

ÉLARGISSEMENT ET DÉPLACEMENT DES RAIES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE CAUSÉS PAR UNE EXCITATION OPTIQUE *

Par J. P. BARRAT,

Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences, Caen.

et C. COHEN-TANNOUJJI,

Laboratoire de Physique de l'E. N. S., 24, rue Lhomond, Paris (5^e).

Résumé. — L'effet global des processus d'absorption et d'émission de photons de résonance optique sur l'état fondamental d'un ensemble d'atomes est étudié à partir d'équations d'évolution établies précédemment. On met ces équations sous une forme plus simple grâce à une « approximation séculaire », toujours valable dans les cas pratiques. On tient compte également de l'effet éventuel d'un champ de radiofréquence. Certains résultats sont établis, tels que : la description du pompage optique comme un processus de relaxation dans l'état fondamental ; la possibilité d'une conservation partielle de la cohérence au cours du cycle de pompage ; la prévision de certains déplacements des raies de résonance magnétique sous l'influence de l'excitation optique ; l'expression des signaux de détection optique à partir des éléments de la matrice densité dans l'état fondamental.

Abstract. — The total effect of absorption and emission of resonance radiation on the ground state of an ensemble of atoms is derived from equations established in an earlier paper. These equations are put in a simpler form by means of a "secular approximation" which is satisfied in all practical cases. The effect of a radiofrequency field is taken into account. Some of the results obtained are : description of optical pumping as a relaxation process in the ground state ; possibility of a partial conservation of coherence during the pumping cycle ; prediction of some shifts of the magnetic resonance lines under the influence of the optical excitation ; expression for the optically detected signals as a function of the elements of the density matrix in the ground state.

IV. ÉVOLUTION GLOBALE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL.

A. Équations d'évolution. — 1. ÉTABLISSEMENT DES ÉQUATIONS. — Pour obtenir l'évolution globale de la matrice densité ρ représentant l'ensemble des atomes dans l'état fondamental, nous ajoutons les effets de l'excitation optique, décrits par (II, 13), et ceux de la retombée, décrits par (III, 10), obtenant :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu'} = & - \left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E' \right) \sum_{\mu''} A_{\mu\mu''} \rho_{\mu''\mu'} e^{i(\mu-\mu'')\omega_f t} \\ & - \left(\frac{1}{2T_p} - i\Delta E' \right) \sum_{\mu''} A_{\mu''\mu'} \rho_{\mu\mu''} e^{i(\mu''-\mu')\omega_f t} \\ & + \frac{\Gamma}{T_p} \sum_{\mu''\mu'''} \rho_{\mu''\mu'''} \\ & e^{i[(\mu-\mu')-(\mu''-\mu''')]\omega_f t} \frac{B_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'}}{\Gamma + i[(\mu-\mu')\omega_e - (\mu''-\mu''')\omega_f]} \end{aligned} \tag{IV-1}$$

Le système d'équations différentielles linéaires auquel obéissent les $\rho_{\mu\mu'}$ a pour coefficients soit des constantes d'ordre de grandeur $\frac{1}{T_p}$ ou $\Delta E'$, soit des

(*) Cette étude fait suite à un premier article paru dans le précédent numéro du *Journal de Physique* [1].

constantes de même ordre de grandeur multipliées par des exponentielles $e^{ir\omega_f t}$ (r entier).

2. RÉSOLUTION DES ÉQUATIONS (IV-1) PAR APPROXIMATIONS SUCCESSIVES. APPROXIMATION SÉCULAIRE. — Nous montrons en appendice I que le système obtenu (IV-2) en ne gardant que les coefficients constants du second membre des équations (IV-1),

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu'} = & - \left[\left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E' \right) A_{\mu\mu} \right. \\ & + \left. \left(\frac{1}{2T_p} - i\Delta E' \right) A_{\mu'\mu'} \right] \rho_{\mu\mu'} \\ & + \frac{\Gamma}{T_p} \sum_{\substack{\mu''\mu''' \\ \mu''-\mu'''=\mu-\mu'}} \frac{B_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'}}{\Gamma + i(\mu-\mu')(\omega_e - \omega_f)} \rho_{\mu''\mu'''} \end{aligned} \tag{IV-2}$$

a pour solution une solution approchée de (IV-1), lorsque les condition (IV-3)

$$\begin{cases} \omega_f / \Delta E' \gg 1 \\ \omega_f T_p \gg 1 \end{cases} \tag{IV-3}$$

sont satisfaites. L'erreur commise sur la solution si l'on remplace (IV-1) par (IV-2) est de l'ordre de $1/\omega_f T_p$. Cette approximation, dite « approximation séculaire », sera faite dans tout ce qui suit. Physiquement, les termes exponentiels $e^{ir\omega_f t}$ oscillent trop rapidement (à la fréquence de Larmor

$\omega_I/2\pi$ de l'état fondamental) pour qu'ils puissent avoir un effet appréciable sur l'évolution de ρ qui n'est notable que pour des temps de l'ordre de $1/\Delta E'$, $T_p \gg 2\pi/\omega_I$.

3. JUSTIFICATION DES APPROXIMATIONS FAITES. — Nous venons de voir que $\rho_{\mu\mu'}$ varie avec une vitesse caractérisée par les temps T_p et $1/\Delta E'$.

Or nous avons supposé dans le calcul de l'expression (II-4) que $\rho_{\mu\mu'}$ variait très lentement sur des intervalles de temps de l'ordre de $1/\Delta$. Cette hypothèse est justifiée puisque d'après (I-1) et (IV-3)

$$1/\Delta \ll 1/\omega_I \ll T_p, \quad 1/\Delta E'.$$

D'autre part, dans le calcul de l'expression (III, 10) nous avons admis que $\rho_{\mu\mu'}$ variait lentement devant la durée de vie $\tau = 1/\Gamma$ de l'état excité. Nous devons donc compléter les conditions de validité (IV-3) par

$$\begin{cases} \Gamma/\Delta E' \gg 1 \\ \Gamma T_p \gg 1 \end{cases} \quad (IV-4)$$

Les conditions (IV-3) et (IV-4) expriment physiquement que le déplacement $\Delta E'$ et la largeur $1/T_p$ d'origine optique des raies de résonance magnétique sont petits devant la fréquence $\omega_I/2\pi$ de ces raies (fréquence de Larmor de l'état fondamental), et devant la largeur naturelle du niveau excité. Elles portent en fait sur la fréquence $\omega_I/2\pi$ et sur le flux lumineux de pompage. Elles sont toujours remplies dans les expériences usuelles.

Il faut y ajouter la condition (I-1) $\Delta \gg \omega_e, \omega_I, \Gamma$. On pourrait s'affranchir de la restriction $\Delta \gg \omega_e, \omega_I$ en compliquant l'écriture des équations.

4. MATRICE DENSITÉ DANS L'ÉTAT EXCITÉ. — Les approximations (IV-3), qui impliquent aussi pratiquement $\omega_e T_p \gg 1$ permettent d'intégrer (II-18), en cherchant directement la solution forcée de l'équation avec second membre et en négligeant la variation de $\rho_{\mu\mu'}$ devant l'exponentielle

$$e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_I]t}$$

On trouve

$$\rho_{mm'}(t) = \frac{1}{T_p} \sum_{\mu\mu'} \rho_{\mu\mu'}(t) e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_I]t} \frac{\langle m|e_{\lambda_0} \cdot D|\mu \rangle \langle \mu'|e_{\lambda_0} \cdot D|m' \rangle}{\Gamma + i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega_I]}. \quad (IV-5)$$

Ce résultat, joint à (III-4), permet de calculer les intensités de la lumière de fluorescence réémises dans les différentes directions. Nous avons également vu (§ II) comment calculer la quantité de lumière absorbée. Notre formalisme permet donc de décrire l'évolution de l'état fondamental sous l'influence du pompage optique, et de calculer d'autre part les signaux de détection optique.

B. Interprétation physique. — 1. STRUCTURE DES ÉQUATIONS. — Les équations (IV-2) montrent

qu'un élément $\rho_{\mu\mu'}$ de la matrice densité est couplé à tous les autres éléments $\rho_{\mu''\mu''''}$ tels que

$$\mu - \mu' = \mu'' - \mu'''.$$

Elles se divisent donc en groupes distincts, $2I + 1$ équations couplées pour $\mu - \mu' = 0$, $2I$ pour $\mu - \mu' = 1$, et ainsi de suite. Elles sont, à cet égard, très analogues aux équations de relaxation de Bloch-Ayant-Kubo-Tomita [2] décrivant l'évolution d'un ensemble de spins soumis à une interaction aléatoire avec le réseau, qui varie assez vite pour que l'approximation de rétrécissement par le mouvement soit valable. L'approximation séculaire est également utilisée dans ce cas, la condition $\omega_I T_p \gg 1$ s'écrit alors $\omega_I T \gg 1$ où T est le temps de relaxation.

2. ÉVOLUTION DES POPULATIONS. — Les populations des niveaux μ sont les $\rho_{\mu\mu}$, qui satisfont à

$$\frac{d\rho_{\mu\mu}}{dt} = -\frac{A_{\mu\mu}}{T_p} \rho_{\mu\mu} + \frac{1}{T_p} \sum_{\mu'} B_{\mu\mu'}^{\mu\mu} \rho_{\mu'\mu'}. \quad (IV-6)$$

On pose

$$P_{\mu' \rightarrow \mu} = \frac{B_{\mu\mu'}^{\mu\mu}}{T_p} = \frac{1}{T_p} \sum_m |\langle m|e_{\lambda_0} \cdot D|\mu' \rangle|^2 |C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu)|^2 \quad (IV-7)$$

$\frac{1}{T_p} |\langle \mu'|e_{\lambda_0} \cdot D|m \rangle|^2$ est la probabilité par unité de temps de passage du niveau μ' au niveau m par absorption d'un photon ;

$$|C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu)|^2$$

est la probabilité relative de passage d'un niveau m déterminé à l'un des niveaux μ par émission spontanée. $P_{\mu' \rightarrow \mu}$ représente donc la probabilité par unité de temps d'un passage du niveau μ' au niveau μ par résonance optique. D'ailleurs, on sait que $\sum_{\mu} |C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu)|^2 = 1$ et l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{A_{\mu\mu}}{T_p} &= \frac{1}{T_p} \sum_m |\langle m|e_{\lambda_0} \cdot D|\mu \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{T_p} \sum_{m\mu'} |\langle m|e_{\lambda_0} \cdot D|\mu \rangle|^2 |C_{1I}(F, m; m - \mu', \mu')|^2 \\ &= \sum_{\mu'} P_{\mu' \rightarrow \mu} \end{aligned} \quad (IV-8)$$

(IV-6) s'écrit alors :

$$\frac{d\rho_{\mu\mu}}{dt} = -\left(\sum_{\mu'} P_{\mu' \rightarrow \mu}\right) \rho_{\mu\mu} + \sum_{\mu'} (P_{\mu' \rightarrow \mu}) \rho_{\mu'\mu'} \quad (IV-9)$$

L'interprétation en est alors évidente : la variation de la population $\rho_{\mu\mu}$ du niveau μ est égale, par unité de temps, à tout ce qui arrive des autres niveaux μ' , diminué de tout ce qui part vers les autres niveaux μ' . Ceci est à rapprocher des équations

tions obtenues en théorie de la relaxation. La principale différence est que, dans notre cas,

$$P_{\mu \rightarrow \mu'} \neq P_{\mu' \rightarrow \mu},$$

au moins en général. Si bien que l'on peut obtenir des différences de populations appréciables entre les niveaux par suite de l'absorption et de la réémission de photons. C'est le principe même du pompage optique. La matrice des $(2I + 1)$ quantités $P_{\mu \rightarrow \mu'}$ n'est autre que la matrice de pompage optique déjà utilisée par divers auteurs [3].

Remarquons que bien entendu

$$\frac{d}{dt} \text{Trace } \rho = \frac{d}{dt} \sum_{\mu} \rho_{\mu\mu} = 0,$$

c'est-à-dire que la somme des populations de l'état fondamental est constante.

3. ÉVOLUTION DE LA COHÉRENCE. CAS PARTICULIER DE 2 NIVEAUX. — Dans ce cas, qui est par exemple celui de l'isotope ^{199}Hg , la matrice ρ ne comporte qu'un seul élément non diagonal, $\rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}$ (que nous ne distinguons pas de $\rho_{-\frac{1}{2} \frac{1}{2}}$ qui en est complexe conjugué), puisqu'il n'y a que 2 sous-niveaux Zeeman ($I = \frac{1}{2}$, $\mu = \pm \frac{1}{2}$). L'équation (IV-2) s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} = -\Gamma_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} \left[\frac{A_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} + A_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}}{T_p} + i\Delta E' \left(A_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} - A_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} \right) + \frac{\Gamma_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}}{\Gamma + i(\omega_e - \omega_f)} \rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} \right] \quad (\text{IV-10})$$

D'où :

$$\rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}(t) = \rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}(t_0) e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i\varepsilon\right)(t - t_0)} \quad (\text{IV-11})$$

avec

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \frac{A_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} + A_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}}{2T_p} - \frac{1}{T_p} B_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2} \\ \varepsilon &= \Delta E' \left(A_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} - A_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} \right) + \frac{B_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}}{T_p} \frac{\Gamma(\omega_e - \omega_f)}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2} \end{aligned} \right. \quad (\text{IV-12a, b})$$

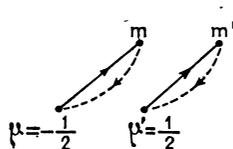


FIG. 1a.

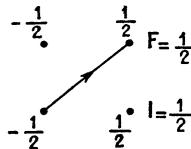


FIG. 1b.

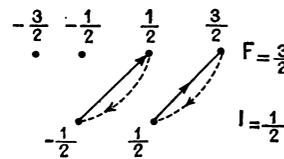


FIG. 1c.

a) *Interprétation de T_2* : T_2 est la constante de temps avec laquelle le module de $\rho_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}$ décroît. $1/T_2$ est la probabilité par unité de temps de disparition de la cohérence. $1/T_2$ comprend 2 termes. Le 1^{er},

$$\frac{1}{T_2} = \frac{A_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} + A_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}}{2T_p}$$

est la demi-somme des inverses des durées de vie $1/T_{\frac{1}{2}} = A_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}/T_p$, $1/T_{-\frac{1}{2}} = A_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}/T_p$ des niveaux $\mu = +1/2$ et $\mu = -1/2$. Il représente la disparition de la cohérence sous l'effet de l'excitation optique qui arrache les atomes à la superposition cohérente dans laquelle ils se trouvent. On peut dire qu'il représente la contribution de la relaxation longitudinale à la relaxation transversale.

Le 2^e terme :

$$-\frac{1}{T_2} = -\frac{B_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}}{T_p} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_f)^2}$$

représente la fraction de la cohérence qui s'est conservée au cours du pompage et qui se retrouve, après absorption et émission d'un photon, dans l'état fondamental. Nous montrons dans l'appendice II qu'il est toujours négatif, et inférieur en module au 1^{er} terme. D'après l'expression (III-11) de $B_{\mu\mu'}$, cet effet n'existe que s'il existe 2 transitions de même nature (π , σ_+ ou σ_-), donc parallèles dans le diagramme de Grotrian partant respectivement des niveaux $1/2$ et $-1/2$ (fig. 1a). Ainsi il n'existe pas pour la composante hyperfine de la raie 2537 Å partant du niveau $F = 1/2$ du ^{199}Hg en excitation σ_+ (fig. 1b), mais il existe pour la composante hyperfine partant du niveau $F = 3/2$ (fig. 1c). La variation de cet effet avec le champ magnétique suit une loi analogue à celle de l'effet Hanle [4]. On doit pouvoir l'observer expérimentalement en constatant une diminution de la contribution de l'intensité lumineuse à la largeur des raies de résonance magnétique lorsqu'on diminue le champ magnétique.

b) *Interprétation de ε* : La matrice densité $\sigma(t)$ en représentation de Schrödinger est liée à $\rho(t)$, matrice densité en représentation d'interaction, par

$$\sigma(t) = e^{-i\mathcal{H}_0 t} \rho(t) \text{ et } \mathcal{H}_0 t.$$

Donc

$$\sigma_{\mu\mu'}(t) = \rho_{\mu\mu'}(t) e^{-i(E_{\mu} - E_{\mu'})t},$$

et dans le cas examiné :

$$\sigma_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(t) = \sigma_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(t_0) e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i\omega_r + i\varepsilon\right)(t-t_0)} \quad (\text{IV-13})$$

ε représente donc un changement de la différence d'énergie entre les sous-niveaux Zeeman. D'après (IV-12b), ε comprend aussi 2 termes.

Le 1^{er} terme $\Delta E' \left(A_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} - A_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \right)$ représente le déplacement dû à la différence des self-énergies $\Delta E' A_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$ et $\Delta E' A_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$ des 2 sous-niveaux $\pm 1/2$ *.

Nous avons déjà donné plus haut l'interprétation physique de $\Delta E'$ (§ II, 4).

Remarquons que notre calcul s'applique à une composante hyperfine particulière de la raie de résonance. Dans le cas de l'isotope ^{199}Hg , il s'agit par exemple de la transition \tilde{k}_{01} (ou \tilde{k}_{02}) reliant le niveau hyperfin unique $F = 1/2$ du niveau fondamental 6^1S_0 au niveau hyperfin $F = 1/2$ (ou $F = 3/2$) du niveau excité 6^3P_1 . Nous supposons le centre k_1 de la raie excitatrice suffisamment proche de \tilde{k}_{01} et \tilde{k}_{02} . Comme il s'agit d'une self-énergie, nous devons tenir compte également des transitions virtuelles vers l'autre niveau hyperfin $F = 3/2$ (ou $F = 1/2$) du niveau de résonance et vers les autres niveaux excités. Considérons l'effet des transitions virtuelles vers les niveaux hyperfins k'_{0F} d'un autre niveau excité. $k_1 - k'_{0F}$ varie alors infiniment peu d'une composante hyperfine à l'autre. D'après (II, 8, b) il en est donc de même pour $\Delta E'$. Il est facile alors de voir que par suite des règles de somme sur les $A_{\mu\mu'}$, l'effet de ces transitions virtuelles est de déplacer les 2 sous-niveaux $\pm 1/2$ de la même quantité.

Le déplacement de la raie de résonance magnétique est donc sensible uniquement aux transitions virtuelles vers l'ensemble des niveaux hyperfins du niveau excité proche de k_1 .

Le 2^e terme représente un déplacement d'énergie fondamentalement différent du précédent. Il est lié aux transitions *réelles* vers le niveau de résonance. Il n'existe que si une fraction de cohérence se conserve au cours du pompage. Lors du temps $\tau = 1/\Gamma$ passé en moyenne dans l'état excité, cette fraction de cohérence « voit » un effet Zeeman ω_e et non plus ω_r . D'où un déphasage de l'ordre de $(\omega_e - \omega_r)/\Gamma$ qu'il faut multiplier par

$$B_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = \frac{\Gamma^2}{\frac{1}{2}-\frac{1}{2} \Gamma^2 + (\omega_e - \omega_r)^2},$$

(*) Cet effet a été récemment mis en évidence par l'un de nous dans le cas du pompage optique du ^{199}Hg [5].

fraction de la cohérence qui se conserve. Si le champ magnétique est grand, l'effet est petit parce qu'une faible fraction de la cohérence se conserve. S'il est petit, l'effet l'est aussi parce que les effets Zeeman et les déphasages le sont. Il y a optimum lorsque $\omega_e - \omega_r \sim \Gamma$. Sur le ^{199}Hg , on peut imaginer des expériences où le déplacement, dû à cet effet, de la raie de résonance magnétique serait de l'ordre de $1/2$ de la largeur due à l'excitation optique, donc facilement observable.

4. ÉVOLUTION DE LA COHÉRENCE DANS LE CAS GÉNÉRAL. — Dans ce cas, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\mu\mu'}}{dt} = & - \left(\frac{1}{T_{2\mu\mu'}} + i\varepsilon_{\mu\mu'} \right) \rho_{\mu\mu'} \\ & + \sum_{\substack{\mu'', \mu''', \\ \mu'' - \mu''' = \mu - \mu'}} \frac{B_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'}}{T_p} \frac{\Gamma}{\Gamma + i(\mu - \mu')} \frac{\Gamma}{(\omega_e - \omega_r)} \rho_{\mu''\mu'''} \end{aligned} \quad (\text{IV-14})$$

$1/T_{2\mu\mu'}$ et $\varepsilon_{\mu\mu'}$ ont des définitions analogues à (IV-12). Leur interprétation a déjà été donnée. Les termes nouveaux représentent un transfert partiel vers le couple (μ, μ') de la cohérence existant dans le couple (μ'', μ''') , par l'intermédiaire de l'état excité. Le système auquel satisfont les $\rho_{\mu\mu'}$, pour $\mu - \mu'$ fixé, est très analogue au système obtenu en théorie de la relaxation. La matrice associée à ce système [matrice d'élargissement [6]] a ses valeurs propres à partie réelle négative (cf. appendice II). Le pompage fait donc disparaître la cohérence comme un processus de relaxation.

V. ÉVOLUTION GLOBALE EN PRÉSENCE D'UN CHAMP DE RADIOFRÉQUENCE.

1. **Position du problème.** — Nous avons jusqu'à présent étudié la variation dans le temps, sous l'influence d'une excitation optique, d'un ensemble d'atomes dans l'état fondamental, représentés par une matrice densité $\rho(t)$, connaissant la matrice $\rho(t_0)$ non diagonale *a priori* (c'est-à-dire qu'il peut y avoir cohérence à l'instant t_0). Nous allons maintenant étudier l'évolution de l'état fondamental sous l'action simultanée de l'excitation optique et d'un champ de radiofréquence H_1 , perpendiculaire au champ statique créant l'effet Zeeman, tournant à la fréquence ω voisine de ω_r . Nous négligerons l'action de ce champ sur l'état excité, soit que ω_e soit très différent de ω_r , soit que la durée de vie $\tau = \Gamma^{-1}$ de l'état excité soit trop courte pour qu'il puisse subir une action sensible de la part de H_1 . L'Hamiltonien représentant l'action de H_1 est :

$$\mathcal{H}_{RF} = \frac{\gamma H_1}{2} [I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}] \quad (\text{V-1})$$

où γ est le rapport gyromagnétique de l'état fondamental, I son moment cinétique.

Indiquons dès maintenant que les équations finales que nous obtenons dans ce cas sont analogues aux équations (IV-2), les seules différences étant :

a) $\rho(t)$, matrice densité en représentation d'interaction, est remplacée par $\tilde{\rho}(t)$, matrice densité dans le référentiel R tournant à la vitesse angulaire ω autour du champ statique :

$$\tilde{\rho}(t) = e^{i(\omega - \omega_f)Iz} \rho(t) e^{-i(\omega - \omega_f)Iz} \quad (V-2)$$

b) il apparaît au second membre un terme

$$-i[\mathcal{H}, \tilde{\rho}]_{\mu, \mu'}$$

où

$$\mathcal{H} = (\omega_f - \omega) I_z + \gamma H_1 I_x \quad (V-3)$$

représente l'effet du champ statique et du champ H_1 dans le référentiel R .

c) ω_f doit, dans les équations, être remplacé par ω .

Pour établir ces résultats, nous étudierons successivement le processus d'absorption (cf. § II) et celui de réémission (cf. § III).

2. Équations du problème. — Au lieu de passer en représentation d'interaction pour l'état fondamental et l'état excité, nous effectuerons la transformation qui consiste à passer dans le référentiel tournant R pour l'état fondamental, et en représentation d'interaction pour ce qui concerne l'état excité et le rayonnement. On pose :

$$\begin{cases} \tilde{a}_\mu = e^{i\mu\omega t} a_\mu \\ b_{m; -k_i} = e^{i(k_0 - k_i + m\omega_e)t} a_{m; -k_i} \\ \tilde{a}_{\mu; -k_i; k, \lambda} = e^{i(\mu\omega + k - k_i)t} a_{\mu; -k_i; k, \lambda} \end{cases} \quad (V-4)$$

Cette transformation remplace \mathcal{H}_{RP} par \mathcal{H} et les équations de départ (I-9) deviennent, avec cet Hamiltonien supplémentaire :

$$\left\{ \begin{aligned} i\dot{\tilde{a}}_\mu &= \sum_{\mu'} \mathcal{H}_{\mu\mu'} \tilde{a}_{\mu'} + \sum_{m, i} \langle \mu, k_i, \lambda_0 | \tilde{\mathcal{H}}_I | m \rangle b_{m; -k_i} & (V-5a) \\ i\dot{b}_{m; -k_i} &= \sum_{\mu'} \langle m | \tilde{\mathcal{H}}_I | \mu', k_i, \lambda_0 \rangle \tilde{a}_{\mu'} \\ &+ \sum_{\mu'' k \lambda} \langle m | \tilde{\mathcal{H}}_I | \mu'', k, \lambda \rangle \tilde{a}_{\mu''; -k_i; k, \lambda} & (V-5b) \\ i\dot{\tilde{a}}_{\mu''; -k_i; k, \lambda} &= \sum_{\mu'} \mathcal{H}_{\mu''\mu'} \tilde{a}_{\mu'} + \sum_{m'} \langle \mu'', k, \lambda | \tilde{\mathcal{H}}_I | m' \rangle b_{m'; -k_i} & (V-5c) \end{aligned} \right.$$

Les éléments de matrice de $\tilde{\mathcal{H}}_I$ sont obtenus en remplaçant ω_f par ω dans les expressions (I-10) de ceux de \mathcal{H}_I . On a posé $\mathcal{H}_{\mu\mu'} = \langle \mu | \mathcal{H} | \mu' \rangle$.

3. Processus d'absorption. — Comme au § II, on intègre (V-5c) et on reporte dans (V-5b) obtenant

$$\begin{aligned} i\dot{b}_{m; -k_i} &= \sum_{\mu'} \langle m | \tilde{\mathcal{H}}_I | \mu', k_i, \lambda_0 \rangle \tilde{a}_{\mu'} \\ &- i \sum_{\substack{\mu'' k \lambda \\ \mu m'}} \int_{t_0}^t dt' \langle m | \tilde{\mathcal{H}}_I(t) | \mu'', k, \lambda \rangle \\ &\langle \mu'' | e^{-i\mathcal{H}(t-t')} | \mu \rangle \langle \mu, k, \lambda | \tilde{\mathcal{H}}_I(t') | m' \rangle b_{m'; -k_i(t')}. \end{aligned} \quad (V-6)$$

Le calcul s'effectue alors de la manière classique indiquée au § II. Si l'on explicité les éléments de matrice de $\tilde{\mathcal{H}}_I$, on voit apparaître une exponentielle $e^{i[k_0 - k_i + m'\omega_e - \mu\omega - \mathcal{H}](t-t')}$; comme k_0 est très supérieur aux éléments de matrice de \mathcal{H} , à $m'\omega_e$ et à $\mu\omega$, on peut remplacer cette exponentielle par $e^{i(k_0 - k_i)(t-t')}$ ce qui revient à remplacer $\langle \mu'' | e^{-i\mathcal{H}(t-t')} | \mu \rangle$ par $\langle \mu'' | \mu \rangle = \delta_{\mu''\mu}$. Il reste alors

$$-i \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) b_{m; -k_i}(t).$$

Ce résultat était prévisible : la radiofréquence agissant sur l'état fondamental ne modifie ni la durée de vie, ni la self-énergie de l'état excité. On a donc :

$$\begin{aligned} i\dot{b}_{m; -k_i} &= -i \left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta E \right) b_{m; -k_i} \\ &+ \sum_{\mu'} \langle m | \tilde{\mathcal{H}}_I | \mu', k_i, \lambda_0 \rangle \tilde{a}_{\mu'} \end{aligned} \quad (V-7)$$

L'élimination de $b_{m; -k_i}$; entre (V-7) et (V-5a) se fait alors de manière identique à ce qui a été fait au § II, puisque \mathcal{H} n'intervient pas. Elle conduit à

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{\mu\mu'} &= -i[\mathcal{H}, \tilde{\rho}]_{\mu\mu'} \\ &- \left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E' \right) \sum_{\mu''} A_{\mu\mu''} \tilde{\rho}_{\mu''\mu'} e^{i(\mu - \mu'')\omega t} \\ &- \left(\frac{1}{2T_p} - i\Delta E' \right) \sum_{\mu''} A_{\mu''\mu} \tilde{\rho}_{\mu\mu''} e^{i(\mu'' - \mu)\omega t}. \end{aligned} \quad (V-8)$$

On trouvera de même

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f_{mm'} &= -\Gamma f_{mm'} + \frac{1}{T_p} \sum_{\mu\mu''} \epsilon^{i[m - m']\omega_e - (\mu - \mu'')\omega t} \\ &\langle m | e_{\lambda_0} \mathbf{D} | \mu \rangle \langle \mu' | e_{\lambda_0} \mathbf{D} | m' \rangle f_{\mu\mu'}. \end{aligned} \quad (V-9)$$

4. Processus de réémission. — On généralise facilement le calcul du § (III, 1). On intègre (V-5c), on prend le complexe conjugué de l'expression obtenue et on le multiplie membre à membre par (V-5c). On retrouve les mêmes simplifications que dans le calcul fait ci-dessus au § III, en raison du fait que l'émission spontanée ne dépend pas de la radio-

fréquence dans l'état fondamental. On obtient ainsi :

$$\frac{d^{(2)} \tilde{\rho}_{\mu\mu'}}{dt} = -i[\mathcal{K}, \tilde{\rho}]_{\mu,\mu'} + \frac{\Gamma}{m-m'=\mu-\mu'} \sum_{mm'} e^{i(\mu'-\mu)(\omega_e-\omega)t} C_{1I}(F, m; m-\mu, \mu) C_{1I}(F, m', m'-\mu', \mu') \rho_{mm'}(t). \quad (V-10)$$

L'élimination de $\rho_{mm'}$ entre (V-9) et (V-10) donne alors

$$\frac{d^{(2)} \tilde{\rho}_{\mu\mu'}}{dt} = -i[\mathcal{K}, \tilde{\rho}]_{\mu,\mu'} + \frac{\Gamma}{T_p} \sum_{\mu''\mu'''} \frac{\tilde{\rho}_{\mu''\mu'''} e^{i[(\mu-\mu')-(\mu''-\mu''')]\omega t} E_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'}}{\Gamma + i[(\mu-\mu')\omega_e - (\mu''-\mu''')\omega]}. \quad (V-11)$$

5. Équations d'évolution complètes. — En ajoutant (V-8) et (V-11) (en ne gardant bien entendu qu'une fois le terme contenant \mathcal{K}), on obtient l'équation d'évolution globale de $\tilde{\rho}$. On arrive aux équations (V-12)

$$\frac{d \tilde{\rho}_{\mu\mu'}}{dt} = -i[\mathcal{K}, \tilde{\rho}]_{\mu,\mu'} - \left[\frac{1}{2T_p} (A_{\mu\mu} + A_{\mu'\mu'}) + i\Delta E' (A_{\mu\mu} - A_{\mu'\mu'}) \right] \tilde{\rho}_{\mu\mu'} + \frac{1}{T_p} \sum_{\mu''\mu'''} \frac{\Gamma}{\Gamma + i[(\mu-\mu')(\omega_e - \omega)]} E_{\mu''\mu'''}^{\mu\mu'} \tilde{\rho}_{\mu''\mu'''}$$

en utilisant toujours l'approximation séculaire qui impose la condition de validité supplémentaire (V-13) : $\gamma H_1 \ll \omega$. (Les éléments de matrice de \mathcal{K} étant de l'ordre de γH_1 .)

Cette condition exprime que la largeur due à la radiofréquence des raies de résonance magnétique est petite devant la fréquence de ces raies.

Le système (V-12) montre bien que le pompage optique peut être globalement considéré comme un processus de relaxation. Il montre que les termes discutés en (IV-3b) interviennent bien pour déplacer les raies de résonance magnétique. Il devrait être complété par l'introduction (plus ou moins phénoménologique) de termes décrivant la relaxation proprement dite (désorientation des atomes par collision contre les parois, les molécules d'un gaz étranger, etc...). La résolution du système (V-12) permet de calculer les signaux de détection optique.

6. Signaux de détection optique. — a) *Lumière absorbée par unité de temps* ; elle s'obtient aisément en prenant la trace de (V-8)

$$L_A = \sum_{\mu} \frac{d^{(1)} \tilde{\rho}_{\mu\mu}}{dt} = + \left(\frac{1}{2T_p} + i\Delta E' \right) \sum_{\mu''\mu} A_{\mu\mu''} \tilde{\rho}_{\mu''\mu} e^{i(\mu-\mu'')\omega t} + \text{complexe conjugué}. \quad (V-14)$$

On voit qu'une modulation peut apparaître aux fréquences $r\omega/2\pi$ (r entier) (expériences de faisceau croisé [7]).

b) *Lumière de fluorescence émise par unité de temps*, dans une direction et avec un état de polarisation donné. On l'obtient en calculant

$$L_F = \frac{d}{dt} \sum_{\mu i | k} [\tilde{a}_{\mu;-k; k, \lambda} \tilde{a}^*_{\mu;-k; k, \lambda}] = \frac{3}{8\pi} \Gamma \sum_{\mu m m'} e^{i(m'-m)\omega_e t} \langle \mu | e_{\lambda} \cdot D | m \rangle \rho_{mm'} \langle m' | e_{\lambda} \cdot D | \mu \rangle \quad (V-15)$$

avec $\rho_{mm'}$ donné par la généralisation de (IV-5)

$$\rho_{mm'} = \frac{1}{T_p} \sum_{\mu\mu'} \tilde{c}_{\mu\mu'}(t) e^{i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega]t} \frac{\langle m | e_{\lambda_0} \cdot D | \mu \rangle \langle \mu' | e_{\lambda_0} \cdot D | m' \rangle}{\Gamma + i[(m-m')\omega_e - (\mu-\mu')\omega]}. \quad (V-16)$$

CONCLUSION

En résumé, nous pouvons classer les résultats de cette étude en 3 parties :

1. Vue de l'état fondamental, et en présence ou non de radiofréquence, l'excitation optique par la raie de résonance peut être décrite mathématiquement et physiquement comme un processus de relaxation qui modifie la répartition des populations et détruit la cohérence. Cette destruction n'est cependant pas totale au cours d'un cycle de pompage : Une fraction de la cohérence peut se conserver au cours du cycle et ceci d'autant mieux que l'écart Zeeman des raies optiques est petit devant la largeur naturelle du niveau excité.

2. Les signaux de détection optique : absorption ou fluorescence, s'expriment entièrement en fonction des éléments de la matrice densité dans l'état fondamental. Les expressions exactes de ces signaux sont établies.

3. Des déplacements de fréquence des raies de résonance magnétique peuvent être provoqués par l'excitation optique. Le mécanisme de ces déplacements relève de 2 processus physiques entièrement différents : La self-énergie des sous-niveaux Zeeman en présence du rayonnement excitateur qui peut différer d'un sous-niveau à l'autre ; la conservation de la cohérence au cours du cycle de pompage qui permet de ramener dans l'effet Zeeman de l'état fondamental une partie de l'effet Zeeman de l'état excité.

APPENDICE I

JUSTIFICATION DE L'APPROXIMATION SÉCULAIRE

(cf. § IV-2)

1. — Pour simplifier, considérons d'abord l'équation

$$dx/dt = (a + b e^{i\omega t}) x. \quad (1)$$

Sa solution rigoureuse est :

$$x = x_0 e^{at + \frac{b}{i\omega_f} e^{i\omega_f t}} \quad (2)$$

où x_0 est une constante.

On peut écrire :

$$x = x_0 e^{at} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{i\omega_f}\right)^n \times \frac{1}{n!} e^{in\omega_f t} \quad (3)$$

Si $|b/\omega_f| \ll 1$, on peut limiter le développement à :

$$x = x_0 e^{at} \quad (4)$$

qui est la solution de

$$dx/dt = ax, \quad (5)$$

obtenue en négligeant le terme oscillant dans (1).

Ce résultat peut être retrouvé autrement. On résout

$$dx/dt = (a + \lambda b e^{i\omega_f t}) x \quad (6)$$

par un développement en puissances de λ et on fait ensuite $\lambda = 1$. A l'ordre 0 :

$$dx^{(0)}/dt = ax^{(0)},$$

d'où

$$x^{(0)} = x_0 e^{at}.$$

A l'ordre 1 :

$$dx^{(1)}/dt = ax^{(1)} + b e^{i\omega_f t} x^{(0)},$$

d'où

$$x^{(1)} = x_0 \frac{b}{i\omega_f} e^{i\omega_f t} e^{at}$$

etc... On retrouve ainsi tous les termes du développement (3), dont on ne garde que le 1^{er} (ordre 0) si $b/\omega_f \ll 1$.

Physiquement, le 2^e terme du second membre de (1) oscille trop rapidement par rapport à son amplitude pour avoir des effets notables.

2. — Le système (IV-1) s'écrit sous une forme générale

$$\frac{dX_n}{dt} = \sum_m (A_{nm} + B_{nm} e^{i\omega_f t} + C_{nm} e^{2i\omega_f t} + \dots) X_m \quad (7)$$

les coefficients A, B, C , ont pour ordre de grandeur $1/T_p$. On résoudra de même par un développement en puissances de λ le système

$$dX_n/dt = \sum_m A_{nm} X_m + \lambda \sum_m (B_{nm} e^{i\omega_f t} + C_{nm} e^{2i\omega_f t} + \dots) X_m \quad (8)$$

Le système

$$dX_n^{(0)}/dt = \sum_m A_{nm} X_m^{(0)} \quad (9)$$

obtenu à l'ordre 0 n'est autre que celui de l'« approxi-

mation séculaire ». Sa solution générale est de la forme :

$$X_n^{(0)} = \sum_r K_r \alpha_{nr} e^{\beta_r t} \quad (10)$$

où les α_{nr} et les β_r sont des constantes dépendant des A_{nm} , les K_r des constantes déterminées par les conditions initiales. Les β_r ont pour ordre de grandeur $1/T_p$. On peut toujours supposer les α_{nr} d'ordre de grandeur unité par une normalisation convenable. A l'ordre (1) on obtient :

$$\frac{dX_n^{(1)}}{dt} = \sum_m A_{nm} X_m^{(1)} + \sum_m (B_{nm} e^{i\omega_f t} + C_{nm} e^{2i\omega_f t} + \dots) X_m^{(0)} \quad (11)$$

On en déduit pour les $X_n^{(1)}$ des solutions de la forme :

$$X_n^{(1)} = \sum_{rsk} \alpha_{nr} \epsilon \beta_r^k \int_0^t M_{rs}^k e^{[(\beta_s - \beta_r) + ki\omega_f]t'} dt' \quad (12)$$

où les M_{rs}^k ont pour ordre de grandeur K/T_p (K : ordre de grandeur de K_r), k étant un nombre entier. On voit que le rapport des ordres de grandeur de $X_n^{(1)}$ et $X_n^{(0)}$ est $\frac{1}{T_p |\beta_r - \beta_s + ik\omega_f|}$.

Il en sera de même pour les rapports des termes d'ordre supérieur, $X_n^{(2)}$ à $X_n^{(1)}$... $X_n^{(q+1)}$ à $X_n^{(q)}$. Si $\omega_f T_p \gg 1$, on pourra se limiter aux ordres les plus bas, et en pratique on fera une erreur d'ordre de grandeur $1/\omega_f T_p$ en ne gardant que les termes d'ordre 0 (approximation séculaire).

APPENDICE II

Nous voulons démontrer que les valeurs propres de la matrice de relaxation $A_{\mu\mu'}$ définie dans le précédent appendice et associée au système séculaire (IV-2), ont leur partie réelle négative ou nulle.

D'après la remarque faite dans (IV, B, 1) cette matrice se subdivise en plusieurs sous-matrices correspondant aux différentes valeurs de $\mu - \mu'$. En particulier pour $\mu - \mu' = 0$, nous obtenons la matrice de pompage optique :

$$d\rho_{\mu\mu}/dt = - \left(\sum_{\mu'} P_{\mu \rightarrow \mu'} \right) \rho_{\mu\mu} + \sum_{\mu'} P_{\mu' \rightarrow \mu} \rho_{\mu'\mu'}. \quad (1)$$

Montrons tout d'abord que les valeurs propres de la matrice de pompage optique ont leur partie réelle négative ou nulle.

Nous devons démontrer qu'aucune des quantités $\rho_{\mu\mu}(t)$ ne tend en module vers l'infini quand t tend vers l'infini.

A l'instant initial $t = t_0$ toutes les quantités $\rho_{\mu\mu}(t_0)$ sont positives ou nulles (populations). D'autre part, à partir de (1), on établit facilement que

$$\sum_{\mu} \frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu} = \sum_{\mu\mu'} (-P_{\mu \rightarrow \mu'} + P_{\mu' \rightarrow \mu}) \rho_{\mu\mu} = 0.$$

Si nous démontrons que les $\rho_{\mu\mu}(t)$ restent toujours positifs ou nuls au cours du temps, comme leur somme est constante, nous aurons démontré qu'ils ne peuvent tendre vers l'infini.

Désignons par t_1 le premier instant après t_0 où l'une des quantités $\rho_{\mu\mu}$ (supposées toutes initialement positives) s'annule : $\rho_{\mu\mu}(t_1) = 0$. Il s'ensuit d'après (1) que

$$\left[\frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu} \right]_{t=t_1} = \sum_{\mu' \neq \mu} (P_{\mu' \rightarrow \mu}) \rho_{\mu'\mu'}(t_1).$$

Comme les $\rho_{\mu'\mu'}(t_1)$ sont positifs par hypothèse ainsi que les $P_{\mu' \rightarrow \mu}$ d'après (IV-7) on en déduit que

$$\left[\frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu} \right]_{t=t_1} \geq 0.$$

$\rho_{\mu\mu}$ ne pourra donc jamais devenir strictement négatif. Cette démonstration se généralise facilement au cas où plusieurs $\rho_{\mu\mu}$ s'annulent en même temps pour la première fois.

Pour une valeur bien déterminée et non nulle de $\mu - \mu'$, la matrice A_{mn} est la matrice d'élargissement.

D'après la définition même des éléments d'une matrice densité, la solution rigoureuse des équations d'évolution (I, 9) satisfait à

$$|\rho_{\mu\mu'}(t)| \leq \sqrt{|\rho_{\mu\mu}(t) \rho_{\mu'\mu'}(t)|}. \quad (2)$$

Mais nous avons démontré que moyennant les conditions (IV-3) et (IV-4) la solution rigoureuse de (I-9) était très voisine de celle des équations séculaires (IV-2), l'erreur relative étant de l'ordre

de $1/\omega_t T_p$. L'inégalité (2) est donc valable également pour la solution de (IV-2). Comme nous venons de démontrer que les $\rho_{\mu\mu}(t)$ ne tendent pas vers l'infini, il s'ensuit qu'il en est de même pour les $|\rho_{\mu\mu'}|$ et que les valeurs propres des matrices d'élargissement ont leur partie réelle négative ou nulle.

Démontrons enfin que dans le cas de 2 niveaux (§ IV, B, 3), la quantité $1/T_2^*$ est positive. Physiquement ceci signifie que dans le cas de 2 niveaux, il y a une « restitution » partielle de la cohérence au cours de la retombée et non une destruction supplémentaire

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{B \frac{1}{2} - \frac{1}{2}}{T_p} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (\omega_e - \omega_t)^2}.$$

Il suffit de démontrer que $B_{\mu\mu'}^{\mu\mu'}$ est positif.

$$B_{\mu\mu'}^{\mu\mu'} = \sum_{m-m'=\mu-\mu'} \langle m | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | \mu \rangle \langle \mu' | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m' \rangle$$

$$C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu) C_{1I}(F, m'; m' - \mu', \mu').$$

Mais d'après l'expression (III-5) des $\langle \mu | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m \rangle$, il vient en utilisant le fait que dans la sommation sur m et m' , $m - \mu = m' - \mu'$

$$B_{\mu\mu'}^{\mu\mu'} = \sum_{m-m'=\mu-\mu'} [C_{1I}(F, m; m - \mu, \mu)]^2 [C_{1I}(F, m'; m' - \mu', \mu')]^2 |\langle \mu = 0 | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{D} | m_J = m - \mu \rangle_{I=0}|^2 \geq 0.$$

Manuscrit reçu le 20 février 1961.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARRAT (J. P.) et COHEN-TANNOUDJI (C.), *J. Physique Rad.*, 1961, **22**, 329.
 [2] ABRAGAM (A.), *Principes of nuclear magnetism*, Oxford Press, ch. 8.
 [3] MARGERIE (J.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1955. COHEN-TANNOUDJI (C.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1956. CAGNAC (B.), *Thèse*, Paris, 1960.
 [4] MITCHELL et ZEMANSKY, *Resonance radiation and excited atoms*, ch. 5.
 [5] COHEN-TANNOUDJI (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **252**, 394.
 [6] AYANT (Y.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 411.
 [7] BELL (W. E.) et BLOOM (A. L.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1559.