D | m \rangle \langle m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu' \rangle \quad (\text{II, 7})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Gamma'}{2} = \int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 \frac{\Gamma/2}{[k - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)]^2 + (\Gamma^2/4)} dk \\ \Delta E' = \int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 \frac{k - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)}{[k - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)]^2 + (\Gamma^2/4)} dk \end{array} \right. \quad (\text{II, 8, a})$$

$$(\text{II, 8, b})$$

Dans ces expressions, nous avons négligé $m\omega_e$ et $\mu'\omega_f$, qui sont très petits devant la largeur Δ de $u(k)$ qui détermine la vitesse de variation de $u(k)|A_k|^2$. Nous avons remplacé de même $k_0 \cdot v$ par $k_0 v$ (effet Doppler qui n'est pas très petit devant Δ , mais devant k_0 , n'introduisant donc ainsi qu'une erreur négligeable.)

3. *Interprétation physique de Γ' .* — La partie réelle de (II, 5) est une courbe de Lorentz, de largeur Γ centrée au point $\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v$, dont l'aire est égale à π . Γ étant très petit devant Δ , l'intégrale (II, 8a) est peu différente de

$$\Gamma'/2 \sim \int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 \pi \delta[k - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)] dk = \pi u(\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v) |A_{\tilde{k}_0}|^2 \quad (\text{II, 9})$$

Γ' s'interprète comme proportionnel à la probabilité par unité de temps que l'atome quitte l'état fondamental en absorbant un photon. Cette probabilité, calculée au moyen de la théorie des perturbations, est en effet $\Gamma' A_{\mu\mu}$ pour le niveau μ .

$1/\Gamma' A_{\mu\mu}$ s'interprète donc comme une durée de vie T_{μ} du sous-niveau μ . T_{μ} dépend de μ par $A_{\mu\mu}$, c'est-à-dire par l'état de polarisation de la lumière, et est inversement proportionnelle à l'intensité

lumineuse excitatrice à la fréquence d'absorption déplacée par effet Doppler $\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v$.

Nous poserons $\Gamma' = 1/T_p$ (II, 10), pour nous conformer à des notations déjà utilisées [3].

4. *Interprétation physique de $\Delta E'$.* — La partie imaginaire de (II, 5) est une courbe de dispersion de largeur Γ , centrée au point $\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v$. L'intégrale (II, 8b) est nulle si le centre k_1 de la raie excitatrice est confondu avec $\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v$. En prenant pour $u(k)$ une forme simple telle qu'un créneau ou une courbe de Lorentz, on peut préciser l'allure générale de variation de $\Delta E'$ avec $k_1 - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)$: $\Delta E'$ commence à croître avec $k_1 - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)$. Un maximum est atteint pour $k_1 - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)$ de l'ordre de $\Delta/2$ où Δ est la largeur de $u(k)$. L'ordre de grandeur de ce maximum est $\Gamma'_0/2$ où Γ'_0 est la valeur de Γ' lorsque $k_1 = \tilde{k}_0 + k_0 \cdot v$; $\Delta E'$ décroît ensuite et varie comme $\frac{\Gamma'_0}{2} \frac{\Delta}{k_1 - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)}$

pour $\Delta \ll k_1 - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)$.

L'interprétation physique de $\Delta E'$ est la suivante : Considérons un atome dans l'état fondamental en présence d'un photon dont l'énergie k_1 ne coïncide pas avec l'énergie résonnante $\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v$. L'absorption réelle du photon par l'atome ne peut avoir lieu : en effet l'énergie ne serait pas conservée. Mais cette transition peut se faire de façon « virtuelle » à condition de durer un temps inférieur

à $\frac{1}{k_1 - (\tilde{k}_0 + k_0 \cdot v)}$ en vertu de la 4^e relation d'incertitude. L'effet de ces transitions virtuelles sur l'atome est de ramener dans l'état fondamental une partie de l'énergie du niveau excité, donc de déplacer le niveau fondamental. $\Delta E'$ est donc la self-énergie de l'état fondamental en présence du rayonnement excitateur. (Remarquons également que par suite de ces transitions virtuelles, les photons se propagent moins vite au sein de la vapeur atomique ; le déplacement qui apparaît dans nos calculs est donc étroitement lié à la dispersion de cette vapeur atomique.)

Notre formalisme, tenant compte uniquement du niveau de résonance, ne peut décrire l'effet des transitions virtuelles vers tous les niveaux excités. Nous montrerons cependant plus loin (chap. IV) que si nous ne pouvons atteindre la self-énergie absolue de l'état fondamental, nous pouvons apprécier la différence des self-énergies des sous-niveaux μ . C'est cette différence qui est intéressante parce qu'elle se manifeste sous forme d'un déplacement de la raie de résonance magnétique. Signalons qu'un déplacement de ce genre vient d'être observé expérimentalement par l'un d'entre nous [10].

5. *Introduction de la matrice densité.* — L'équation (II, 6) permet d'écrire :

$$\left\{ \begin{aligned} b_{\mu} &= -\left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E'\right) \sum_{\mu''} A_{\mu\mu''} e^{i(\mu-\mu'')\omega_j t} b_{\mu''} \\ b_{\mu}^* &= -\left(\frac{1}{2T_p} - i\Delta E'\right) \sum_{\mu''} A_{\mu''\mu} e^{i(\mu''-\mu)\omega_j t} b_{\mu''}^* \end{aligned} \right. \quad (\text{II, 11})$$

Posons

$$\rho_{\mu\mu'} = b_{\mu} b_{\mu'}^* \quad (\text{II, 12})$$

$\rho_{\mu\mu'}$ est un élément de la matrice densité représentant l'état de l'atome dans l'état fondamental. A partir de (II, 11) on peut calculer la vitesse de variation de la matrice densité $\frac{d^{(1)}}{dt} \rho_{\mu\mu'}$ due au processus d'excitation.

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d^{(1)}}{dt} \rho_{\mu\mu'} &= -\left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E'\right) \sum_{\mu''} A_{\mu\mu''} e^{i(\mu-\mu'')\omega_j t} \rho_{\mu''\mu'} \\ &\quad -\left(\frac{1}{2T_p} - i\Delta E'\right) \sum_{\mu''} A_{\mu''\mu} e^{i(\mu''-\mu)\omega_j t} \rho_{\mu\mu''} \end{aligned} \right. \quad (\text{II, 13})$$

Les équations (II, 13) sont strictement équivalentes aux équations (II, 11). Effectuons maintenant la moyenne des 2 membres de l'équation (II, 13) par rapport à l'ensemble des N atomes de la vapeur. Nous voyons apparaître au 2^e membre

des termes tels que $\left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E'\right) \rho_{\mu\mu'}$. L'effet Doppler varie d'un atome à l'autre. Il en est donc de même pour $1/T_p$ et $\Delta E'$. Mais, par suite des chocs, la valeur de $\rho_{\mu\mu'}$ pour un atome déterminé et sa vitesse n'ont pas de corrélation précise de sorte que l'on peut calculer la moyenne indépendamment pour les deux facteurs $(1/2T_p) + i\Delta E'$ et $\rho_{\mu\mu'}$ du produit précédent. Nous redéfinissons donc $1/2T_p$ et $\Delta E'$ comme étant les moyennes des expressions (II, 8a) et (II, 8b) par rapport à la fonction de distribution de $k_0 \cdot v$ qui n'est autre que la courbe d'absorption Doppler.

Dans ces conditions l'équation (II, 13) valable pour chaque atome, est valable pour la matrice densité qui représente un ensemble de N atomes. Elle nous permet de décrire l'évolution des populations des niveaux ($\rho_{\mu\mu}$) et de la cohérence entre eux ($\rho_{\mu\mu'}$) sous l'influence de l'excitation lumineuse.

6. *Etude de cas particuliers.* — a) *Excitation en lumière σ_+ ou σ_- ou π .*

Dans ce cas, les éléments de matrice

$$\langle \mu | e_{\lambda_0} \cdot D | m \rangle$$

ne diffèrent de 0 que si $m - \mu = +1, -1$ ou 0 respectivement. Dans ce cas $A_{\mu\mu'}$ n'est différent de 0 que pour $\mu = \mu'$. Une telle excitation est dite non cohérente. C'est le cas usuel des expé-

riences de pompage optique. Dans ce cas (II, 13) s'écrit

$$\frac{d^{(1)}}{dt} \rho_{\mu\mu'} = -\left[\frac{1}{2T_p} (A_{\mu\mu} + A_{\mu'\mu'}) + i\Delta E' (A_{\mu\mu} - A_{\mu'\mu'}) \right] \rho_{\mu\mu'} \quad (\text{II, 14})$$

Cette équation met bien en évidence, la constante de temps $T_{\mu\mu'}$ telle que

$$\frac{1}{T_{\mu\mu'}} = \frac{1}{2T_p} (A_{\mu\mu} + A_{\mu'\mu'}),$$

avec laquelle la cohérence disparaît, la variation de la distance énergétique $\Delta E' (A_{\mu\mu} - A_{\mu'\mu'})$ entre les deux niveaux — et la « durée de vie » T_{μ} telle que $1/T_{\mu} = 1/T_{\mu\mu} = A_{\mu\mu}/T_p$ du niveau μ .

b) *Excitation « cohérente ».* — C'est le cas général où $A_{\mu\mu'} \neq 0$ même pour $\mu \neq \mu'$. C'est en particulier le cas des expériences de « faisceau croisé » [5]. Notre formalisme permet aisément de calculer l'absorption d'un faisceau lumineux. En effet, le nombre de photons absorbés par unités de temps est égal au nombre d'atomes qui quittent l'état fondamental par unité de temps. L'absorption est donc donnée par $-\sum_{\mu} (d^{(1)} \rho_{\mu\mu}/dt)$.

B. *ÉVOLUTION DE L'ÉTAT EXCITÉ.* — L'intégration de (II, 2) donne :

$$i b_{m; -k_i} = \sum_{\mu} \int_{t_0}^t e^{-(\Gamma/2 + i\Delta E)(t-t')} \langle m; -k_i | \mathcal{H}_1'(t') | \mu \rangle b_{\mu}(t') dt' \quad (\text{II, 15})$$

Prenant le complexe conjugué, l'indice m étant remplacé par m' , et multipliant membre à membre l'équation ainsi obtenue par (II, 2) on trouve

$$\begin{aligned} b_{m; -k_i} b_{m'; -k_i}^* &= -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right) b_{m; -k_i} b_{m'; -k_i}^* \\ &\quad + \sum_{\mu\mu'} e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_j]t} \langle m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu \rangle \\ &\quad \langle \mu' | e_{\lambda_0} \cdot D | m' \rangle |A_{k_i}|^2 \\ &\quad \int_{t_0}^t e^{-i(k_i \cdot \tilde{k}_0 + \mu'\omega_j - m'\omega_e - k_i \cdot v - i\Gamma/2)(t-t')} b_{\mu}(t) b_{\mu'}^*(t') dt' \end{aligned} \quad (\text{II, 16})$$

Nous nous intéressons à la cohérence dans l'état excité et aux populations des sous-niveaux m , mais non au photon k_i absorbé. Nous étudions donc la quantité

$$\rho_{mm'} = \sum_i b_{m; -k_i} b_{m'; -k_i}^* = \int b_{m; -k} b_{m'; -k}^* u(k) dk$$

dont la dérivée $\frac{d}{dt} \rho_{mm'}$ est donnée par (II, 16) et son complexe conjugué. On rencontre alors les

mêmes intégrales qu'au § II A 2 et on trouve (cf. réf. 8)

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_i} b_{m; -\mathbf{k}_i} b_{m'; -\mathbf{k}_i}^* &= -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right) \sum_{\mathbf{k}_i} b_{m; -\mathbf{k}_i} b_{m'; -\mathbf{k}_i}^* \\ &+ \left(\frac{\Gamma'}{2} - i\Delta E'\right) e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_f]t} \\ &< m | \mathbf{e}_{\lambda_0} \cdot \mathbf{D} | \mu \rangle \sum_{\mu\mu'} \rho_{\mu\mu'} < \mu' | \mathbf{e}_{\lambda_0} \cdot \mathbf{D} | m' \rangle \end{aligned} \quad (\text{II}, 17)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{mm'}}{dt} &= -\Gamma \rho_{mm'} + \frac{1}{T_p} \sum_{\mu\mu'} e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_f]t} \\ &< m | \mathbf{e}_{\lambda_0} \cdot \mathbf{D} | \mu \rangle \rho_{\mu\mu'} < \mu' | \mathbf{e}_{\lambda_0} \cdot \mathbf{D} | m' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II}, 18)$$

Le 1^{er} terme du 2^e membre de (II, 18) représente l'émission spontanée, le 2^e terme l'effet du pompage à partir de l'état fondamental.

III. Étude de la réémission de rayonnement. —

1. MATRICE DENSITÉ APRÈS RÉÉMISSION DE RAYONNEMENT EXPRIMÉE EN FONCTION DE L'ÉTAT EXCITÉ. — L'intégration de l'équation (I, 9c) donne :

$$ib_{\mu; -\mathbf{k}_i; k, \lambda}(t) = \sum_m \int_{t_0}^t < \mu; k, \lambda | \mathcal{H}_I(t') | m \rangle b_{m; -\mathbf{k}_i}(t') dt'. \quad (\text{III}, 1)$$

Comme au § II-B, nous prenons l'équation complexe conjuguée, avec l'indice μ' remplaçant μ , et multiplions membre à membre cette équation et (I, 9, c) :

$$\begin{aligned} b_{\mu; -\mathbf{k}_i; k, \lambda} b_{\mu'; -\mathbf{k}_i; k, \lambda}^* &= \sum_{mm'} e^{i[(m'-m)\omega_e - (\mu'-\mu)\omega_f]t} |A_k|^2 \\ &< \mu | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m \rangle < m' | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | \mu' \rangle \\ &\int_{t_0}^t e^{i[\tilde{k}_0 - k + k \cdot \mathbf{v} - \mu\omega_f + m\omega_e](t-t')} b_{m'; -\mathbf{k}_i}^*(t') b_{m; -\mathbf{k}_i}(t') dt'. \end{aligned} \quad (\text{III}, 2)$$

Nous nous intéressons là encore à la cohérence globale qui existe dans l'état fondamental de l'atome après réémission, ainsi qu'aux populations des niveaux $|\mu\rangle$, et non aux photons absorbés ou réémis. Nous devons donc sommer les 2 membres de (III, 2) par rapport à \mathbf{k}_i, k, λ . La sommation sur i revient en fait à supprimer l'indice $-\mathbf{k}_i$ dans les deux membres. La sommation sur (k, λ) comporte une sommation sur $|k|$ puis sur la direction de \mathbf{k} et la polarisation λ . La sommation sur $|k|$ conduit à évaluer

$$\begin{aligned} \sum_{|k|} |A_k|^2 \int_{t_0}^t e^{i[\tilde{k}_0 - k + k \cdot \mathbf{v} - \mu\omega_f + m\omega_e](t-t')} \\ \sum_{\mathbf{k}_i} b_{m'; -\mathbf{k}_i}^*(t') b_{m; -\mathbf{k}_i}(t') dt' = \frac{3}{8\pi} \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right) \rho_{mm'}(t) \end{aligned} \quad (\text{III}, 3)$$

le calcul étant déjà fait dans la théorie de l'émission spontanée [7] ; on a donc :

$$\begin{aligned} \sum_{i|k|} b_{\mu; -\mathbf{k}_i; k, \lambda} b_{\mu'; -\mathbf{k}_i; k, \lambda}^* \\ = \frac{3}{8\pi} \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right) \sum_{mm'} e^{i[(m'-m)\omega_e - (\mu'-\mu)\omega_f]t} \\ < \mu | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m \rangle < m' | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | \mu' \rangle \rho_{mm'}. \end{aligned} \quad (\text{III}, 4)$$

Cette équation permet de calculer la quantité de lumière de fluorescence émise par unité de temps dans une direction déterminée avec un état de polarisation donné, qui n'est autre que

$$\frac{d}{dt} \sum_{\mu, i|k|} [b_{\mu; -\mathbf{k}_i; k, \lambda} b_{\mu'; -\mathbf{k}_i; k, \lambda}^*] \quad (\text{cf. réf. 8})$$

Pour achever la sommation sur k , il convient d'explicitier la nature des éléments de matrice $< \mu | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m \rangle$. Nous nous limiterons au cas d'un état fondamental du moment angulaire électronique $J = 0$ avec spin nucléaire I , avec comme état excité le sous-niveau hyperfin F d'un niveau de moment angulaire électronique $J = 1$ (cas des isotopes impairs du mercure, pour la raie $2\ 537\ \text{\AA}$, $6\ ^1S_0 - 6\ ^3P_1$). Avec les notations de la référence 7, on a :

$$\begin{aligned} < \mu | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m \rangle &= C_{\text{I}I}(F, m; m - \mu, \mu) \\ < \mu = 0 | \mathbf{e}_{\lambda} \cdot \mathbf{D} | m_J = m - \mu \rangle_{I=0} \end{aligned} \quad (\text{III}, 5)$$

$C_{\text{I}I}(F, m; m - \mu, \mu)$ est un coefficient de Clebsch-Gordan. Le principe du calcul est évidemment le même pour le cas des atomes alcalins pour lesquels la transposition des résultats est aisée.

La sommation sur les angles donne alors [7] :

$$\frac{8\pi}{3} \delta_{m-\mu, m'-\mu'}$$

et il reste :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_i} b_{\mu; -\mathbf{k}_i; k, \lambda} b_{\mu'; -\mathbf{k}_i; k, \lambda}^* \\ = \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E\right) \sum_{m-m'=\mu-\mu'} e^{i(\mu'-\mu)(\omega_e - \omega_f)t} \\ C_{\text{I}I}(F, m; m - \mu, \mu) C_{\text{I}I}(F, m'; m' - \mu', \mu') \rho_{mm'} \end{aligned}$$

et finalement, la vitesse de variation de la matrice densité de l'état fondamental $d^{(2)} \rho_{\mu\mu'} / dt$ due au processus de retombée est donnée par :

$$\begin{aligned} d^{(2)} \rho_{\mu\mu'} / dt &= \sum_{i, k} \frac{d}{dt} (b_{\mu; -\mathbf{k}_i; k, \lambda} b_{\mu'; -\mathbf{k}_i; k, \lambda}^*) \\ &= \Gamma \sum_{m-m'=\mu-\mu'} e^{i(\mu'-\mu)(\omega_e - \omega_f)t} \\ &C_{\text{I}I}(F, m; m - \mu, \mu) C_{\text{I}I}(F, m'; m' - \mu', \mu') \rho_{mm'}. \end{aligned}$$

On voit qu'on ne peut avoir $d^{(2)} \rho_{\mu\mu'} / dt \neq 0$ pour $\mu \neq \mu'$ que si $\rho_{mm'} \neq 0$ au moins pour certains

couples (m, m') tels que $m \neq m'$. En d'autres termes, il ne peut y avoir de cohérence dans l'état fondamental après réémission de rayonnement que s'il y en a dans l'état excité avant l'émission.

2. MATRICE DENSITÉ APRÈS RÉÉMISSION DE RAYONNEMENT EXPRIMÉE EN FONCTION DE L'ÉTAT FONDAMENTAL. — Nous allons chercher à exprimer la vitesse de variation de $\rho_{\mu\mu'}$ due à la réémission d'un photon en fonction des valeurs de $\rho_{\mu\mu'}$ avant l'absorption en éliminant $\rho_{mm'}$ entre (II, 18) et (III, 7). L'intégration de (II, 18) donne

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{mm'} &= \frac{e^{-\Gamma t}}{T_p} \sum_{\mu\mu'} \int_{t_0}^t e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_f - i\Gamma]t'} \\ &< m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu \rangle \rho_{\mu\mu'}(t') < \mu' | e_{\lambda_0} \cdot D | m' \rangle dt'. \quad (\text{III, 8}) \end{aligned}$$

Si l'on reporte (III, 8) dans (III, 7) on obtient

$$\begin{aligned} \frac{d^{(2)} \rho_{\mu\mu'}}{dt} &= \frac{\Gamma}{T_p} \sum_{\mu''\mu'''} e^{i[(\mu-\mu') - (\mu''-\mu''')]\omega_f t} \\ &\sum_{\substack{m, m' \\ m-m'=\mu-\mu''}} < m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu'' \rangle < \mu''' | e_{\lambda_0} \cdot D | m' \rangle \\ &C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu) C_{1I}(F, m'; m' - \mu', \mu') \\ &\int_{t_0}^t e^{i[(\mu'-\mu)\omega_e + (\mu''-\mu''')\omega_f + i\Gamma](t-t')} \rho_{\mu''\mu'''}(t') dt'. \quad (\text{III, 9}) \end{aligned}$$

L'interprétation physique de ce résultat est la suivante : la retombée dans l'état fondamental à l'instant t dépend de toute l'« histoire » de l'état fondamental entre t_0 et t . Mais le facteur $e^{-\Gamma(t-t')}$ fait que les valeurs de $\rho_{\mu''\mu'''}(t')$ pour des instants t' , très antérieurs à $t - (1/\Gamma)$ contribuent très peu. En effet, les atomes qui réémettent et retombent dans l'état fondamental à l'instant t l'ont quitté à un instant t' , et $t - t'$ ne dépasse guère $1/\Gamma$, durée de vie de l'état excité.

Si nous admettons que la vitesse de variation de $\rho_{\mu''\mu'''}(t)$ est lente devant $1/\Gamma$ (ce que nous justifions plus loin, cf. § IV, 6) on peut donc remplacer dans (III, 9) $\rho_{\mu''\mu'''}(t')$ par $\rho_{\mu''\mu'''}(t)$ et l'intégrale sur t' , pour des instants t tels que $t - t_0 \gg 1/\Gamma$, seul cas intéressant en pratique, se réduit à

$$\frac{\rho_{\mu''\mu'''}(t)}{\Gamma + i[(\mu - \mu')\omega_e - (\mu'' - \mu''')\omega_f]}.$$

Donc, la variation de la matrice densité due à la retombée de l'état excité est donnée par :

$$\frac{d^{(2)} \rho_{\mu\mu'}}{dt} = \frac{\Gamma}{T_p} \sum_{\mu''\mu'''} \frac{\rho_{\mu''\mu'''}(t) B_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'}}{\Gamma + i[(\mu - \mu')\omega_e - (\mu'' - \mu''')\omega_f]} \quad (\text{III, 10})$$

avec

$$\begin{aligned} B_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'} &= \sum_{m-m'=\mu-\mu''} < m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu'' \rangle < \mu''' | e_{\lambda_0} \cdot D | m' \rangle \\ C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu) &C_{1I}(F, m'; m' - \mu', \mu'). \quad (\text{III, 11}) \end{aligned}$$

APPENDICE I

Justification du modèle décrivant l'excitation lumineuse. — Un état tel que

$$|k_1 \dots k_i \dots k_N \rangle \quad (1)$$

est un état stationnaire du champ de rayonnement lorsqu'il n'interagit pas avec les atomes. Chaque photon de vecteur d'onde k_i , est associé à une onde plane indéfinie $e^{ik_i r}$, ce qui signifie physiquement que la probabilité pour que le photon se manifeste dans une interaction en un point quelconque de l'espace est la même dans tout l'espace et est constante dans le temps.

Un état tel que

$$|\Psi \rangle = \sum_{k_1 \dots k_N} \alpha(k_1 \dots k_N) |k_1 \dots k_i \dots k_N \rangle \quad (2)$$

peut, par un choix convenable des α , représenter un paquet d'ondes qui se propage. Il représente donc de manière beaucoup plus réaliste la situation physique : une source émet des trains d'ondes qui passent l'un après l'autre au point où se trouve un atome. La matrice densité représentant $|\Psi \rangle$ par rapport aux états de base du type (1) du champ de rayonnement n'est pas diagonale. $|\Psi \rangle$ n'est en général pas un état propre de l'Hamiltonien du champ de rayonnement en l'absence d'interaction. Il est beaucoup plus difficile de mener les calculs en prenant comme état initial un état du type (2) qu'un état du type (1).

Une difficulté analogue se présente en théorie de la relaxation spin-réseau dans les solides pour la représentation des ondes de phonons dues à l'agitation thermique (réseau). On est amené à représenter le réseau par un mélange statistique d'états, en équilibre thermique, donc par une matrice densité diagonale, et on suppose que l'énergie du réseau est tellement grande devant celle des spins que les échanges d'énergie entre les spins et le réseau ne modifient pas la matrice densité de celui-ci. La première hypothèse se justifie par le fait que nous ne disposons d'aucune donnée précise sur le réseau, et que les effets liés à la présence d'éléments de matrice non diagonaux par rapport au réseau ont une moyenne nulle quand on étudie l'action du réseau sur un très grand nombre de spins, c'est-à-dire si on répète un très grand nombre de fois une même expérience.

Guidés par cette analogie, nous représenterons l'excitation lumineuse par une matrice densité diagonale. Comme nous étudions toujours en pratique l'action du rayonnement sur un très grand nombre d'atomes, cela revient à faire en même temps un très grand nombre d'expériences, et l'on peut alors négliger les effets des termes non diagonaux, dont la moyenne est nulle parce que leur phase varie aléatoirement d'une expérience à une autre. Or, nos équations sont linéaires, par rapport à la ma.

trice densité, et l'on peut admettre que tous les états présents dans le mélange statistique initial correspondent aux mêmes valeurs des paramètres T_p , $\Delta E'$, etc... (c'est-à-dire au même flux lumineux excitateur). Il est alors suffisant de faire le calcul, comme nous l'avons fait, pour un seul état du type (1). On admet en outre que l'absorption du

rayonnement par les atomes ne modifie pratiquement pas ses caractéristiques, c'est-à-dire que la matrice densité représentant l'état de l'ensemble du système en ce qui concerne le rayonnement (la trace étant prise sur les états de l'atome) reste toujours la même.

Manuscrit reçu le 16 janvier 1961.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KASTLER (A.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 460.
BROSSEL (J.), *Quantum Electronics* (édité par Ch. H. Townes, Columbia University Press), p. 82.
- [2] CAGNAC (B.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 863.
- [3] CAGNAC (B.) et BARRAT (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 534.
- [4] COHEN-TANNOUJJI (C.), *Suppl. Nuovo Cimento*, 1960 (à paraître).
- [5] DEHMELT (H. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1924. BELL (W. E.) et BLOOM (A. L.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1559.
- [6] ABRAGAM (A.), *Principles of nuclear magnetism*, Oxford Press, chap. 8.
- [7] BARRAT (J. P.), *Thèse*, Paris, 1959 ; *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 541, 633, 657.
- [8] BARRAT (J. P.), *Proc. Roy. Soc.*, Density matrix formalism applied to light beat experiments (à paraître).
- [9] BARRAT (J. P.) et COHEN-TANNOUJJI (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **252**, 93, 255.
- [10] COHEN-TANNOUJJI (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **252**, 394.