



**HAL**  
open science

# Spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler. Application à l'étude du sodium et du néon

Gilbert Grynberg

► **To cite this version:**

Gilbert Grynberg. Spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler. Application à l'étude du sodium et du néon. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1976. Français. NNT : . tel-00011825

**HAL Id: tel-00011825**

**<https://theses.hal.science/tel-00011825>**

Submitted on 8 Mar 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE  
DE L'ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie  
- Paris VI -

par Gilbert GRYNBERG  
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS SANS ELARGISSEMENT DOPPLER.  
APPLICATION A L'ETUDE DU SODIUM ET DU NEON"

soutenue le AVRIL 1976

devant le jury composé de :

MM. J. BROSEL, Président  
J. BAUCHE  
B. CAGNAC  
C. COHEN-TANNOUJJI  
S. FENEUILLE  
C. MANUS

Examineurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT  
ès Sciences Physiques  
présentée à  
l'Université Pierre et Marie Curie  
(Paris 6)

par M. Gilbert GRYNBERG  
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"Spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement  
Doppler. Application à l'étude du sodium et du néon".

soutenue le 7 AVRIL 1976

devant le Jury composé de :

MM.	J. BROSEL	Président
	J. BAUCHE	) Examineurs
	B. CAGNAC	
	C. COHEN-TANNOUJJI	
	S. FENEUILLE	
	C. MANUS	

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure au cours des années 1972 - 1975. Je remercie vivement MM. les Professeurs Kastler et Brossel pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et le constant intérêt qu'ils ont montré à la progression de ce travail.

Ce sujet de thèse si séduisant m'a été proposé par Monsieur B. Cagnac. Il a ensuite dirigé l'évolution de celle-ci avec volonté, enthousiasme et gentillesse. Je suis heureux de lui exprimer ici ma profonde gratitude.

J'ai eu la chance de suivre l'enseignement de Monsieur C. Cohen-Tannoudji depuis la Maîtrise jusqu'au Collège de France. Il a, en outre, guidé mes premiers pas dans la recherche et il m'a souvent stimulé de ses pertinents conseils. Je lui suis infiniment reconnaissant pour tout ce qu'il m'a appris.

Dans un ordre d'idées voisin, je tiens à remercier mes deux professeurs de "taupe", MM. Riche et Giacomini. C'est grâce à la qualité de leur enseignement que j'ai eu la possibilité d'entrer à l'Ecole Normale Supérieure.

Tous les résultats présentés dans cette thèse sont le fruit d'une collaboration étroite avec F. Biraben. Sans ses immenses qualités, cette étude n'aurait jamais pu évoluer aussi rapidement. De plus, sa bonne humeur a rendu cette collaboration non seulement fructueuse, mais également plaisante. Je tiens à lui exprimer mes très sincères remerciements.

Elisabeth Giacobino s'est jointe à nous récemment. Elle nous a incitées à engager ces expériences sur le néon qui se sont révélées si riches, et elle a beaucoup aidé à la réussite de celles-ci. Je suis heureux de lui dire la joie et l'intérêt que j'ai trouvé à cette collaboration.

Monsieur J. Bauche m'a aidé à comprendre les problèmes de déplacement isotopique et il a bien voulu calculer ces déplacements pour les niveaux que nous avons étudiés expérimentalement. Je lui en suis extrêmement reconnaissant.

Je remercie également tous les chercheurs qui, à un moment ou à un autre, m'ont aidé à résoudre un problème, si infime a-t-il pu paraître. Je veux notamment citer J.P. Descoubes, M. Broyer et J. Vigué à qui j'ai eu souvent recours. De manière générale, tous les chercheurs de la partie Halle aux Vins sont à remercier ; la bonne entente qui règne entre nous est, je crois, un facteur décisif dans la réussite de nos travaux.

La partie expérimentale de cette thèse a nécessité l'aide précieuse, efficace et constante des ateliers d'électronique et de mécanique. MM. B. Gyors et B. Clergeaud ont ainsi résolu de nombreux problèmes, en particulier en ce qui concerne les asservissements. MM. Mallet et Quilbeuf ont réalisé avec rapidité et sérieux de nombreux supports mécaniques d'une grande précision. Monsieur G. Flory a effectué avec grand soin la fabrication et le remplissage des cellules à sodium. Je veux qu'ils sachent que je suis très conscient que la qualité de leur travail a eu une influence déterminante sur le succès de cette expérience, et je tiens à les en remercier chaleureusement.

Madame Renou a assuré la frappe de ce mémoire avec l'efficacité, la compétence et l'amabilité qui la caractérisent ; je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie également Madame Audoïn qui a bien voulu se charger, dans des conditions difficiles, du tirage de ce mémoire, ainsi que Madame Robin qui a réalisé les photographies à partir desquelles ont été tirées la plupart des figures.

## T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	page <u>1</u>
<u>CHAPITRE I - TRANSITION A DEUX PHOTONS</u>	<u>5</u>
I - 1 Probabilité de transition à deux photons	6
I - 2 Etude des flux lumineux nécessaires pour observer des transitions à deux photons	9
I - 3 Remarque sur le choix du hamiltonien d'interaction	15
I - 4 Remarque sur la description du faisceau lumineux	18
I - 5 Etude expérimentale des transitions à deux photons	19
<u>CHAPITRE II - PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION</u>	<u>21</u>
<u>A DEUX PHOTONS SANS ELARGISSEMENT DOPPLER</u>	
II - 1 Principe de la méthode	21
II - 2 Extension de la méthode à plus de deux photons	25
II - 3 Etude de la forme de raie d'absorption dans une onde stationnaire	28
II - 4 L'effet Stark dynamique ou light-shift	33
II - 5 Terme résiduel de l'effet Doppler	38
II - 6 Possibilités et limitations de la méthode	40
II - 7 Comparaison avec la spectroscopie d'absorption saturée	45
<u>CHAPITRE III - APPLICATION DU FORMALISME DES OPERATEURS</u>	<u>47</u>
<u>TENSORIELS IRREDUCTIBLES A LA SPECTROSCOPIE</u>	
<u>D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS</u>	
III - 1 Etude de l'opérateur transition à deux photons	47
III - 2 Règles de sélection	53
III - 3 Calcul des intensités de raie	56
III - 4 Relation en fonction des éléments de matrice du dipole électrique	64
III - 5 Matrice densité de l'état excité	67
III - 6 Effet des collisions	67

CHAPITRE IV - EXPERIENCES SUR LE SODIUM	<u>71</u>
IV - 1 Le choix du sodium	71
IV - 2 Généralités sur le montage expérimental	73
IV - 3 Transition entre les niveaux 3S et 4D de l'atome de sodium en absence de champ magnétique	80
IV - 4 Transition entre les niveaux 3S et 4D en présence d'un champ magnétique	91
IV - 5 Transition à deux photons entre les niveaux 3S et 5S de l'atome de sodium	102
CHAPITRE V - TRANSITION A DEUX PHOTONS DANS L'ATOME DE NEON	<u>111</u>
V - 1 Les modifications du montage expérimental	114
V - 2 Les niveaux de la configuration 4d du néon	118
V - 3 Mesure de la "structure fine" de la sous-configuration 4d'	127
V - 4 Etude des déplacements isotopiques	131
V - 5 Mesure des structures hyperfines de l'isotope 21	149
V - 6 Etude des parties isotrope et quadripolaire de l'excitation à deux photons en utilisant les intensités des composantes hyperfines	159
V - 7 Les effets de pression	171
CONCLUSION	<u>179</u>
Appendice I : Transition à deux photons : validité de l'approximation d'un seul niveau relais	183
Appendice II : Etude des processus d'absorption de deux photons dans la théorie de "l'atome habillé"	195
Appendice III : Etude du cas où les deux photons excitateurs ont des fréquences différentes	203
Appendice IV : Elargissement par collisions des raies d'absorption à deux photons	209
Appendice V : Calcul de l'intensité des raies de fluorescence suivant une excitation à deux photons entre les niveaux 3S et 4D de l'atome de sodium	215
Appendice VI : Influence de la focalisation sur la probabilité d'absorption à deux photons	229
Appendice VII : Calcul de la probabilité d'excitation à deux photons vers les niveaux des sous-configurations 4d' et 5d'	257
BIBLIOGRAPHIE	<u>247</u>

## I N T R O D U C T I O N

La connaissance précise des niveaux excités a longtemps été limitée par l'élargissement Doppler des raies spectrales, dû au mouvement aléatoire des atomes dans une lampe ou dans une cellule. Un progrès important dans l'étude de ces niveaux a résulté de l'utilisation de la spectroscopie des radiofréquences couplée à une excitation sélective des sous-niveaux Zeeman (méthode de "double résonance" de Brossel et Bitter <sup>1</sup> ). Cette méthode permet une mesure directe de la position relative de certains sous-niveaux de l'état excité avec une précision qui n'est limitée en théorie que par la largeur naturelle. Le développement de cette technique et de techniques voisines comme les résonances de croisement de niveaux <sup>2</sup> ont permis ainsi de préciser notre connaissance d'un grand nombre de niveaux excités.

Les techniques expérimentales et les méthodes de mesure ont été bouleversées par l'avènement des LASER, et plus particulièrement des LASER accordables. Il a été d'une part possible de généraliser la méthode de la double résonance et des croisements de niveaux à beaucoup de niveaux qui n'avaient pas pu être étudiés en utilisant une excitation par une source classique (lampe spectrale, bombardement électronique). Plusieurs méthodes nouvelles, d'autre part, se sont développées qui utilisent la très petite largeur spectrale des LASER fonctionnant en régime monomode : excitation d'atomes dans un jet atomique <sup>3</sup> , absorption saturée <sup>4</sup> , spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler <sup>5</sup> . C'est cette dernière méthode que nous étudions dans ce mémoire.

Il était bien connu, depuis les travaux théoriques de M. Goeppert-Mayer <sup>6</sup>, qu'un atome pouvait transiter d'un niveau à un autre de même parité en absorbant deux photons. Cependant les puissances nécessaires pour étudier ce phénomène dans le domaine optique sont telles qu'il a fallu attendre l'apparition des LASER pour que ces transitions à deux photons puissent être observées. C'est bien plus récemment seulement (1970) que Vasilenko, Chebotayev et Shishaev <sup>7</sup> ont suggéré la possibilité d'éliminer l'élargissement Doppler en étudiant l'absorption à deux photons dans une onde stationnaire <sup>\*</sup>.

La première mise en évidence expérimentale de cet effet d'affinement des raies d'absorption à deux photons dans une onde stationnaire a été réalisée à la fin de 1973 au cours de ce travail <sup>8</sup>. (Nous ne rappellerons pas dans ce mémoire les résultats correspondant à cette première expérience, un exposé détaillé pouvant être trouvé dans la thèse de 3e cycle de F. Biraben <sup>9</sup>). A une époque voisine, deux groupes aux Etats-Unis, l'un à Harvard <sup>10</sup>, l'autre à Stanford <sup>11</sup> réalisèrent des expériences analogues. Ces premières expériences stimulèrent alors une activité intense dans ce domaine ; on pourra trouver les références sur les nombreuses expériences réalisées en 1974 et au début de 1975 dans l'article de revue de Cagnac <sup>5</sup> sur ce sujet.

Nous présentons dans ce mémoire une partie des résultats obtenus pendant cette période dans notre groupe de recherche. Ce mémoire comporte cinq chapitres que nous allons présenter succinctement :

---

\* Il convient d'ailleurs de remarquer que cet article était passé complètement inaperçu lors de sa parution. Nous n'en avons eu connaissance que bien plus tard, en 1973, lors d'une visite de Letokhov à Paris. Entre temps, Cagnac avait eu la même idée que le groupe russe, et nous avons commencé à rassembler le matériel pour mettre cet effet en évidence en ignorant tout de cet article.

- Dans le Chapitre I, nous rappelons brièvement les principaux résultats concernant les transitions à deux photons : probabilité de transition, calcul des flux lumineux nécessaires pour observer ces transitions, expériences réalisées avant que nous ne commençons ce travail.
- Dans le Chapitre II, nous présentons le principe de l'élimination de l'effet Doppler. Nous analysons la forme des raies d'absorption, nous étudions les limites de la méthode : effet Stark dynamique, effet Doppler du second ordre, et nous discutons ses possibilités comparées aux autres méthodes de spectroscopie.
- Dans le Chapitre III, nous développons l'opérateur transition à deux photons sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles ; nous montrons que ce développement est particulièrement intéressant pour l'étude des problèmes suivants :
  - . règle de sélection sur les transitions à deux photons
  - . calcul des intensités des composantes hyperfines d'une transition à deux photons
  - . étude des constantes d'élargissement et de déplacement d'une raie d'absorption à deux photons par collision
  - . rapport entre les efficacités d'excitation pour divers choix de polarisations.
- Dans le Chapitre IV, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur le sodium. Nous avons étudié les transitions entre le niveau fondamental 3S et les niveaux 4D et 5S. Dans le cas du niveau 4D, nous étudions le spectre d'absorption en fonction du champ magnétique et nous mesurons la constante de structure fine du niveau 4D. Pour le niveau 5S, nous avons mesuré la constante de structure hyperfine. Par ailleurs nous avons vérifié sur ces deux exemples la validité des règles de sélection et du calcul des intensités que nous avons développés au Chapitre III.

• Dans le Chapitre V, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur le neon. Nous avons étudié les niveaux de la configuration  $4d'$ . Pour chacun de ces niveaux, nous avons mesuré l'écart entre les raies d'absorption correspondant aux isotopes 20 et 22 du neon. Nous comparons les valeurs obtenues aux prévisions d'un calcul théorique réalisé par Bauche. Nous avons également mesuré la structure hyperfine de trois de ces niveaux dans le cas de l'isotope 21. Nous comparons les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques prévues par Liberman, nous montrons que pour deux de ces niveaux il y a un écart notable entre la théorie et nos résultats, et nous proposons une interprétation pour cet écart. Nous montrons également que l'analyse des intensités des composantes hyperfines permet de séparer la partie quadripolaire et la partie isotrope de l'excitation à deux photons ; nous comparons ces deux quantités mesurées expérimentalement à un calcul théorique. Nous avons également mesuré la structure fine de la configuration  $4d'$ , étudié l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  ainsi que le déplacement et l'élargissement de la raie d'absorption à deux photons avec la pression.

## C H A P I T R E . I

### TRANSITION A DEUX PHOTONS

Les principales propriétés d'un atome interagissant avec deux champs électromagnétiques ont été présentées et formulées dès 1931 par M. Goeppert-Mayer <sup>1</sup>. Sa théorie envisageait notamment les processus d'absorption à deux photons, d'émission à deux photons, ainsi que les effets où un photon est absorbé et un autre émis (diffusion Raman, diffusion Rayleigh). Dans la suite, nous ne présenterons que des résultats concernant les phénomènes d'absorption à deux photons, néanmoins nous aurons toujours à l'esprit que certains problèmes que nous étudierons ont déjà été résolus pour des problèmes connexes (par exemple pour l'effet Raman). Il suffira alors souvent de procéder à des changements mineurs dans le formalisme pour passer d'un problème à l'autre.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les résultats de M. Goeppert-Mayer, nous présentons un calcul des flux lumineux nécessaires pour observer une absorption à deux photons dans le domaine optique ; enfin nous rappelons brièvement les expériences de spectroscopie à deux photons réalisées avant que nous ne commençons ce travail.

I - 1.    PROBABILITE DE TRANSITION A DEUX PHOTONS

a) Rappel des résultats de M. Goepfert-Mayer

Le hamiltonien du système global "atome + rayonnement" se présente sous la forme de trois termes :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_r + \vartheta \quad (\text{I-1})$$

$\mathcal{H}_0$  est le hamiltonien de l'atome libre, ses états propres sont les états  $|v\rangle$  d'énergie  $\hbar\omega_v$ .

$\mathcal{H}_r$  est le hamiltonien du rayonnement libre :

$$\mathcal{H}_r = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar\omega_k a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} a_{\vec{k}\lambda} \quad (\text{I-2})$$

$a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger}$  et  $a_{\vec{k}\lambda}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de polarisation  $\vec{e}_{\lambda}$ . Dans ce chapitre, nous supposons qu'un seul mode du champ est rempli, nous omettrons les indices  $\vec{k}$  et  $\lambda$ . Nous supposons en outre que ce mode rempli contient N photons, le vecteur représentant l'état du rayonnement sera  $|N\rangle$ .

$$\mathcal{H}_r |N\rangle = N\hbar\omega |N\rangle \quad (\text{I-3})$$

Le terme  $\vartheta$  représente l'interaction entre le champ de rayonnement et l'atome. A l'approximation dipolaire électrique, ce terme peut se mettre sous la forme :

$$\vartheta = - \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (\text{I-4})$$

$\vec{D} = \sum_i q \vec{r}_i$  est le moment dipolaire de l'ensemble des électrons et  $\vec{E}$  est le champ électrique du rayonnement :

$$\vec{E} = i \left( \frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 L^3} \right)^{1/2} \vec{e}_{\lambda} (a - a^{\dagger}) \quad (\text{I-5})$$

Nous supposons l'atome immobile initialement dans l'état fondamental  $|g\rangle$  et nous calculons en utilisant la méthode des perturbations dépendant du temps la probabilité  $p_{g \rightarrow e}$  pour que l'atome soit excité dans l'état  $|e\rangle$  en absorbant deux photons :

$$p_{g \rightarrow e} = \frac{N(N-1) \omega^2}{L^6 4\epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \int_0^T d\tau \int_0^\tau d\tau' e^{-i\omega(\tau+\tau')} \langle e | U_0(T, \tau) D_\lambda U_0(\tau, \tau') D_\lambda U_0(\tau', 0) | g \rangle \right|^2 \quad (\text{I-6})$$

Dans cette formule,  $U_0(T, \tau)$  est l'opérateur d'évolution de l'atome libre entre les instants  $\tau$  et  $T$ .

A la limite des temps longs, et en négligeant les termes non résonnants (on suppose qu'il n'y a pas de niveau  $r$  dont l'énergie soit à mi-distance des énergies des niveaux  $g$  et  $e$ ), on obtient une probabilité d'absorption par unité de temps  $\Gamma_g$  :

$$\Gamma_g = \frac{N(N-1) \omega^2}{L^6 4\epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{(\omega - \omega_{rg})} \right|^2 2\pi \delta(2\omega - \omega_{eg}) \quad (\text{I-7})$$

Dans cette expression,  $\omega_{eg}$  est égal à  $\omega_e - \omega_g$  et  $\delta(2\omega - \omega_{eg})$  est la distribution de Dirac centrée à  $2\omega = \omega_{eg}$  qui assure la conservation de l'énergie. Cette expression montre clairement qu'un atome peut transiter d'un état à un autre (de même parité) en absorbant deux photons, même si il n'existe pas d'états intermédiaires résonnants.

#### b) Transition à deux photons et excitation par échelon

La comparaison entre transitions à deux photons et excitation par échelon n'est pas aisée dans ce formalisme. On la comprend plus facilement en calculant la population de l'état excité à partir de la matrice densité. Dans ce formalisme, la population de l'état excité  $\rho_{ee}$  apparaît à l'ordre le plus bas (quatrième ordre) en champ électrique  $\vec{E}$  via deux processus

distincts : on peut schématiser ces deux processus de la manière suivante :

$$(1) \quad \rho_{gg} \rightarrow \rho_{gr} \rightarrow \rho_{rr} \rightarrow \rho_{re} \rightarrow \rho_{ee}$$

$$(2) \quad \rho_{gg} \rightarrow \rho_{gr} \rightarrow \rho_{ge} \rightarrow \rho_{re} \rightarrow \rho_{ee}$$

Dans la résolution par itération de l'équation pilote de la matrice densité, chaque flèche représente une interaction avec le champ électrique. Le chemin (1) se lit de la manière suivante : à partir de la population du niveau fondamental  $\rho_{gg}$ , on crée une cohérence  $\rho_{gr}$  (présentant un dénominateur résonnant pour  $\omega = \omega_{rg}$  et oscillant avec la pulsation  $\omega$ ) puis une population stationnaire dans le niveau relais  $r$ , puis une cohérence  $\rho_{re}$  et enfin une population du niveau excité  $\rho_{ee}$ . Dans le chemin (2), on ne crée pas de population dans le niveau relais, la transition se fait par excitation de la cohérence  $\rho_{ge}$  (qui oscille à la pulsation  $2\omega$ ) : *cette cohérence présente un dénominateur résonnant pour  $2\omega = \omega_{eg}$ . Par comparaison, il n'y a aucun dénominateur résonnant à  $2\omega = \omega_{eg}$  dans le chemin (1).* Le chemin (2) correspond à la transition à deux photons que nous avons présentée : *l'origine de la résonance se trouve dans l'excitation de la cohérence  $\rho_{ge}$* , en particulier la largeur de la résonance sera liée aux temps de relaxation de cette cohérence.

Si il existe un niveau relais  $r_1$  à mi-distance de  $g$  et  $e$ , on a simultanément  $\omega_{eg} = 2\omega$  et  $\omega_{r_1g} = \omega$  ; dans ces conditions, les deux chemins (1) et (2) sont d'importances comparables, et il faut tenir compte des deux termes dans l'excitation du niveau  $e$ . On procède ainsi quand on étudie une excitation par échelon. En fait, il n'y a pratiquement jamais dans un atome un état  $r$  qui soit à mi-distance de  $g$  et de  $e$ , et l'étude des excitations par échelon nécessite l'emploi de deux fréquences différentes ( $\omega_1 = \omega_{rg}$  et  $\omega_2 = \omega_{er}$ ).

Dans la suite, nous étudierons exclusivement des vraies transitions à deux photons, c'est à dire sans excitation directe du niveau relais  $r$  par absorption résonnante d'un photon.

I - 2. ETUDE DES FLUX LUMINEUX NECESSAIRES POUR OBSERVER  
 DES TRANSITIONS A DEUX PHOTONS

---

Nous supposons, pour faire ce calcul, que l'on peut assimiler l'atome à un système à trois niveaux (Fig. I-1a), des transitions dipolaires électriques étant autorisées entre les niveaux g et r d'une part, r et e d'autre part. On rencontrera assez souvent des situations de ce type où un niveau  $r_0$  est beaucoup plus près de la mi-distance entre g et e que tous les autres, de telle manière que, dans la somme sur r intervenant dans la formule (I-7), seul ce niveau  $r_0$  interviendra. On peut enfin noter que la dégénérescence Zeeman n'introduira pas de complications si le niveau fondamental  $gJ_g m_g$  n'est couplé qu'au seul niveau  $rJ_r m_r$  par le dipole  $D_\lambda$ , la même propriété étant vraie entre  $rJ_r m_r$  et  $eJ_e m_e$ . On pourra par exemple envisager une polarisation linéaire,  $D_z$  dans ce cas ne couple que des niveaux de mêmes nombres quantiques magnétiques m.

On va transformer la formule (I-7) en supposant d'abord que N est grand, ce qui permet d'assimiler N à N - 1, d'autre part que le niveau e a une largeur  $\Gamma_e$  ; il vient alors :

$$\Gamma_{gm_g} = \left(\frac{N}{L^3}\right)^2 \frac{\omega^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{|\langle eJ_e m_e | D_z | r_0 J_{r_0} m_{r_0} \rangle \langle r_0 J_{r_0} m_{r_0} | D_z | gJ_g m_g \rangle|^2}{(\omega - \omega_{r_0 g})^2}$$

$$\frac{\Gamma_e}{(2\omega - \omega_{eg})^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}}$$

Nous appelons  $n = \frac{N}{L^3}$  le nombre de photons par unité de volume. A résonance ( $2\omega = \omega_{eg}$ ), la probabilité de transition  $\overline{\Gamma_{gm_g}}$  est égale à :

$$\overline{\Gamma_{gm_g}} = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{|\langle eJ_e m_e | D_z | r_0 J_{r_0} m_{r_0} \rangle \langle r_0 J_{r_0} m_{r_0} | D_z | gJ_g m_g \rangle|^2}{(\omega - \omega_{r_0 g})^2} \cdot \frac{1}{\Gamma_e} \quad (I-8)$$

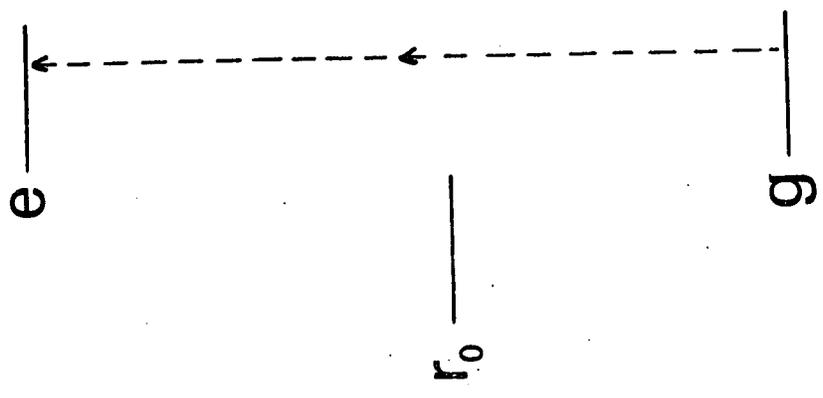


FIGURE I - 1.a

Système à trois niveaux

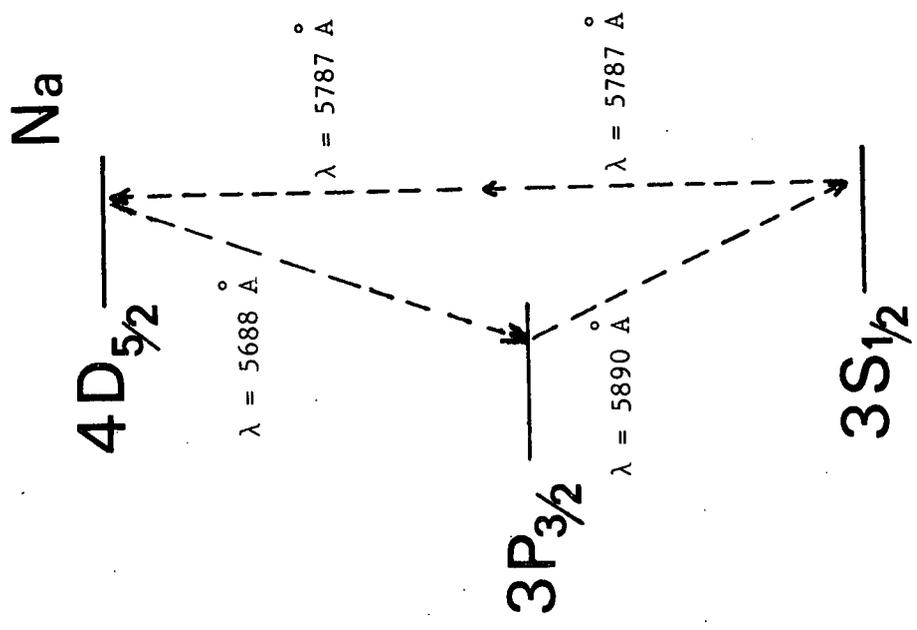
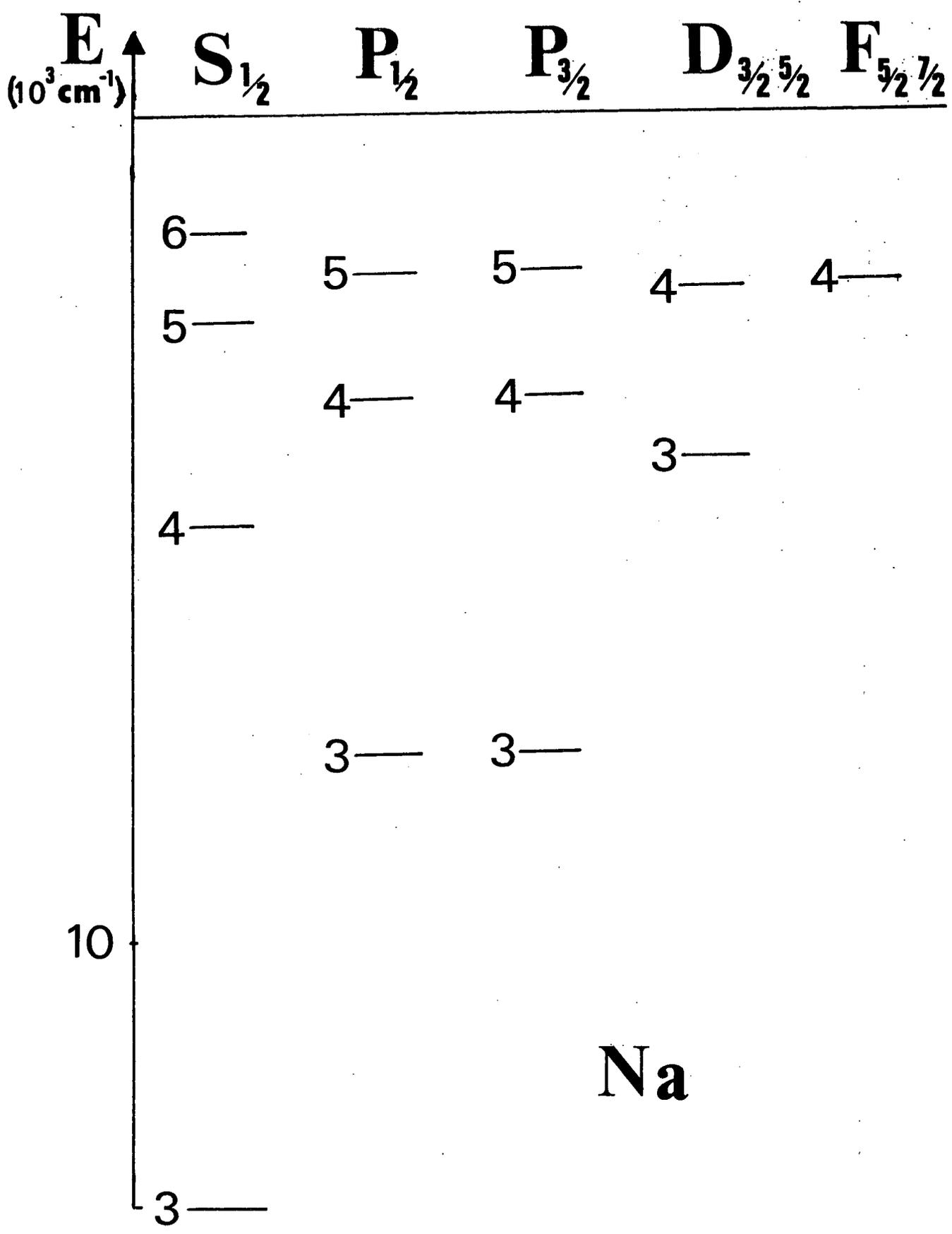


FIGURE I - 1.b

Schéma simplifié des niveaux intervenant

dans la transition  $3S_{1/2} + 4D_{5/2}$



**Na**

FIGURE I - 2  
Niveaux d'énergie du sodium

$n\hbar\omega$  est la densité d'énergie ; si l'on suppose que la source lumineuse est un LASER de puissance  $P$  et que la section du faisceau est  $S$ , on remarque que la densité d'énergie est également donnée par  $\frac{P}{Sc}$  ; on pourra donc connaître  $n$  en utilisant la relation

$$n\hbar\omega = \frac{P}{Sc} \quad (\text{I-9})$$

La dipole électrique  $D_z$  est égal à  $qz$ . Transformons les éléments de matrice de  $z$  en introduisant les forces d'oscillateur<sup>3</sup> définies par :

$$f_{gr} = \frac{2}{3} \frac{m\omega_{rg}}{\hbar} \cdot \frac{|\langle rJ_r | | \vec{r} | | gJ_g \rangle|^2}{2J_g + 1} \quad (\text{I-10})$$

$m$  étant la masse de l'électron ; en employant le théorème de Wigner-Eckart, il vient :

$$\begin{aligned} |\langle rJ_{r m_g} | z | gJ_{g m_g} \rangle|^2 &= \frac{|\langle rJ_r | | \vec{r} | | gJ_g \rangle|^2}{2J_g + 1} |\langle J_r \ 1 \ m_g \ 0 | J_g \ m_g \rangle|^2 \\ |\langle rJ_{r m_g} | z | gJ_{g m_g} \rangle|^2 &= \frac{3}{2} \frac{\hbar}{m\omega_{rg}} f_{gr} |\langle J_r \ 1 \ m_g \ 0 | J_g \ m_g \rangle|^2 \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

En utilisant les forces d'oscillateurs et la relation (I-9), on trouve que  $\overline{\Gamma_{g m_g}}$  est égal à<sup>\*</sup> :

$$\overline{\Gamma_{g m_g}} = \frac{36\pi^2 \alpha^2 f_{gr} f_{r_0 e}}{m^2 \omega_{e r_0} \omega_{r_0 g} (\omega - \omega_{r_0 g})^2 \Gamma_e} \frac{P}{S} (-)^2 |\langle J_e \ 1 m_g \ 0 | J_{r_0} \ m_g \rangle \langle J_{r_0} \ 1 m_g \ 0 | J_g \ m_g \rangle|^2 \quad (\text{I-12})$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine.

---

\* Cette formule est identique à la formule (11) de la référence<sup>4</sup> à un facteur 4 près qui provient du fait que, dans la référence<sup>4</sup>, nous supposons deux modes du champ rempli. Le facteur 4 est expliqué au Chapitre II, paragraphe 3.

La probabilité d'exciter un atome initialement non polarisé est égale à :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_g} \Gamma_{g m_g}$$

Soient  $E_{er_0}$  et  $E_{r_0g}$  les différences d'énergie entre les niveaux  $e$  et  $r_0$  d'une part,  $r_0$  et  $g$  d'autre part, et soit  $\Delta E_{r_0} = \hbar(\omega - \omega_{r_0g})$  l'écart à résonance pour la première transition.  $\Gamma_g$  devient :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{36\pi^2 \alpha^2 \hbar^4}{m^2} \frac{P}{S} (-)^2 \frac{f_{gr_0} f_{r_0e}}{\Gamma_e E_{er_0} E_{r_0g} (\Delta E_{r_0})^2} \frac{1}{2J_g + 1} \times$$

$$\times \sum_{m_g} |\langle J_e m_g | J_{r_0} m_g \rangle \langle J_{r_0} m_g | J_g m_g \rangle|^2 \quad (I-13)$$

Il peut être utile, pour certaines applications numériques, d'avoir la constante calculée. En exprimant  $\left(\frac{P}{S}\right)$  en watt/mm<sup>2</sup>,  $\Gamma_e$  en sec<sup>-1</sup> et les énergies en électron-volt, on obtient :

$$\overline{\Gamma}_g \sim \frac{3,5 \cdot 10^9}{2J_g + 1} \frac{P}{S} (-)^2 \frac{f_{gr_0} f_{r_0e}}{\Gamma_e E_{er_0} E_{r_0g} (\Delta E_{r_0})^2} \times$$

$$\times \sum_{m_g} |\langle J_e m_g | J_{r_0} m_g \rangle \langle J_{r_0} m_g | J_g m_g \rangle|^2 \quad (I-13bis)$$

Nous allons faire une application numérique dans le cas de la transition à deux photons  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  de l'atome de sodium (cf. Fig. I-1b); une analyse rapide du diagramme d'énergie de l'atome de sodium (Fig. I-2) montre que le niveau  $3P_{3/2}$  est le seul niveau proche de la mi-distance entre  $3S_{1/2}$  et  $4D_{5/2}$  qui soit couplé à chacun de ces niveaux (le niveau  $3P_{1/2}$  n'est pas couplé au niveau  $4D_{5/2}$ , la différence entre les moments cinétiques  $J_e - J_r$  étant égale à 2). On se trouve donc dans un cas où le problème peut raisonnablement être formulé comme un système à trois niveaux.

Les constantes atomiques de ces niveaux, à l'exception de la largeur  $\Gamma_e$  du niveau excité, sont bien connues. On les trouve par exemple dans les tables du N.B.S. <sup>5,6</sup>

$$E_{r_0g} = 16973 \text{ cm}^{-1} = 2,103 \text{ eV}$$

$$E_{er_0} = 17576 \text{ cm}^{-1} = 2,178 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{r_0} = \hbar \Delta \omega_{r_0} = 301 \text{ cm}^{-1} = 0,037 \text{ eV}$$

$$f_{gr_0} = 0,630$$

$$f_{r_0e} = 0,095$$

$\Gamma_e$  peut être déduit des mesures de durée de vie du niveau  $4D^7$  ; on obtient  $\Gamma_e \simeq 2 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ .

Par ailleurs, les coefficients de Clebsch-Gordan se calculent facilement :

$$\sum_{m_g} |\langle J_e 1 m_g | J_{r_0} m_g \rangle \langle J_{r_0} 1 m_g | J_g m_g \rangle|^2 = \frac{4}{15}$$

Nous supposons enfin que le LASER fournit une puissance d'environ 60 mWatt sur une section de  $1 \text{ mm}^2$ , ce qui est raisonnable. Dans ces conditions, nous trouvons, en utilisant la formule (I-13bis) que  $\Gamma_g$  est de l'ordre de  $1 \text{ sec}^{-1}$ \*. Cette quantité est relativement importante, cela tient essentiellement au fait que l'écart à résonance  $\Delta E$  est très petit dans l'exemple que nous avons envisagé. Très souvent les non linéarités seront plus de mille fois plus petites parce que l'on ne trouvera pas de niveaux intermédiaires quasi-résonnants. D'un autre côté, nous avons supposé que le faisceau LASER avait une section  $S = 1 \text{ mm}^2$ , en fait il est très facile, avec une lentille, de focaliser ce faisceau. Si la section du faisceau au point focal est  $S'$ , la probabilité de transition croît dans le facteur  $(\frac{S}{S'})^2$ . En

---

\* On montre dans l'appendice I que l'approximation d'un seul niveau relais est justifiée dans ce cas précis, et que le résultat exact ne diffère pas de plus de 14% de cette valeur calculée.

fait le gain sur le signal est seulement proportionnel à  $(\frac{S}{S_0})$  parce que le nombre d'atomes irradiés décroît comme  $(\frac{S}{S_0})^*$ . De toute façon la puissance que nous avons introduite dans ce calcul est extrêmement modeste, les LASER à colorants continus fournissent une puissance analogue et souvent supérieure sur un grand domaine de longueurs d'onde. Quant aux LASER fonctionnant en régime pulsé, leur puissance se mesure en kilowatt ou en mégawatt. Il apparaît donc clairement que l'étude expérimentale des transitions à deux photons ne présente pas de difficulté avec les LASER existant actuellement.

### I - 3. REMARQUE SUR LE CHOIX DU HAMILTONIEN D'INTERACTION

A l'approximation dipolaire électrique, les deux hamiltoniens  $-\vec{D}\vec{E}$  et  $[-\frac{q}{m}\vec{P}\vec{A} + \frac{q^2}{2m}\vec{A}^2]$  ( $\vec{P}$ : impulsion des électrons,  $\vec{A}$  potentiel vecteur) sont équivalents : on peut passer de l'un à l'autre par un changement de jauge<sup>8</sup>. On peut remarquer par ailleurs que, dans le cadre de cette même approximation dipolaire électrique,  $\frac{q^2}{2m}A^2$  ne peut pas coupler des niveaux différents de l'atome. Le calcul de la probabilité d'absorption de deux photons doit donner le même résultat que l'on choisisse le hamiltonien  $-\frac{q}{m}\vec{P}\vec{A}$  ou le hamiltonien  $-\vec{D}\vec{E}$ .

En utilisant le hamiltonien  $-\frac{q}{m}\vec{P}\vec{A}$ , on trouve la formule suivante pour  $\Gamma_g$  que l'on peut comparer à la formule (I-7) :

$$\Gamma_g = \frac{N(N-1)}{L^6} \frac{\omega^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\omega_{er}\omega_{rg}}{\omega^2} \frac{\langle e|D_\lambda|r\rangle \langle r|D_\lambda|g\rangle}{\omega - \omega_{rg}} \right|^2 2\pi\delta(2\omega - \omega_{eg}) \quad (I-14)$$

Les deux expressions, étant obtenues dans les mêmes conditions (même ordre de perturbation, approximation dipolaire électrique), doivent être égales ; on en déduit l'identité :

---

\* Un traitement plus rigoureux de ces effets de focalisation est présenté dans l'Appendice VI.

$$\sum_r \frac{\omega_{er}\omega_{rg}}{\omega^2} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} = \sum_r \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} \quad (I-15)$$

Cette identité peut d'ailleurs être montrée directement <sup>9</sup>.

En fait, ce qu'il faut remarquer c'est que *la contribution de chaque niveau r n'est pas la même dans l'une ou l'autre jauge* ; il faut donc être prudent lorsqu'on limite la somme à un seul niveau. Dans le cas du paragraphe précédent, on obtient un résultat peu différent si l'on utilise l'une ou l'autre jauge parce que le niveau relais est quasi-résonnant ( $\omega_{rg} \simeq \omega$ ). Dans le cas où un seul niveau relais s'impose et que ce niveau n'est pas quasi-résonnant, il vaut mieux employer le résultat obtenu dans la jauge -  $\overrightarrow{DE}$ . Nous donnons ci-dessous l'idée qui est à l'origine de ce choix ; nous exposons dans l'Appendice I une raison plus convaincante : nous montrons qu'il est possible, dans certains cas, d'estimer l'erreur commise en se limitant au seul niveau  $r_0$  dans la somme si on utilise la formule (I-7). Dans les mêmes conditions, le résultat obtenu à partir du seul niveau  $r_0$  dans la formule (I-14) sort de cette marge d'erreur.

Pour comprendre l'origine de ce résultat, supposons que les niveaux d'énergie soient disposés comme sur la figure I-3 : c'est à dire avec tous les niveaux relais situés nettement au-dessus de g et e (cette situation, qui n'est guère favorable du point de vue expérimental, se rencontre dans de nombreux atomes). On constate alors, en comparant un à un chacun des termes des séries (I-7) et (I-14), que les termes de la série (I-14) sont plus grands que ceux de la série (I-7) par le facteur  $\frac{\omega_{er}\omega_{rg}}{\omega^2}$ . (En particulier, si on se limite à un seul niveau relais  $r_0$ , les résultats obtenus à partir de l'une ou l'autre des formules sont dans le rapport  $[\frac{\omega_{er_0}\omega_{r_0g}}{\omega^2}]^2$  qui peut être très important). La somme des deux séries (I-7) et (I-14) devant être identique, il s'ensuit que les effets de compensation entre les divers termes de la série sont très importants dans la série (I-14). Par ailleurs, il apparaît manifestement que la convergence de cette série (I-14) est bien plus lente que l'autre. Ce sont ces raisons qui nous

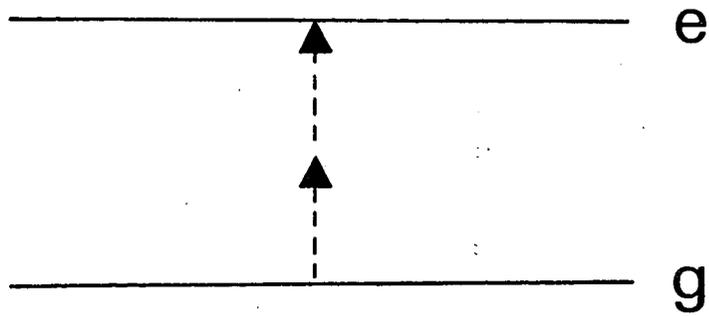
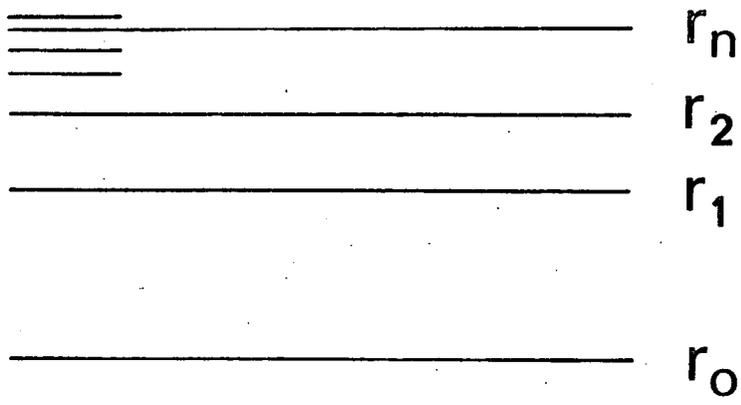


FIGURE I - 3

incitent à penser que l'approximation d'un seul niveau relais doit à priori donner de meilleurs résultats dans la formule obtenue à partir du hamiltonien -  $\vec{D}\vec{E}$ . Ces résultats sont précisés dans l'Appendice I.

#### I - 4. REMARQUE SUR LA DESCRIPTION DU FAISCEAU LUMINEUX

En supposant qu'il n'y a qu'un seul mode du champ rempli, on ignore volontairement certains phénomènes ; en effet, la probabilité d'absorption à deux photons diffère sensiblement suivant que le LASER oscille sur un seul mode, sur plusieurs modes ayant des phases aléatoires, ou sur plusieurs modes bloqués en phase <sup>10</sup>. Nous ne nous intéresserons pas à ces problèmes ; l'intérêt essentiel des expériences que nous présentons dans les chapitres suivants étant la spectroscopie de haute résolution, il est préférable d'utiliser un LASER monomode.

On peut également se demander si la description du champ électromagnétique par un vecteur  $|N\rangle$  est légitime. Si le champ est décrit par un vecteur  $|u\rangle$

$$|u\rangle = \sum_n C_n |n\rangle$$

il faut, dans la formule (I-7) donnant la probabilité d'absorption par unité de temps  $\Gamma_g$ , remplacer  $N(N-1)$  par  $\sum_n |C_n|^2 n(n-1)$  qui est égal à  $\overline{n^2 - n}$  (valeur moyenne de  $n^2 - n$ ). Si l'on suppose que la distribution de photons est pointue, c'est à dire si  $\frac{\Delta n}{\bar{n}}$  est petit devant 1 ( $\Delta n$  variance du nombre de photons), on pourra remplacer  $\overline{n^2}$  par  $\bar{n}^2$ . Ce sera le cas en pratique pour un LASER au-dessus du seuil,  $\Delta n$  étant de l'ordre de  $\sqrt{\bar{n}}$  <sup>11</sup>. En outre, l'introduction de cohérences dans l'état du champ ne modifie pas la probabilité moyenne d'absorption par unité de temps.

## I - 5. ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSITIONS A DEUX PHOTONS

---

Les premières mises en évidence expérimentales des processus multiphotoniques ont été réalisées non pas dans le domaine optique, mais dans le domaine des radiofréquences <sup>12</sup>. Il a fallu attendre le développement des sources LASER pour que les premières expériences de transition multiphotoniques dans le domaine optique soient réalisées. Les premiers LASER n'étant accordables que sur des intervalles de longueur d'onde très étroits, les premières expériences ont porté sur des transitions à plusieurs quanta aboutissant à un continuum d'états : transition entre bandes d'un solide ou d'une grosse molécule <sup>13</sup>, ionisation d'un atome <sup>14</sup>. La première expérience de transition à deux photons entre deux états liés d'un atome a été une transition entre le niveau fondamental et le niveau 9D du césium réalisée en 1962 par Abella <sup>15</sup>, l'accord en longueur d'onde de son LASER à rubis se faisant en modifiant la température du barreau. En fait, c'est le développement des LASER à colorants qui a entraîné la multiplication des expériences dans ce domaine : plusieurs expériences ont ainsi été réalisées sur le rubidium <sup>16</sup> et sur le potassium <sup>17</sup>, mais toutes ces expériences ont été faites avec des LASER dont la largeur spectrale est assez large (la largeur en fréquence étant au moins égale à la largeur Doppler) et avec une seule onde progressive. Dans le chapitre suivant, nous montrons que l'utilisation d'un LASER monomode et de deux ondes progressives se propageant en sens opposés permet d'utiliser ces processus d'absorption à deux photons pour faire des études de spectroscopie de haute résolution.

## C H A P I T R E     I I

### PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

#### A DEUX PHOTONS SANS ELARGISSEMENT DOPPLER

La possibilité d'utiliser l'absorption à deux photons dans le domaine optique comme méthode de spectroscopie de haute résolution permettant de s'affranchir de l'effet Doppler n'a été suggérée que très récemment. En 1970 L.S. Vasilenko, V.P. Chebotaev et A.V. Shishaev <sup>1</sup>, et indépendamment en 1971 B. Cagnac <sup>2</sup> ont suggéré que l'absorption à deux photons dans une onde stationnaire permettait d'éliminer l'élargissement Doppler. Dans ce chapitre nous présentons le principe de la méthode, l'étude de la forme de raie d'absorption, nous discutons les possibilités et les limitations de la méthode, nous la comparons enfin aux autres expériences de spectroscopie sans effet Doppler et notamment à l'absorption saturée.

#### II - 1.     PRINCIPE DE LA METHODE

Considérons un atome interagissant avec une onde stationnaire de fréquence  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ . Dans le référentiel du laboratoire, l'atome a une vitesse  $\vec{V}$ , la composante de la vitesse le long de la direction de propagation de l'onde stationnaire est appelée  $V_x$  (cf. Fig. II-1). Dans son repère propre, l'atome est immobile, mais, à cause de l'effet Doppler, il interagit

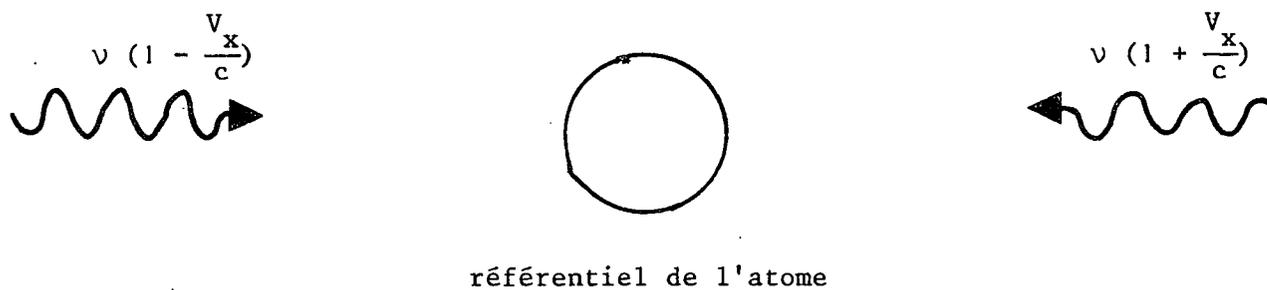
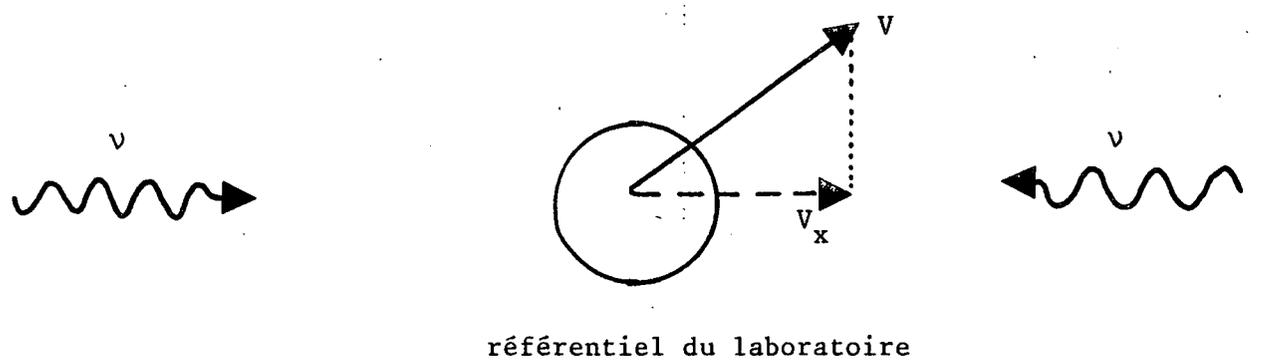


FIGURE II - 1

avec deux ondes progressives de fréquences  $\nu(1 - \frac{V_x}{c})$  et  $\nu(1 + \frac{V_x}{c})$  se propageant en sens contraire ; s'il absorbe un photon de chacune d'entre elles, la condition de résonance pour l'absorption à deux photons s'écrit dans le référentiel propre sous la forme :

$$\hbar\omega_e - \hbar\omega_g = \hbar\nu(1 - \frac{V_x}{c}) + \hbar\nu(1 + \frac{V_x}{c}) \quad (\text{II-1})$$

$$\text{soit } \hbar\omega_e - \hbar\omega_g = 2\hbar\nu \quad (\text{II-2})$$

Il est remarquable de constater que *cette condition est la même pour tous les atomes, indépendamment de leur vitesse* : cela veut dire d'une part que tous les atomes participent à la résonance et que d'autre part la largeur de l'effet peut en théorie être la largeur naturelle.

Il faut noter dès maintenant que *cet effet est complètement différent de l'absorption saturée* <sup>3,4</sup>, tant dans ses possibilités que dans son principe, même si la géométrie de l'expérience est peu différente :

- La spectroscopie d'absorption saturée permet d'atteindre uniquement les niveaux de résonance (parité opposée à celle du fondamental) tandis que, par les transitions à deux photons, on explore des niveaux de même parité que le fondamental.

- Le principe de la spectroscopie d'absorption saturée repose sur l'étude des atomes pour lesquels l'effet Doppler dans les deux ondes se propageant en sens contraire est le même : c'est à dire les atomes dont la projection de la vitesse sur la direction de propagation des deux ondes est nulle, tandis que la spectroscopie d'absorption à deux photons repose sur la compensation entre les effets Doppler de l'atome dans chacune des ondes ; cet effet de compensation existe pour tous les atomes, et ceci quelle que soit leur vitesse.

Nous reviendrons à la fin du chapitre sur la comparaison entre les deux méthodes.

On peut également noter que, si la polarisation de l'onde aller est identique à la polarisation de l'onde retour, les règles de sélection sont les mêmes pour l'absorption de deux photons se propageant en sens in-

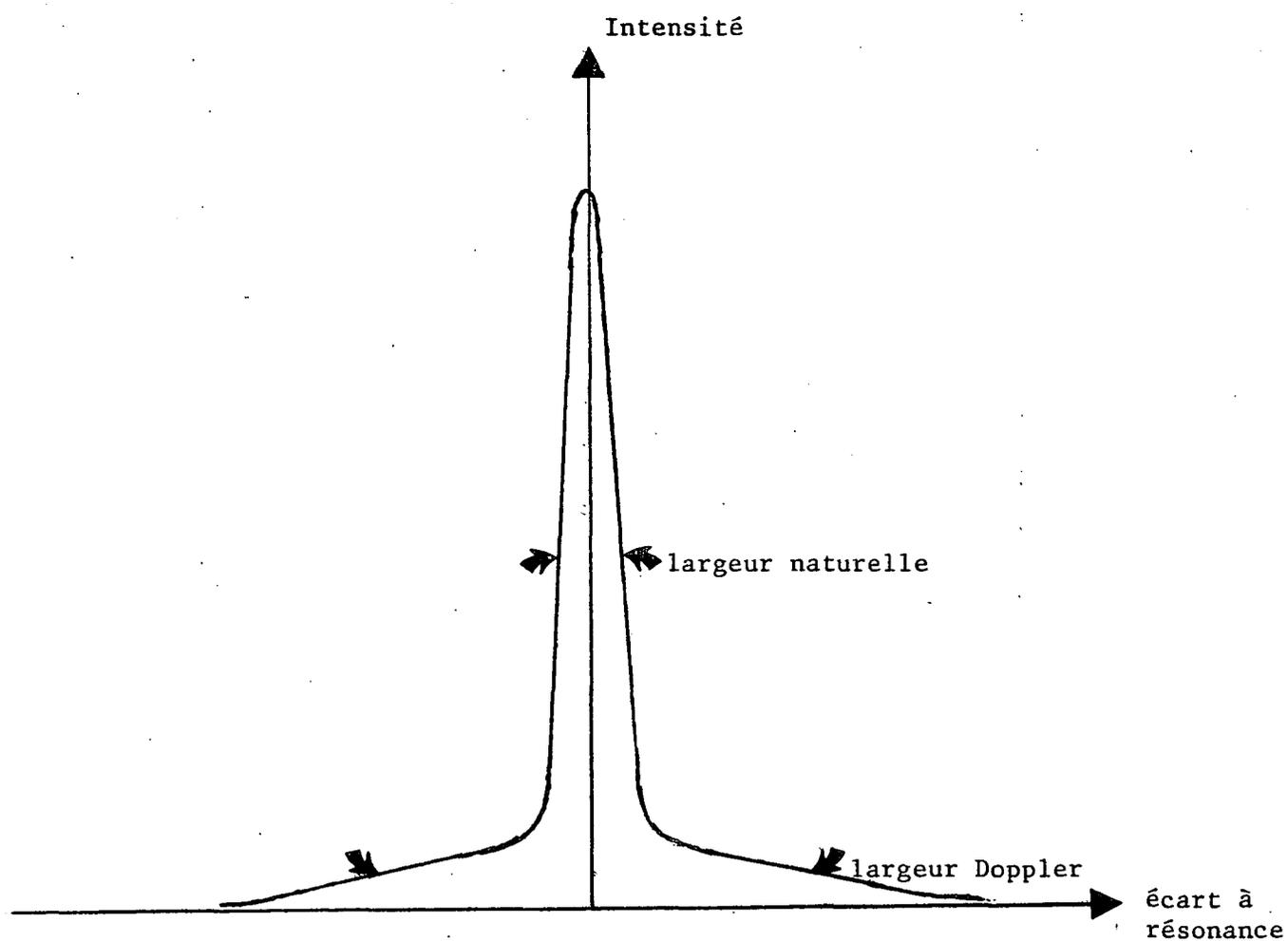


FIGURE II - 2

FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS  
DANS UNE ONDE STATIONNAIRE

verse ou de deux photons se propageant dans le même sens : les deux processus sont donc simultanément autorisés. Mais, pour l'absorption de deux photons d'une même onde progressive, la condition de résonance s'écrit :

$$\hbar\omega_e - \hbar\omega_g = 2\hbar\omega\left(1 - \frac{V_x}{c}\right) \quad (\text{II-3})$$

ou 
$$\hbar\omega_e - \hbar\omega_g = 2\hbar\omega\left(1 + \frac{V_x}{c}\right) \quad (\text{II-4})$$

La condition de résonance dépend de la vitesse  $V_x$ . Dans ce cas, la courbe représentant l'absorption en fonction de la fréquence (Fig. II-2) est la superposition d'une courbe large de faible amplitude due à l'absorption de deux photons d'une même onde progressive (largeur Doppler) et d'une courbe étroite de grande amplitude ayant la largeur naturelle due à l'absorption de deux photons se propageant en sens opposé. Le rapport entre les surfaces de ces deux courbes sera calculé au paragraphe II - 3.

## II - 2. EXTENSION DE LA METHODE A PLUS DE DEUX PHOTONS

Nous avons écrit la condition de résonance pour l'absorption de deux photons se propageant en sens opposé dans le référentiel de l'atome. En fait, cette condition se dérive aussi facilement dans le référentiel du laboratoire. Pour cela nous écrivons la conservation de l'impulsion et de l'énergie dans la collision atome - photons (dans ce calcul, l'atome est traité classiquement, les effets relativistes seront abordés au paragraphe II - 5).

L'impulsion de l'atome avant la collision est  $m\vec{v}$ , l'impulsion des deux photons se propageant en sens contraire est rigoureusement nulle. Donc, au cours de la collision, l'impulsion de l'atome ne varie pas et l'énergie des photons est entièrement utilisée à modifier l'énergie interne de l'atome. La condition de résonance est donc indépendante de la vitesse de l'atome.

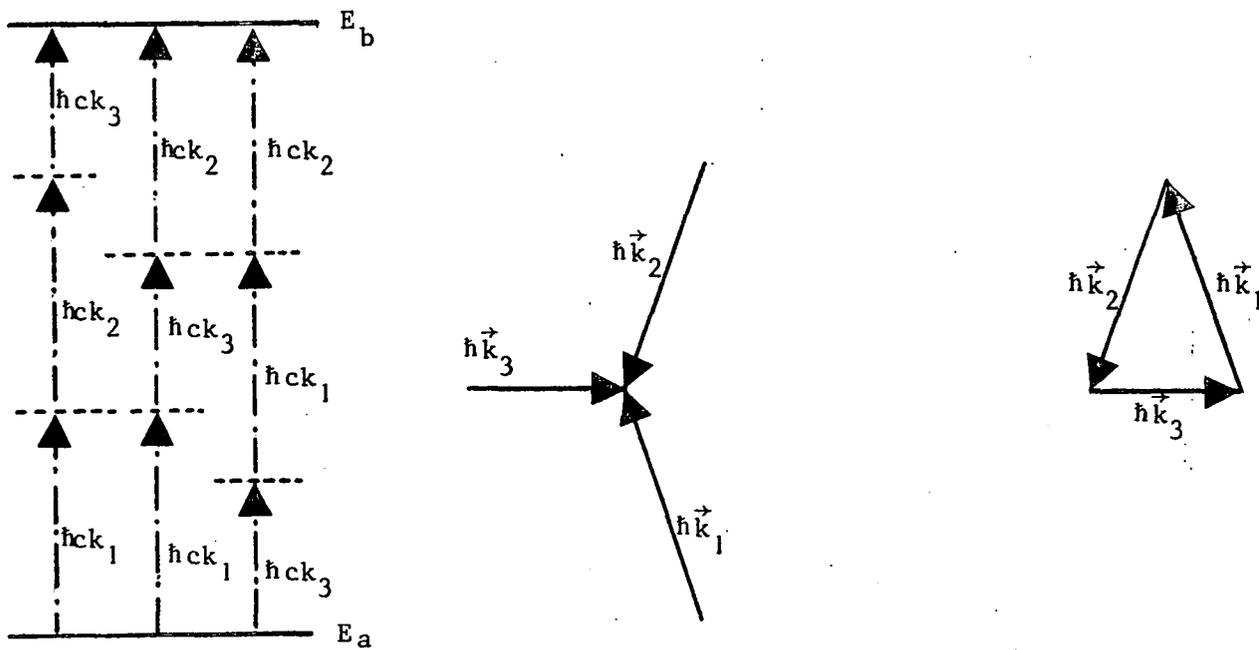


FIGURE II - 3

ELIMINATION DE L'EFFET DOPPLER DANS UNE TRANSITION A TROIS PHOTONS :  
 Cette élimination est possible si les impulsions des photons respectent les inégalités du triangle (dans la figure ci-dessus, on suppose que les faisceaux 1 et 2 ont mêmes fréquences ; on obtient tous les chemins possibles pour la transition à trois photons en échangeant 1 et 2).

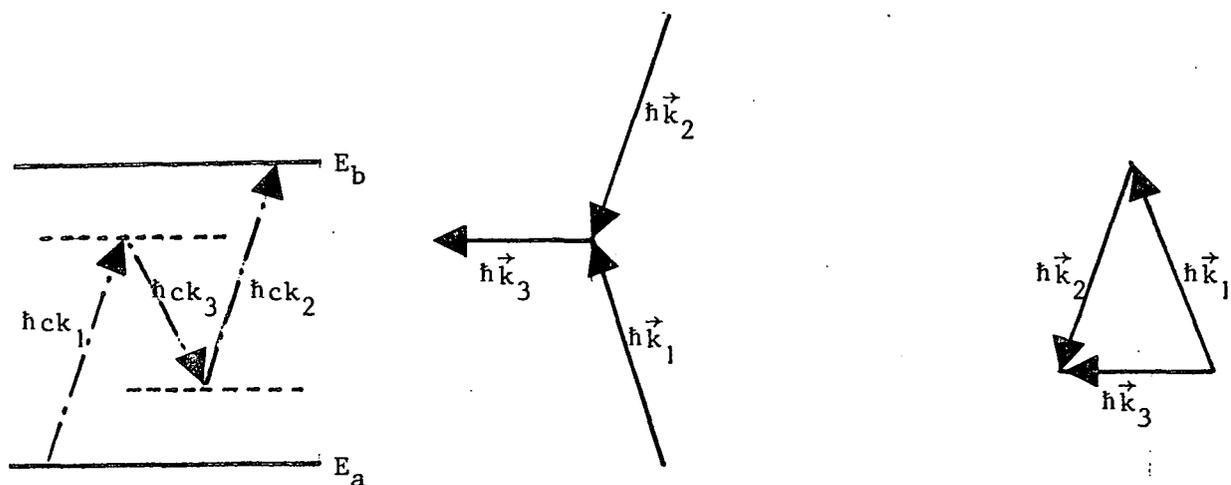


FIGURE II - 4

ELIMINATION DE L'EFFET DOPPLER DANS UNE TRANSITION A TROIS PHOTONS,  
 DEUX PHOTONS ETANT ABSORBES ET UN TROISIEME EMIS  
 (Dans la figure ci-dessus, on suppose que les faisceaux 1 et 2 ont mêmes fréquences ; tous les chemins possibles de la transition à trois photons n'ont pas été représentés).

Présenté de cette manière, il est très facile de généraliser la méthode aux transitions à  $n$  photons ( $n \geq 2$ ). Considérons plusieurs ondes progressives caractérisées par leurs vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  interagissant avec un atome. Nous supposons que la disposition géométrique des faisceaux lumineux (Fig. II-3) rend nulle l'impulsion globale d'un ensemble de photons absorbés simultanément par le même atome :

$$\sum_i \hbar \vec{k}_i = 0 \quad (\text{II-5})$$

Dans ces conditions, tout comme dans le cas des transitions à deux photons, l'impulsion de l'atome ne varie pas, son énergie cinétique non plus, et l'énergie des photons est entièrement utilisée à modifier l'énergie interne de l'atome :

$$\hbar \omega_e - \hbar \omega_g = \sum_i \hbar c k_i \quad (\text{II-6})$$

Tous les atomes effectueront la transition à  $n$  quanta pour les mêmes valeurs des fréquences  $\nu_i$ .

On peut encore remarquer qu'il n'est pas absolument nécessaire que tous les photons soient absorbés. Prenons par exemple le cas d'une transition à trois photons, on peut très bien utiliser un processus où deux photons  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  sont absorbés et un troisième  $\vec{k}_3$  est émis (Fig. II-4). L'impulsion globale des photons est nulle si :

$$\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 - \hbar \vec{k}_3 = 0 \quad (\text{II-7})$$

Dans ces conditions, la condition de résonance s'écrit :

$$\hbar \omega_e - \hbar \omega_g = \hbar c k_1 + \hbar c k_2 - \hbar c k_3 \quad (\text{II-8})$$

On voit donc que la spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler se généralise très facilement aux processus à plus de deux photons (la condition (II-5) montre qu'il faut au moins deux photons

pour rendre nulle l'impulsion globale des photons, et, dans ces conditions, il faut que les photons aient même fréquence et se propagent en sens opposé ; il est clair que, pour les processus à trois photons et plus, les conditions sont beaucoup moins sévères).

### II - 3. ETUDE DE LA FORME DE RAIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS DANS UNE ONDE STATIONNAIRE

Nous présentons en Appendice II un calcul des résonances à deux photons basé sur la théorie de l'atome "habillé" <sup>5</sup>. L'avantage de cette méthode sur celle utilisant les perturbations dépendantes du temps que nous avons décrite au Chapitre I est que d'une part elle permet d'accéder plus facilement aux approximations nécessaires, d'autre part elle rend compte globalement de tous les processus intrinsèquement liés aux phénomènes d'absorption et d'émission de photons, comme par exemple l'effet Stark dynamique ou light-shift <sup>6</sup> qu'il est important de bien connaître si l'on veut être sûr des possibilités métrologiques des transitions à deux photons. (Ce problème du déplacement des niveaux dû à l'interaction avec le faisceau lumineux sera discuté au paragraphe II-4). Dans cette partie, nous utilisons les principaux résultats démontrés en précisant les hypothèses nécessaires.

Les calculs sont effectués dans le référentiel de l'atome : dans son repère propre, l'atome interagit avec deux ondes progressives de pulsations  $\omega_1 = \omega - kV_x$  et  $\omega_2 = \omega + kV_x$  et de polarisations  $\vec{\epsilon}_1$  et  $\vec{\epsilon}_2$ . Les hamiltoniens d'interaction  $\vartheta_1$  et  $\vartheta_2$  entre l'atome et chacune des ondes sont de la forme :

$$\vartheta_j = -i \left( \frac{\hbar \omega_j}{2\epsilon_0 L^3} \right)^{1/2} \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_j (a_j - a_j^\dagger) \quad j = 1, 2 \quad (\text{II-9})$$

L'état du système est repéré dans la base  $|u, N_1, N_2\rangle$ ,  $u$  étant l'état de l'atome,  $N_1$  et  $N_2$  le nombre de photons dans les modes (1) et (2) du champ électromagnétique envisagé plus haut.

Les résultats présentés ci-dessous sont valables dans les conditions suivantes :

1) Les transitions à un photon sont impossibles : les différences d'énergie  $\hbar\Delta\omega_r = \hbar(\omega - \omega_{rg})$  sont très grandes devant les largeurs naturelles  $\hbar\Gamma_r$  des niveaux et le déplacement Doppler  $\hbar k\bar{V}_x$  :

$$\Delta\omega_r \gg \Gamma_r \quad (\text{II-10})$$

$$\Delta\omega_r \gg k\bar{V}_x$$

2) L'amplitude des champs électriques des ondes (1) et (2) est suffisamment petite pour qu'il n'y ait pas saturation de la transition à deux photons : c'est à dire pour que la probabilité d'absorption de deux photons par unité de temps à partir du niveau fondamental soit petite devant la largeur naturelle du niveau excité :

$$\Gamma_g \ll \Gamma_e \quad (\text{II-11})$$

3) La composante de la vitesse  $V_x$  de l'atome le long de la direction de propagation des faisceaux est assez grande pour que les états du système ne soient pas couplés par des effets Raman stimulés où l'atome absorberait un photon de l'onde (1) et émettrait un photon de l'onde (2). Une condition suffisante pour que ces processus soient négligeables est que :

$$kV_x \gg \Gamma_e \quad (\text{II-12})$$

En pratique, dans tous les cas intéressants, la largeur Doppler est très grande devant la largeur naturelle, et l'on ne fait pas une grande erreur en oubliant la contribution des atomes de faible vitesse dans le calcul de la forme de raie.

4) La vitesse des atomes est assez petite pour que l'on puisse négliger les termes quadratiques de l'effet Doppler relativiste en  $\frac{v^2}{c^2}$

5) Le résultat donné ci-dessous suppose que le champ électromagnétique ne couple qu'un seul sous-niveau Zeeman de l'état fondamental à un seul sous-niveau Zeeman de l'état excité ; en fait, le résultat s'étend très simplement au cas où un sous-niveau Zeeman du niveau fondamental est couplé à plusieurs sous-niveaux Zeeman de l'état excité en sommant la formule suivante donnant  $\Gamma_g$  sur tous ces sous-niveaux Zeeman.

Dans ces conditions, la probabilité de transition par unité de temps du niveau  $g$  vers le niveau  $e$  est égale à :

$$\Gamma_g = \frac{n_1 n_2 \omega^2}{4 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_2 | g \rangle + \langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_2 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \times$$

$$\times \frac{\Gamma_e}{4 \delta\omega^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} \quad (\text{II-13})$$

$$+ \frac{n_1^2 \omega^2}{4 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \times \frac{\Gamma_e}{4(\delta\omega - kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}}$$

$$+ \frac{n_2^2 \omega^2}{4 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_2 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_2 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \times \frac{\Gamma_e}{4(\delta\omega + kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}}$$

Dans cette formule,  $n_1$  et  $n_2$  représentent le nombre de photons par unité de volume et  $\delta\omega = \omega - \frac{(\omega_e - \omega_g)}{2}$  représente l'écart à résonance. Dans les facteurs multiplicatifs, on a naturellement assimilé  $\omega_1$  et  $\omega_2$  à  $\omega$ .

On peut remarquer que, compte tenu de la condition (II-12), chacun des trois termes de cette formule n'est important que pour des valeurs de  $\delta\omega$  qui annulent pratiquement les deux autres termes.

Pour obtenir la forme de la raie d'absorption  $A(\delta\omega)$ , il faut moyenner la formule (II-13) sur la distribution de vitesse  $f(V_x)$  des atomes

$$A(\delta\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dV_x f(V_x) \Gamma_g(V_x) \quad (\text{II-14})$$

Nous supposons avoir une distribution de Boltzmann :

$$f(V_x) = \frac{1}{u\sqrt{\pi}} e^{-V_x^2/u^2} dV_x \quad (\text{II-15})$$

avec  $u^2 = \frac{2KT}{M}$  ( $K$  est la constante de Boltzmann et  $M$  la masse de l'atome). Le premier terme de la formule (II-13) correspondant à l'absorption de deux photons se propageant en sens opposés ne dépend évidemment pas de la vitesse ; en ce qui concerne les deux termes suivants, il faut calculer :

$$G(\delta\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dV_x f(V_x) \frac{\Gamma_e}{4(\delta\omega - kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} \quad (\text{II-16})$$

En pratique, la largeur naturelle  $\Gamma_e$  sera souvent très petite devant la largeur Doppler, et l'on pourra assimiler la lorentzienne à une distribution de Dirac :

$$\frac{\Gamma_e}{4(\delta\omega - kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} \sim \Pi \delta(\delta\omega - kV_x) \quad (\text{II-17})$$

En effectuant l'intégration, il vient :

$$G(\delta\omega) = \frac{\sqrt{\pi}}{ku} \exp - \frac{(\delta\omega)^2}{(ku)^2} \quad (\text{II-18})$$

d'où l'on déduit la forme de la raie d'absorption :

$$A(\delta\omega) = \frac{\Gamma_e}{4\delta\omega^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_2 | g \rangle + \langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_2 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|_x^2$$

$$\times \frac{n_1 n_2 \omega^2}{4 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (\text{II-19})$$

$$+ \frac{\sqrt{\pi}}{ku} \exp - \frac{(\delta\omega)^2}{(ku)^2} \left[ \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon}_1 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 n_1^2 + \right.$$

$$+ \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_2 | r \rangle \langle r | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_2 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 n_2^2 \frac{\omega^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (\text{II-19})$$

La forme de la raie d'absorption apparait donc comme étant la superposition d'une gaussienne de largeur Doppler  $\delta\omega_D = 2ku \sqrt{\text{Log } 2}$  et d'une lorentzienne de largeur  $\delta\omega_N = \frac{\Gamma_e}{2}$ . La largeur de la lorentzienne est la moitié d'une largeur naturelle parce que nous avons calculé l'absorption en fonction de  $\delta\omega = \omega - \frac{\omega_e - \omega_g}{2}$ , c'est à dire ramenée à un photon exciteur. Tout au long de la partie expérimentale de ce mémoire nous retrouverons de tels facteurs 1/2 : cela tient au fait que l'on porte en abscisse des courbes d'absorption la fréquence du LASER et non l'énergie des niveaux. Il est bien évident que c'est là un problème de pure définition et que, par exemple, on ne gagne pas un facteur 2 sur la largeur de la résonance parce que l'on fait une transition à deux photons.

Etudions maintenant ce que l'on peut dire de plus quand les ondes 1 et 2 ont mêmes polarisations ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ ) et même intensité ( $n_1 = n_2 = n$ ). La raie d'absorption  $A(\delta\omega)$  devient <sup>1</sup> :

$$A(\delta\omega) = \frac{n^2 \omega^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | r \rangle \langle r | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \left[ 4 \frac{\Gamma_e}{4\delta\omega^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} + 2 \frac{\sqrt{\pi}}{ku} \exp - \frac{(\delta\omega)^2}{(ku)^2} \right] \quad (\text{II-20})$$

Il apparait donc dans ce cas que la surface de la lorentzienne est double de la surface de la gaussienne. On aurait pu se rendre compte de cela directement sur la formule (II-13) si l'on fait  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  et  $n_1 = n_2$  ; on constate alors que la probabilité d'absorber deux photons se propageant en sens opposés est quatre fois plus grande que la probabilité d'absorber deux photons d'une même onde progressive. Comme il y a deux ondes progressives, on retrouve le facteur 2 pour le rapport des surfaces. On peut donner une interprétation physique simple du facteur 4 existant entre la probabilité d'absorber deux photons se propageant en sens inverse et la

probabilité d'absorber deux photons d'une même onde progressive <sup>7</sup> : dans ce dernier cas, les photons sont indiscernables alors que les photons des ondes opposées sont discernables (leur énergie étant différente dans le repère de l'atome). Lorsqu'on étudie l'amplitude de probabilité pour qu'un atome absorbe deux photons se propageant en sens opposés, il faut sommer les amplitudes correspondant aux processus "photon 1 absorbé puis photon 2" et "photon 2 absorbé puis photon 1". Chacune de ces amplitudes est égale à l'amplitude d'absorber deux photons d'une même onde progressive. Lorsqu'on passe aux probabilités, on retrouve le facteur 4.

Montrons enfin qu'il est parfois possible d'éliminer le fond gaussien <sup>7</sup>. Pour cela, supposons que l'on rajoute un champ magnétique afin de lever la dégénérescence Zeeman. On étudie la transition à deux photons entre deux niveaux de même nombre quantique magnétique ( $M_g = M_e$ ) et pour cela on prend des faisceaux aller et retour de polarisations respectives  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ . Il est évident que cette transition n'est possible que si l'atome absorbe deux photons de polarisations opposées et donc se propageant en sens contraire ; dans la formule (II-19), le coefficient de la gaussienne est alors égal à zéro : la raie d'absorption se réduit à une lorentzienne. Nous montrerons au Chapitre III qu'en l'absence d'un champ magnétique on peut également, dans certains cas que nous préciserons, éliminer le fond gaussien.

#### II - 4. L'EFFET STARK DYNAMIQUE OU LIGHT SHIFT

---

Les transitions à deux photons sans élargissement Doppler permettent d'obtenir des raies extrêmement fines dont la largeur n'est en principe limitée que par la largeur naturelle. D'après la formule (II-19), cette raie est centrée à  $\delta\omega = 0$  soit à  $2\omega = \omega_e - \omega_g$ , c'est à dire qu'elle permettrait de mesurer exactement une fréquence atomique. En fait, comme on le montre en Appendice II, ce résultat provient d'une approximation : à savoir que la résonance n'est pas déplacée par l'effet Stark dynamique <sup>6</sup>.

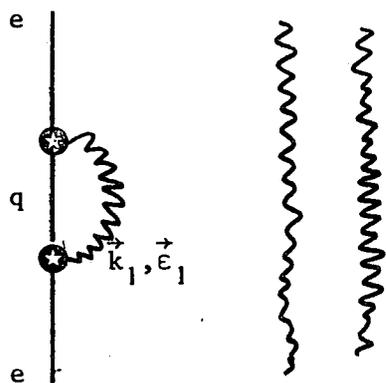


DIAGRAMME 1

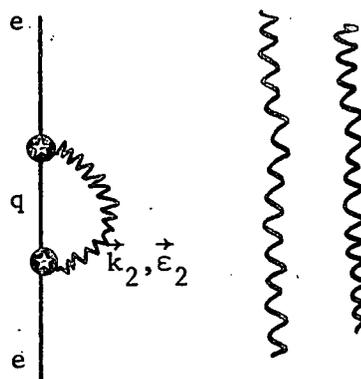


DIAGRAMME 2

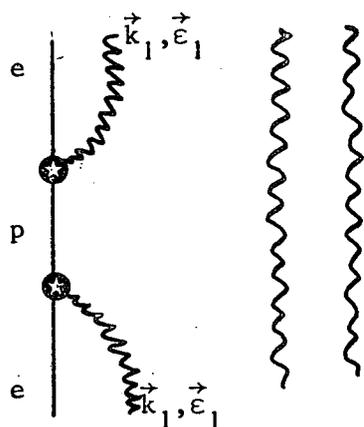


DIAGRAMME 3

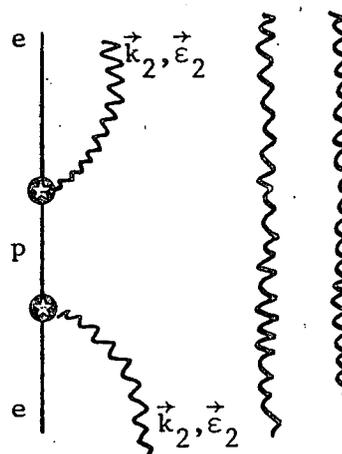


DIAGRAMME 4

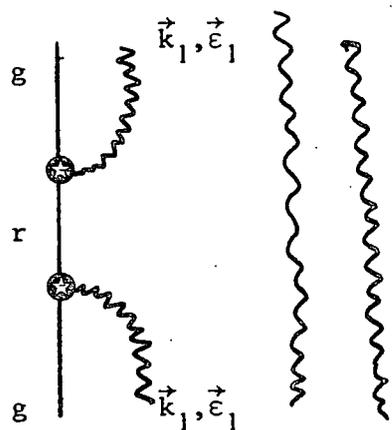


DIAGRAMME 5

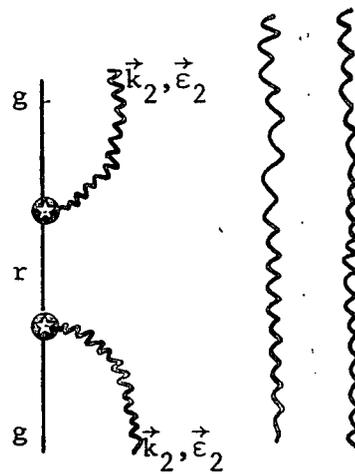


DIAGRAMME 6

Nous étudions dans ce paragraphe les conditions dans lesquelles cette approximation est justifiée.

En toute rigueur, la résonance est centrée à :

$$2\omega = \omega_e + \omega'_e - \omega_g - \omega'_g \quad (\text{II-21})$$

où  $\omega'_e$  et  $\omega'_g$  sont les "déplacements" des niveaux e et g dûs à l'interaction avec le faisceau lumineux. Ces "déplacements" ont été observés par de nombreux auteurs <sup>6,8</sup>. Les expressions littérales de  $\omega'_e$  et  $\omega'_g$  sont les suivantes :

$$\omega'_g = \frac{n_1\omega}{2\varepsilon_0\hbar} \left[ \sum_r \frac{\langle g | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | r \rangle \langle r | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right] + \frac{n_2\omega}{2\varepsilon_0\hbar} \left[ \sum_r \frac{\langle g | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | r \rangle \langle r | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right] \quad (\text{II-22})$$

$$\omega'_e = \frac{n_1\omega}{2\varepsilon_0\hbar} \left[ \sum_q \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | q \rangle \langle q | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | e \rangle}{\omega_{eq} - \omega} \right] + \frac{n_2\omega}{2\varepsilon_0\hbar} \left[ \sum_q \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | q \rangle \langle q | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | e \rangle}{\omega_{eq} - \omega} \right] \\ + \frac{n_1\omega}{2\varepsilon_0\hbar} \left[ \sum_p \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | p \rangle \langle p | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_1 | e \rangle}{\omega_{ep} + \omega} \right] + \frac{n_2\omega}{2\varepsilon_0\hbar} \left[ \sum_p \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | p \rangle \langle p | \vec{D} \cdot \vec{\varepsilon}_2 | e \rangle}{\omega_{ep} + \omega} \right] \quad (\text{II-23})$$

Commentons la formule donnant  $\omega'_e$  d'abord : les deux premiers termes correspondent aux diagrammes 1 et 2 de la Figure II-5 ; ils correspondent à des processus "émission puis absorption virtuelle d'un photon". Les deux suivants correspondent aux diagrammes 3 et 4 de la Figure II-5 ; ils correspondent au contraire à des processus "absorption puis émission virtuelle d'un photon". Le dénominateur  $\omega_{ep} + \omega$  peut être petit,  $\omega_{ep}$  pouvant être négatif. Pour l'atome dans l'état fondamental, nous n'avons conservé que ces derniers processus (Fig. II-5; diag. 5 et 6) ; en effet, les processus où un photon est émis puis réabsorbé sont fortement antiré-

sonnants. Dans la plupart des cas où la probabilité d'excitation à deux photons est importante, il y a un niveau  $r_0$  proche de la mi-distance entre  $\omega_e$  et  $\omega_g$  qui contribue essentiellement à la non-linéarité. Ce même niveau aura encore une grande importance dans le calcul des déplacements parce qu'il correspond à un petit dénominateur d'énergie. On pourra ne retenir que ce niveau dans le calcul des déplacements si les hypothèses suivantes sont satisfaites :

- Il y a un seul niveau relais  $r_0$  qui contribue fortement à la transition à deux photons (cas du paragraphe I - 2).
- L'absorption à partir du niveau excité n'est pas quasi-résonnante. Dans le cas où l'absorption à partir du niveau excité conduit à un niveau du continuum éloigné du seuil d'ionisation, il est possible de montrer qu'avec les puissances des faisceaux lumineux que nous utilisons le "déplacement" sera très faible <sup>9</sup>. Il est de toute façon possible dans ce cas de calculer ce "déplacement" si cela est nécessaire par une mesure de précision.
- L'émission à partir du niveau excité n'est pas quasi-résonnante avec un niveau d'énergie inférieure autre que  $r_0$  qui ne serait pas couplé au fondamental (dans le cas où le fondamental est un niveau  $n_s$ , l'état excité n'd, cela pourrait être un niveau n'f).

Nous faisons en outre l'hypothèse que *les faisceaux aller et retour sont identiques* (même nombre de photons, même polarisation). Si toutes ces conditions sont vérifiées, les expressions donnant le déplacement deviennent :

$$\omega'_g \approx \frac{n\omega}{\epsilon_0 \hbar} \frac{\langle g | \vec{D} \vec{\epsilon} | r_0 \rangle \langle r_0 | \vec{D} \vec{\epsilon} | g \rangle}{\Delta\omega_{r_0}} \quad (\text{II-24})$$

$$\omega'_e \approx \frac{n\omega}{\epsilon_0 \hbar} \frac{\langle e | \vec{D} \vec{\epsilon} | r_0 \rangle \langle r_0 | \vec{D} \vec{\epsilon} | e \rangle}{\Delta\omega_{er_0} - \omega} \quad (\text{II-25})$$

Remarquons qu'à résonance ( $\omega_e = \omega_g + 2\omega$ ),  $\omega_{er_0} - \omega$  est égal à  $\Delta\omega_{r_0}$ .

Si on compare ces déplacements à la probabilité de transition à résonance

$\Gamma_g$  (formule (II-13) avec  $\delta\omega = 0$ )

$$\Gamma_g = \frac{4n^2\omega^2}{\epsilon_0^2\hbar^2} \left| \frac{\langle e | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | r_0 \rangle \langle r_0 | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | g \rangle}{\Delta\omega_{r_0}} \right|^2 \frac{1}{\Gamma_e} \quad (\text{II-26})$$

On trouve :

$$\omega'_e \times \omega'_g = \frac{1}{4} \Gamma_e \times \Gamma_g \quad (\text{II-27})$$

Or tous nos calculs ne sont valables que si l'on est loin de la saturation (Chapître II § 3, hypothèse 2) :  $\Gamma_g \ll \Gamma_e$

On en déduit :

$$\omega'_e \times \omega'_g \ll \Gamma_e^2 \quad (\text{II-28})$$

Si les forces d'oscillateurs sont du même ordre de grandeur sur les deux transitions  $g \rightarrow r_0$  et  $r_0 \rightarrow e$ , alors les déplacements  $\omega'_e$  et  $\omega'_g$  seront aussi du même ordre de grandeur. Alors chacun des déplacements  $\omega'_e$  et  $\omega'_g$  sera très petit devant la largeur naturelle du niveau excité (cf. II-28) et sera donc indécélable <sup>7</sup>.

On voit que cette propriété repose sur de nombreuses hypothèses : il sera donc possible, si on le cherche, de la mettre en défaut, notamment en utilisant des faisceaux aller et retour très différents <sup>10\*</sup>; néanmoins, dans la plupart des cas que nous envisageons expérimentalement, les hypothèses que nous avons faites sont assez bien vérifiées.

---

\* La note 9 de cette référence est inexacte : elle étend au cas où les faisceaux aller et retour sont très différents (fréquence, nombre de photons) les conclusions que nous avons établies pour le cas où les faisceaux aller et retour sont semblables <sup>7</sup>.

## II - 5. TERME RESIDUEL DE L'EFFET DOPPLER

---

Nous reprenons dans ce paragraphe l'étude cinématique de la transition à deux photons, mais nous allons y inclure les termes d'ordre supérieur de la mécanique relativiste pour évaluer leur influence.

On peut raisonner simplement en remplaçant dans la condition de résonance (II-1) les fréquences déplacées par effet Doppler par leur valeur relativiste  $\frac{\hbar\omega(1 \pm V_z/c)}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}$

On obtient alors

$$\hbar\omega_e - \hbar\omega_g = \frac{2\hbar\omega}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} \quad (\text{II-29})$$

En fait ce résultat n'est pas parfaitement exact parce que en cinématique relativiste l'impulsion des photons n'est plus exactement compensée dans le référentiel en mouvement. Mais, comme nous le montrons ci-dessous, l'influence de cet effet résiduel de non compensation des impulsions est négligeable dans le domaine optique, et la formule (II-29) donne avec une excellente précision l'influence de l'effet Doppler relativiste.

Pour traiter ce problème, nous écrivons la conservation du quadrivecteur impulsion - énergie. Dans le référentiel du laboratoire, le quadrivecteur de l'ensemble des deux photons est :

$$\vec{P} = 0$$

$$E = 2\hbar\omega$$

Soit  $Z$  la direction de la vitesse  $\vec{V}$  de l'atome, on obtient le quadrivecteur de l'ensemble des deux photons dans le référentiel de l'atome par une transformation de Lorentz :

$$P'_X = 0$$

$$P'_Y = 0$$

$$P'_Z = -\frac{V}{c^2} \frac{2\hbar\omega}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}$$

$$E' = \frac{2\hbar\omega}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}$$

L'impulsion des photons n'est plus exactement nulle dans le référentiel de l'atome. Ecrivons la conservation du quadrivecteur impulsion - énergie du système global "atome + photons".

La conservation de l'impulsion entraîne que l'atome dans le référentiel où il était initialement au repos acquiert une vitesse  $\delta v \sim \frac{P'_Z}{M}$ .  $\delta \vec{v}$  est opposé à  $\vec{V}$ . Ceci correspond à un ralentissement de l'atome dans le référentiel du laboratoire. On peut interpréter cela simplement en notant que l'atome qui a absorbé deux photons a une masse plus grande : sa vitesse doit donc être plus faible afin de conserver l'impulsion.

Ecrivons maintenant la conservation de l'énergie :

$$\hbar\omega_e - \hbar\omega_g \sim E' - \frac{1}{2} M(\delta v)^2$$

$$\hbar\omega_e - \hbar\omega_g \sim \frac{2\hbar\omega}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} \left[ 1 - \frac{V^2}{c^2} \frac{\hbar\omega}{Mc^2} \right]$$

Aux fréquences optiques le deuxième terme du crochet est totalement négligeable ( $\frac{\hbar\omega}{Mc^2} \sim 10^{-9}$ ). On peut considérer ce terme comme étant un résidu de l'effet de recul. Cet effet est nul en première approximation parce que l'impulsion globale reçue par l'atome au cours de l'absorption des deux photons diffère peu de zéro.

On peut conclure que, dans le domaine de fréquences que nous envisageons, la condition de résonance coïncide avec la formule (II-29).

$$2\omega \simeq \omega_{eg} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \simeq \omega_{eg} \left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right) \quad (\text{II-29 bis})$$

Le terme correctif en  $\frac{v^2}{2c^2}$  vaut environ  $\frac{3}{2} \frac{kT}{Mc^2}$ . A température ambiante, pour les éléments légers ( $M \sim 20$ ), ce rapport vaut à peu près  $10^{-12}$ , il est donc parfaitement justifié de négliger dans l'immense majorité des cas cet effet Doppler du second ordre. Nous verrons cependant dans la discussion qui suivra que, dans certains cas, cet effet peut être sensible. Notons que cet effet conduit à une forme de raie décentrée et asymétrique.

## II - 6. POSSIBILITES ET LIMITATIONS DE LA METHODE

Nous présentons un certain nombre de sujets que l'on peut aborder en utilisant la spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler. Pour chacun de ces sujets, nous la comparons aux autres méthodes spectroscopiques et nous essayons de dégager les avantages et les inconvénients qu'elle présente.

Remarquons tout d'abord que, par absorption de deux photons, on excite des niveaux de même parité que le niveau fondamental. Ces niveaux sont à priori beaucoup moins bien connus que les niveaux de résonance qui peuvent être atteints par excitation optique directe à l'aide d'une lampe. Jusqu'à la mise au point très récente des LASER à colorants, ces niveaux n'ont pu être étudiés que par des décharges, par bombardement électronique<sup>11</sup> ou encore, dans de très rares cas, par excitation par échelon<sup>12</sup>.

### a) Spectroscopie des niveaux excités

C'est l'application la plus évidente de la spectroscopie d'absorption à deux photons : comme la largeur des raies n'est limitée que par la largeur naturelle des niveaux, on a une méthode de choix pour mesurer des structures plus petites que la largeur Doppler<sup>\*</sup>. Nous montrons

---

\* On peut également mesurer la position absolue des niveaux d'énergie; l'intérêt de telles mesures est présenté dans la partie d) de ce paragraphe.

dans la partie expérimentale de ce travail que nous avons mesuré ainsi des structures fines et hyperfines. En fait, dans ce domaine, la spectroscopie d'absorption à deux photons est en concurrence avec de nombreuses autres méthodes :

Les méthodes classiques : bombardement électronique <sup>11</sup> et ionique <sup>13</sup>, étude des cascades <sup>14</sup>.

Les méthodes classiques rajeunies par l'emploi de LASER : excitation par échelon couplée soit à des méthodes de croisement de niveau <sup>15</sup>, soit à des battements quantiques <sup>16</sup>, soit enfin à l'utilisation d'un jet atomique <sup>17</sup>. Les méthodes de la spectroscopie hertzienne (croisements de niveaux ...) permettent de mesurer des structures avec une précision qui est limitée uniquement par la largeur naturelle. Les résultats obtenus jusqu'à maintenant par ces méthodes sont plus précis que les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption à deux photons : cela tient au fait que les raies des transitions à deux photons sont élargies à cause du temps de passage de l'atome dans le faisceau, et surtout à cause du jitter du LASER. On obtient souvent des raies cinq fois plus larges que la largeur naturelle. Par ailleurs, les méthodes de mesure précise de fréquences optiques sont moins bien développées que les méthodes de mesure de fréquences hertziennes ou de champ magnétique. Cependant l'amélioration constante des LASER à colorants et des mesures de fréquences optiques fait que la spectroscopie d'absorption à deux photons doit devenir très rapidement concurrentielle dans ce domaine. En outre, l'interprétation d'un spectre d'absorption à deux photons est extrêmement simple ; on obtient immédiatement l'écart entre les divers sous-niveaux ainsi que le signe de cet écart. En outre, l'application d'un champ magnétique <sup>18</sup> visualise directement l'effet Zeeman et permet de mesurer les facteurs de Landé. L'application d'un champ électrique <sup>19</sup> permet de mesurer non seulement la levée de dégénérescence entre les sous-niveaux Zeeman, comme dans le cas de la spectroscopie hertzienne, mais également le déplacement Stark global des niveaux d'énergie.

#### b) Etude des collisions

La raie d'absorption à deux photons n'étant limitée en théorie que par la largeur naturelle, l'influence de la moindre perturba-

tion extérieure sera extrêmement sensible. Par exemple, l'influence des collisions pourra être observée à de très basses pressions ; il sera possible d'obtenir des mesures extrêmement précises d'élargissement, et surtout de déplacement de la raie optique <sup>20</sup> sans avoir besoin de procéder à des déconvolutions délicates sur des profils Doppler, comme cela se fait dans les méthodes classiques <sup>21</sup>.

### c) Effets isotopiques

Il sera facile, dans une vapeur contenant plusieurs isotopes, de séparer les raies provenant de chaque isotope et de mesurer l'écart entre les raies correspondant à chaque isotope : on a une mesure directe du déplacement isotopique. Dans une expérience classique, il aurait fallu utiliser diverses cellules pour chaque isotope et centrer les profils Doppler des raies de ces différents isotopes.

### d) Mesure de constantes fondamentales

Dans notre première étude <sup>7</sup> sur les possibilités de la spectroscopie d'absorption à deux photons, nous avons souligné l'importance que pouvait revêtir l'étude de la transition 1S - 2S dans l'hydrogène. En effet, le niveau 2S est métastable et la largeur de la raie 1S - 2S peut être très fine (en pratique, on sera limité soit par la largeur du LASER, soit par le temps de passage dans le faisceau, soit par l'effet Doppler du second ordre). La mesure absolue de la différence d'énergie entre les niveaux 1S et 2S permet de mesurer soit la constante de Rydberg, soit le déplacement de Lamb du niveau fondamental (suivant la constante que l'on considère comme étant la mieux connue). Les premiers résultats concernant cette expérience, qui a été réalisée à Stanford, viennent d'être publiés <sup>22</sup>, mais ces résultats pourront sans aucun doute être grandement améliorés dans les prochaines années grâce au constant progrès des instruments dans ce domaine de longueur d'onde (la longueur d'onde de la raie excitatrice est 2430 Å). Une autre expérience pourrait se révéler extrêmement fructueuse, c'est l'étude de la même transition 1S - 2S pour le positronium : l'on sait maintenant créer en quantités notables des positronium libres dans l'état fonamen-

tal <sup>23</sup> (par libre, nous voulons dire qui ne sont pas créés dans une enceinte contenant des gaz rares à forte pression). L'intérêt de l'excitation à deux photons pour ces positroniums est évident ; en effet, leur masse étant très faible, la largeur Doppler des raies est très grande, et l'on a intérêt à utiliser une méthode qui, tout en s'affranchissant de l'effet Doppler, permet d'exciter toutes les classes de vitesse. En outre, le système  $e^+e^-$  est a priori plus simple que l'hydrogène parce que la structure du proton n'intervient pas. J. Dupont-Roc a montré que l'étude de la transition à deux photons sur le positronium pourrait permettre une mesure de la constante de structure fine  $\alpha$  concurrentielle avec les méthodes les plus précises employées actuellement <sup>24</sup>. Mais, la largeur de la raie sera limitée par le temps de transit dans le faisceau, et surtout par l'effet Doppler du second ordre. Si l'on se limite à ce dernier terme, le temps de transit pouvant être diminué en élargissant le faisceau, on a à température ambiante un effet de l'ordre de  $\frac{v^2}{2c^2} \sim 10^{-7}$  à  $10^{-8}$  (ce qui correspond à des fréquences de l'ordre de 12 à 120 MHz). Ces largeurs sont plus grandes que la largeur naturelle des niveaux triplets 1s et 2s du positronium. En assimilant la lorentzienne d'absorption (centrée à  $\omega = \frac{\omega_{eg}}{2} (1 - \frac{v^2}{2c^2})$  ; cf. (II-29 bis)) à une distribution de Dirac, comme nous l'avons déjà fait au paragraphe II-3 (cf. formule (II-17)), on trouve que la forme de la raie d'absorption est proportionnelle à :

$$A(\delta\omega) = C \int_{-\infty}^{+\infty} g(v) \pi \delta(\omega - \frac{\omega_{eg}}{2} + \omega_{eg} \frac{v^2}{4c^2}) dv \quad (\text{II-30})$$

$$\text{avec } C = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \sum_r \frac{\langle 2S | \vec{D} \vec{\epsilon} | r \rangle \langle r | \vec{D} \vec{\epsilon} | 1S \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2$$

(faisceaux aller et retour de même intensité et même polarisation)

La fonction de distribution du module des vitesses est :

$$g(v) = \frac{4}{u^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/u^2} \quad \text{avec } u^2 = \frac{2KT}{M}$$

En posant  $\delta\omega = \omega - \frac{\omega_{eg}}{2}$  et  $\Delta = \omega_{eg} \frac{u^2}{4c^2}$ , puis en intégrant l'expression

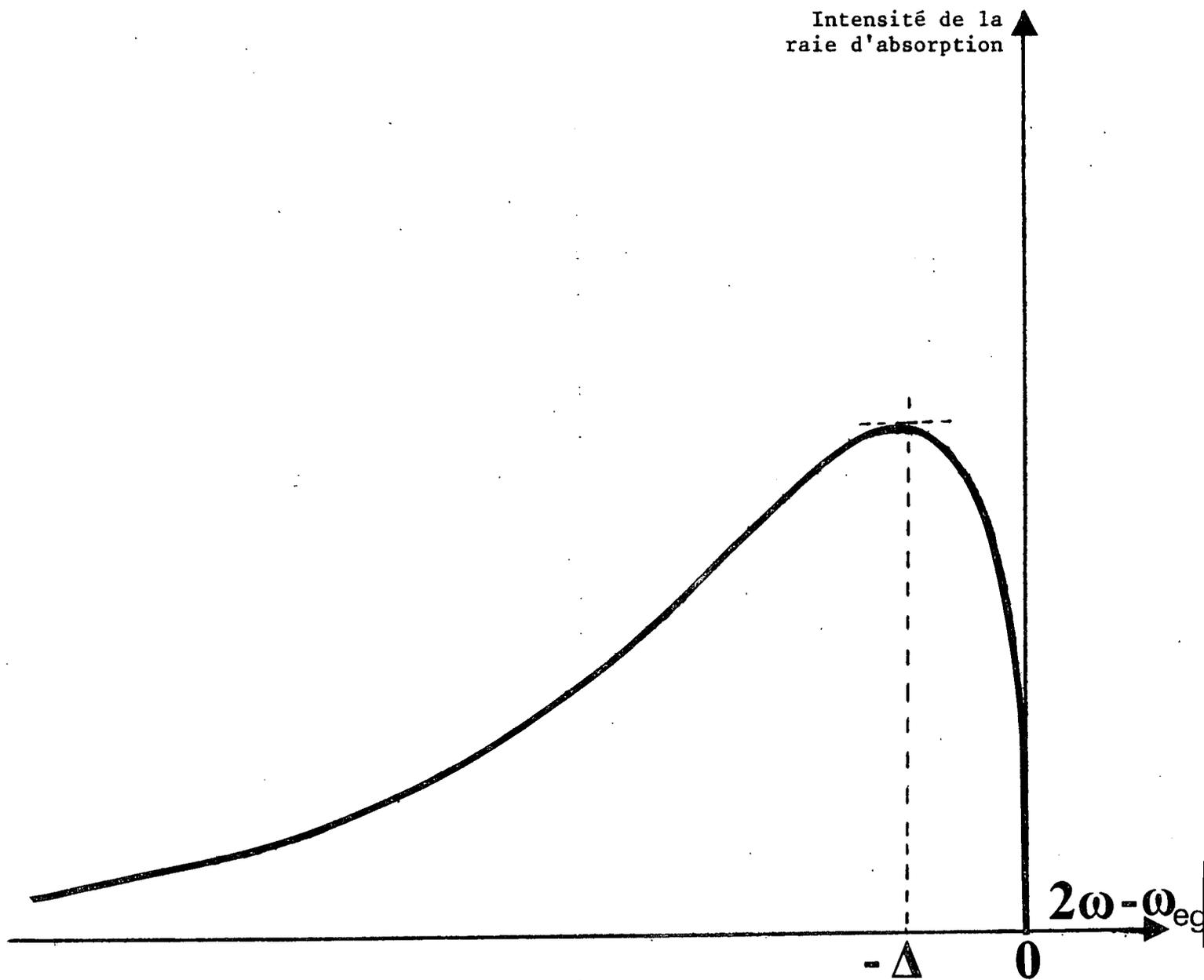


FIGURE II - 6

FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION DE LA TRANSITION A DEUX PHOTONS  $1S \rightarrow 2S$   
 DU POSITRONIUM (  $\Delta = \frac{KT}{2Mc^2}$  )

On néglige l'effet du temps de traversée dans le faisceau et on assimile la lorentzienne à une distribution de Dirac.

(II-30), il vient :

$$A(\delta\omega) = \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp\delta\omega/\Delta}{\Delta^{3/2}} \sqrt{-\delta\omega} \quad (\text{II-31})$$

La forme de raie correspondante est reproduite sur la Figure II-6; le bord correspondant à la résonance ( $\delta\omega = 0$ ) est net. Cela tient en partie au fait que l'on a remplacé une lorentzienne d'absorption par une distribution de Dirac dans la formule (II-30); pour mesurer avec précision  $\omega_{ge}$ , on ne pourra pas éviter de faire une déconvolution.

## II - 7. COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATURÉE

---

La spectroscopie d'absorption saturée <sup>3,4</sup> et les transitions à deux photons ne sont pas concurrentielles pour les niveaux étudiés (absorption saturée = niveaux de résonance), mais elles peuvent être comparées dans leurs possibilités métrologiques.

Les *collisions* jouent un rôle très différent dans les deux méthodes : en spectroscopie d'absorption saturée, les collisions qui changent légèrement la direction de la vitesse ont un rôle important parce qu'elles font sortir un atome qui est dans une classe de vitesse en interaction avec le faisceau LASER de cette classe de vitesse : ces processus peuvent avoir un rôle plus important à basse pression que les collisions déphasantes <sup>25</sup>. Au contraire, dans la spectroscopie d'absorption à deux photons, tous les atomes interagissent avec le champ électromagnétique, et les changements de vitesse au cours des collisions n'auront aucun effet.

Les raies d'absorption saturée sont déplacées et séparées à cause de l'*effet de recul* <sup>26</sup>, cet effet n'existe pas dans les transitions à deux photons : l'impulsion globale des photons absorbés étant nulle.

Enfin la méthode même de la spectroscopie d'absorption saturée suppose que la transition soit saturée, donc élargie ; d'un autre côté, il

faut faire attention dans les transitions à deux photons de vérifier que l'expérience est réalisée dans des conditions où l'effet Stark dynamique est négligeable (cf. § II - 4).

Du point de vue expérimental, la spectroscopie d'absorption saturée nécessite des puissances inférieures à celles requises pour les transitions à deux photons. Néanmoins, cela peut être compensé par les deux points suivants :

- Dans les transitions à deux photons, *tous les atomes* participent à la résonance, alors qu'en spectroscopie d'absorption saturée seule *la classe des atomes de "vitesse nulle"* est concernée.
- Dans les transitions à deux photons, l'étude de la résonance se fait naturellement sur *fond noir*, la détection se faisant commodément à une longueur d'onde  $\lambda_{er}$  différente de la longueur d'onde d'excitation.



## C H A P I T R E . . . I I I

### APPLICATION DU FORMALISME DES OPERATEURS TENSORIELS IRREDUCTIBLES

#### A LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS\*

Nous montrons dans ce chapitre comment l'utilisation du formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles permet de dégager simplement les règles de sélection des transitions à deux photons, de calculer les intensités relatives des composantes de structure hyperfine, et de préciser les grandeurs atomiques qui interviennent dans l'élargissement et le déplacement collisionnel des raies d'absorption à deux photons.

#### III - 1. . . ETUDE DE L'OPERATEUR DE TRANSITION A DEUX PHOTONS

##### a) Composantes standard de l'opérateur transition à deux photons

Au chapitre précédent nous avons calculé la probabilité d'absorption de deux photons en fonction de l'écart à résonance  $\delta\omega$  (formule (II-19)). Nous transformons cette formule en introduisant les opérateurs suivants :

$$Q_{\epsilon_1\epsilon_2} = \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_1 \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_2 \quad (\text{III-1})$$

---

\* Les résultats de ce chapitre sont nécessaires pour interpréter les spectres de fluorescence expérimentaux présentés dans les Chapitres IV et V. Néanmoins, la compréhension de la plupart des expériences, si l'on n'envisage pas les problèmes d'intensité de raie, peut se faire sans référence à ce chapitre.

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S = \frac{1}{2} [Q_{\epsilon_1 \epsilon_2} + Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}] \quad (\text{III-2})$$

$\mathcal{H}_0$  est le hamiltonien de l'atome libre, nous y avons rajouté une constante de telle façon que  $\omega_g$  soit nul ( $\omega_g = 0$ ). On obtient :

$$A(\delta\omega) = \frac{\omega^2}{4\epsilon_0^2} \left[ \frac{\Gamma_e}{4\delta\omega^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} | \langle e | Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S | g \rangle |^2 + \frac{\sqrt{\pi}}{ku} \exp - \frac{(\delta\omega)^2}{(ku)^2} \right. \\ \left. (n_1^2 | \langle e | Q_{\epsilon_1 \epsilon_1} | g \rangle |^2 + n_2^2 | \langle e | Q_{\epsilon_2 \epsilon_2} | g \rangle |^2) \right] \quad (\text{III-3})$$

(Pour passer de cette expression à la formule (II-19) on introduit une relation de fermeture entre  $\vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_1$  et  $(\hbar\omega - \mathcal{H}_0)^{-1}$ ).

On remarque que dans la formule (III-3) tous les opérateurs ( $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$ ,  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_1}$ ,  $Q_{\epsilon_2 \epsilon_2}$ ) sont des opérateurs symétriques par échange des polarisations, donc les règles de sélection aussi bien pour la raie fine que pour la raie large pourront être déduites de l'étude de ces opérateurs symétriques. Le fait que seuls des opérateurs symétriques apparaissent dans cette formule est lié au fait que les ondes aller et retour ont même fréquence. Si les ondes aller et retour ont des fréquences différentes, il apparaît dans l'opérateur de transition un terme antisymétrique (cf. Appendice III). On peut résumer cette propriété de la façon imagée suivante : si l'on ne dispose que d'un seul LASER pour faire une transition à deux photons, tous les opérateurs de la transition sont nécessairement symétriques. Si l'on a plus de moyens et que l'on dispose de deux sources LASER de fréquences différentes, alors il apparaît une composante antisymétrique dans l'opérateur transition, et les conclusions que nous déduisons ci-dessous ne sont plus applicables directement.

Les opérateurs  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  forment un ensemble d'opérateur tensoriel de rang inférieur ou égal à 2. En effet, on obtient  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}$  en couplant deux fois l'opérateur vectoriel  $\vec{D}$  et une fois l'opérateur scalaire  $[\hbar\omega - \mathcal{H}_0]^{-1}$ . Par ailleurs l'opérateur  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  est un opérateur symétrique ( $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S = Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}^S$ ),

donc les opérateurs  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  se décomposent uniquement sur des opérateurs tensoriels de rang 0 et 2. On peut retrouver ce résultat en introduisant les composantes standard  $Q_q^k$  de cet ensemble d'opérateurs définis par :

$$Q_q^k = \sum_{q_1 q_2} \langle kq | 11q_1 q_2 \rangle D_{q_1} \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} D_{q_2} \quad (\text{III-4})$$

$D_{q_1}$  et  $D_{q_2}$  étant les composantes standard de  $\vec{D}$ .  
On peut inverser cette relation :

$$D_{q_1} \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} D_{q_2} = \sum_{kq} \langle kq | 11q_1 q_2 \rangle Q_q^k \quad (\text{III-4bis})$$

Dans cette somme,  $k$  peut prendre les valeurs 0, 1 et 2. Si les opérateurs considérés sont symétriques, la décomposition de  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  en fonction des composantes standards de  $\vec{D}$  ne fait intervenir que des expressions symétriques du type :

$$D_{q_1} \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} D_{q_2} + D_{q_2} \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} D_{q_1}$$

En utilisant un développement identique à celui de la formule (III-4bis), on trouve :

$$D_{q_1} \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} D_{q_2} + D_{q_2} \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{H}_0} D_{q_1} = \sum_{k,q} [\langle kq | 11q_1 q_2 \rangle + \langle kq | 11q_2 q_1 \rangle] Q_q^k$$

$$\text{or } \langle kq | 11q_1 q_2 \rangle = (-1)^k \langle kq | 11q_2 q_1 \rangle$$

ce qui prouve qu'il n'y a pas de tenseur de rang 1 dans le développement de  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  :

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S = \sum_q a_q^2 Q_q^2 + a_0^0 Q_0^0 \quad (\text{III-5})$$

b) Expression des coefficients  $Q_q^k$  dans des cas simples

Nous donnons dans le Tableau (III-1) les valeurs prises par les coefficients  $a_q^2$  et  $a_o^0$  quand les polarisations excitatrices sont choisies parmi les trois polarisations standard  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  ou  $\Pi$ . Remarquons d'ailleurs que dans le schéma d'une expérience d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler il n'est pas possible d'imaginer une onde polarisée  $\sigma^+$  et l'autre  $\Pi$ . Cependant ces quantités peuvent se révéler utiles si l'on ne peut pas se ramener à un problème simple où les ondes aller et retour ont des polarisations standard ; il faut alors décomposer les polarisations  $\vec{e}_1$  et  $\vec{e}_2$  sur les polarisations  $\vec{e}_+$ ,  $\vec{e}_-$  et  $\vec{e}_0$  (le choix de l'axe de quantification peut dépendre en partie du problème envisagé et ne doit pas nécessairement respecter la symétrie de l'excitation).

onde 1 onde 2	$\sigma^-$ ( $q_1 = -1$ )	$\Pi$ ( $q_1 = 0$ )	$\sigma^+$ ( $q_1 = 1$ )
$\sigma^-$ ( $q_2 = -1$ )	$a_q^2 = \delta_{q,-2}$ $a_o^0 = 0$	$a_q^2 = \delta_{q,-1} \sqrt{\frac{1}{2}}$ $a_o^0 = 0$	$a_q^2 = \delta_{q,0} \sqrt{\frac{1}{6}}$ $a_o^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$
$\Pi$ ( $q_2 = 0$ )	$a_q^2 = \delta_{q,-1} \sqrt{\frac{1}{2}}$ $a_o^0 = 0$	$a_q^2 = \delta_{q,0} \sqrt{\frac{2}{3}}$ $a_o^0 = -\sqrt{\frac{1}{3}}$	$a_q^2 = \delta_{q,1} \sqrt{\frac{1}{2}}$ $a_o^0 = 0$
$\sigma^+$ ( $q_2 = 1$ )	$a_q^2 = \delta_{q,0} \sqrt{\frac{1}{6}}$ $a_o^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$	$a_q^2 = \delta_{q,1} \sqrt{\frac{1}{2}}$ $a_o^0 = 0$	$a_q^2 = \delta_{q,2}$ $a_o^0 = 0$

(Tableau III-1)

(les  $\delta_{q,q'}$  sont des symboles de Kronecker).

c) Décomposition des  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles

On peut constater sur le Tableau III-1 que, pour un grand nombre de polarisations présentant un intérêt du point de vue expérimental, on aura à la fois un opérateur de rang 2 et un opérateur de rang 0 dans la décomposition de  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$ . Mais dans les plupart des problèmes expérimentaux l'opérateur que l'on utilisera sera la réduction de cet opérateur  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  entre les deux niveaux extrêmes de la transition à deux photons. Cet opérateur  $\alpha\beta Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  est défini par :

$$\alpha\beta Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S = P(\alpha J_\alpha) Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S P(\beta J_\beta) \quad (\text{III-6})$$

où  $P(\alpha J_\alpha)$  et  $P(\beta J_\beta)$  sont les projecteurs sur les sous-espaces définis par les nombres quantiques  $\alpha$  et  $J_\alpha$  d'une part et  $\beta$  et  $J_\beta$  de l'autre.

Ainsi que nous le montrons ci-dessous, il arrive fréquemment que  $\alpha\beta Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  ait un rang défini (soit isotrope, soit quadripolaire) alors que  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  se décompose sur des opérateurs de rang 0 et 2.

Par exemple, si les moments cinétiques des niveaux fondamentaux et excités sont différents ( $J_\alpha \neq J_\beta$ ), l'opérateur isotrope ne pourra coupler ces niveaux :

$$J_\alpha \neq J_\beta \Rightarrow \alpha\beta Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S \text{ est de rang 2} \quad (\text{III-7})$$

Par contre, si les moments cinétiques des deux niveaux considérés sont égaux et inférieurs à 1/2, seul l'opérateur isotrope pourra les coupler :

$$J_\alpha = J_\beta \text{ et } J_\beta = 0 \text{ ou } 1/2 \Rightarrow \alpha\beta Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S \text{ est de rang 0} \quad (\text{III-8})$$

Les conclusions (III-7) et (III-8) sont absolument générales et ne dépendent pas du choix des polarisations excitatrices.

Pour beaucoup de calculs que nous présentons dans la suite du chapitre, il est intéressant de séparer dans l'opérateur transition à deux photons entre les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  :  ${}^{\alpha\beta}Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$ , la partie élément de matrice réduit  $\langle\alpha||Q||\beta\rangle$  et la partie angulaire. Une telle décomposition se fait aisément en utilisant les opérateurs  $T_q^k(\alpha J_\alpha, \beta J_\beta)$  définis par :

$$T_q^k(\alpha J_\alpha, \beta J_\beta) = \sum_{m_\alpha m_\beta} (-1)^{J_\beta - m_\beta} \langle J_\alpha J_\beta m_\alpha - m_\beta | kq \rangle | \alpha J_\alpha m_\alpha \rangle \langle \beta J_\beta m_\beta | \quad (\text{III-9})$$

Ces opérateurs forment une base d'opérateurs tensoriels irréductibles\*, donc la décomposition de  $Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  sur ces opérateurs est unique. On trouve :

$$Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S = \sum_{\alpha\beta} {}^{\alpha\beta}Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S \quad (\text{III-10})$$

et

$${}^{\alpha\beta}Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S = \sum_{k=0,2} \sum_q \frac{\langle \alpha J_\alpha || Q^k || \beta J_\beta \rangle}{\sqrt{2k+1}} a_q^k T_q^k(\alpha J_\alpha, \beta J_\beta) \quad (\text{III-11})$$

(Pour démontrer cette relation, il suffit de vérifier que les éléments de matrice des opérateurs des deux membres de l'équation (III-11) sont égaux. En utilisant (III-9), le calcul des éléments de matrice du membre de droite est évident. On calcule ceux du membre de gauche en utilisant la relation de définition (III-6) de  ${}^{\alpha\beta}Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$ , puis la décomposition (III-5) de  $Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  sur les composantes standard  $Q_q^k$ , et en utilisant enfin le théorème de Wigner-Eckart. L'identification des deux membres est alors évidente).

\* Les opérateurs  $T_q^k(\alpha J_\alpha, \beta J_\beta)$  peuvent être considérés comme des vecteurs  $| \alpha\beta J_\alpha J_\beta kq \rangle$  de l'espace de Liouville (nous utiliserons cette notation dans les Appendices IV et V).

Les opérateurs  $T_q^k(\alpha J_\alpha, \beta J_\beta)$  sont orthonormalisés par la condition :

$$T_r^k(\alpha J_\alpha, \beta J_\beta) T_{q'}^{k'}(\alpha' J_\alpha', \beta' J_\beta') = \delta_{kk'} \delta_{qq'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{J_\alpha J_\alpha'} \delta_{J_\beta J_\beta'}$$

### III - 2. REGLES DE SELECTION

#### a) Cas général

On trouve les règles de sélection en utilisant le théorème de Wigner-Eckart sur l'opérateur  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$ . De manière générale,  $J_g$  et  $J_e$  étant les moments cinétiques des niveaux  $g$  et  $e$ , les règles de sélection sont les suivantes :

$$|J_e - J_g| \leq 2 \quad (\text{III-12})$$

$$J_g = 0 \rightarrow J_e = 1 \text{ interdite} \quad (\text{III-13})$$

Cette dernière condition résulte du fait que ni un opérateur de rang 0 ni un opérateur de rang 2 ne peuvent coupler un niveau de moment cinétique 0 à un niveau de moment cinétique 1. Elle peut paraître surprenante ; en effet un atome peut transiter entre ces niveaux dans une excitation par échelon : par exemple le niveau  $7^3S_1$  du mercure peut être excité à partir du niveau fondamental  $6^1S_0$ , l'atome absorbant successivement un photon à 2537 Å ( $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ ) puis un photon à 4358 Å ( $6^3P_1 \rightarrow 7^3S_1$ ). La raison de l'absence de transition à deux photons entre ces niveaux est qu'il existe toujours une *interférence destructive entre plusieurs chemins* ; supposons par exemple que l'une des ondes soit polarisée  $\sigma^+$  et l'autre  $\sigma^-$ , la transition entre les niveaux  $6^1S_0$  et  $7^3S_1$  ( $m = 0$ ) peut se faire selon deux chemins :

$$\alpha) \quad 6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1, m = 1 \rightarrow 7^3S_1, m = 0$$

$$\beta) \quad 6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1, m = -1 \rightarrow 7^3S_1, m = 0$$

En utilisant la formule (II-13), on trouve que la probabilité à résonance d'absorber deux photons, l'un  $\sigma^+$  et l'autre  $\sigma^-$ , est égale à :

$$\Gamma_g = \frac{n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \hbar^2 \Gamma_e} \left| \frac{\langle 7^3S_1, m=0 | D_- | 6^3P_1, m=1 \rangle \langle 6^3P_1, m=1 | D_+ | 6^1S_0 \rangle}{\Delta\omega_r} + \frac{\langle 7^3S_1, m=0 | D_+ | 6^3P_1, m=-1 \rangle \langle 6^3P_1, m=-1 | D_- | 6^1S_0 \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2$$

Le premier terme de la somme à l'intérieur du crochet correspond au chemin  $\alpha$ , le second au chemin  $\beta$ . En appliquant le théorème de Wigner-Eckart, on montre que l'amplitude du chemin  $\alpha$  est proportionnelle à :

$$\frac{\langle 7^3S_1 || \vec{D} || 6^3P_1 \rangle \langle 6^3P_1 || \vec{D} || 6^1S_0 \rangle}{3} [ \langle 10 | 111-1 \rangle \langle 11 | 0101 \rangle ]$$

L'amplitude du chemin  $\beta$  est proportionnelle à :

$$\frac{\langle 7^3S_1 || \vec{D} || 6^3P_1 \rangle \langle 6^3P_1 || \vec{D} || 6^1S_0 \rangle}{3} [ \langle 10 | 11-11 \rangle \langle 1-1 | 010-1 \rangle ]$$

Les relations de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan entraînent que les amplitudes de ces deux chemins sont opposées. On montre ainsi directement que  $\overline{\Gamma}_g(6^1S_0 \rightarrow 7^3S_1) = 0$ . (Le fait que l'on n'ait retenu que le niveau  $6^3P_1$  comme état relais intermédiaire ne diminue pas la validité du raisonnement ; en effet, tous les niveaux relais envisageables ont un moment cinétique  $J = 1$  et, pour chaque niveau relais possible, on retrouve ces deux chemins qui interfèrent destructivement).

Cette propriété est intrinsèquement liée au fait que les deux photons excitateurs ont la même fréquence ; cette propriété disparaît si les deux photons ont des pulsations différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , les dénominateurs d'énergie sont respectivement  $(\omega_1 - \omega_r)$  et  $(\omega_2 - \omega_r)$  pour chaque chemin : l'un des chemins est alors privilégié par rapport à l'autre. En d'autres termes, l'opérateur transition à deux photons n'étant plus symétrique, il contient une partie de rang 1 qui peut coupler les niveaux  $6^1S_0$  et  $7^3S_1$  (cf. Appendice III).

b) Etude de quelques cas particuliers

Il arrivera souvent (cf. paragraphe III-1.c) que seule l'une des deux parties de l'opérateur  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  (III-5), soit l'opérateur isotrope  $Q_0^0$ , soit l'opérateur quadripolaire  $Q_q^2$  puisse coupler les niveaux  $J_e$  et  $J_g$ ; dans ce cas, les intensités des composantes hyperfines et les règles de sélection seront celles des opérateurs isotropes ou quadripolaires.

En particulier, si la transition se fait entre des *niveaux de même moment cinétique* ( $J_e = J_g$ ),  $J_g$  étant égal à 0 ou 1/2, alors l'opérateur  ${}^{eg}Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  est un opérateur isotrope (cf. III-8). On en déduit que, dans ce cas là, on a les règles de sélection suivantes sur les composantes de structure hyperfine :

$$\Delta F = 0 \quad (F_e = F_g) \quad (\text{III-14})$$

$$\Delta m_F = 0 \quad (m_{F_e} = m_{F_g}) \quad (\text{III-15})$$

Dans le cas où le niveau fondamental est non polarisé et en l'absence de champ magnétique, l'intensité de chaque composante de structure hyperfine est proportionnelle à la dégénérescence ( $2F_g + 1$ ) du niveau  $F_g$  puisque, dans le cas d'une excitation isotrope, la probabilité de transition est la même pour tous les sous-niveaux Zeeman  $m_F$ .

Au contraire, si la transition se fait entre des *niveaux de moments cinétiques différents* ( $J_e \neq J_g$ ), l'opérateur  ${}^{eg}Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  est un opérateur quadripolaire (cf. III-7), et les règles de sélection tout comme l'intensité des composantes de structure hyperfine seront celles d'une transition quadripolaire électrique.

Si la transition se fait entre des niveaux de *même moment cinétique*,  $J_g$  étant supérieur ou égal à 1, il faudra en général tenir compte des opérateurs isotropes et quadripolaires, sauf si la symétrie de l'excitation (par exemple deux ondes polarisées  $\sigma^+$ , cf. Tableau III-1) fait que seul

l'opérateur quadripolaire apparaît dans la décomposition III-5. On s'attend donc dans ce cas à avoir des intensités relatives de composantes hyperfines très différentes en polarisation linéaire et en polarisation circulaire.

### c) Influence de la structure fine et hyperfine

Dans ce qui précède (cf. paragraphe III-1.a), nous avons supposé que  $[\hbar\omega - \mathcal{H}_0]^{-1}$  était un opérateur scalaire vis-à-vis de  $\vec{J}$  : c'est à dire que le commutateur  $[\hbar\omega - \mathcal{H}_0]^{-1}, \vec{J}$  est nul. Cela est pratiquement vrai tant que *la structure hyperfine des niveaux relais r est très petite devant le défaut d'énergie  $\Delta\omega_r$  de la transition à un photon*. On peut comprendre cela de la manière suivante : à cause de la relation d'incertitude, l'atome reste un temps  $\frac{1}{\Delta\omega_r}$  dans le niveau relais r, il ne faut pas que pendant ce temps les spins électroniques et nucléaires aient eu la possibilité de se coupler.

De la même manière, pour un atome en couplage LS, *si la structure fine des niveaux relais est petite devant  $\Delta\omega_r$* , alors l'opérateur  $[\hbar\omega - \mathcal{H}_0]^{-1}$  peut être considéré comme un opérateur scalaire vis à vis de  $\vec{L}$  et les conclusions que nous avons trouvées précédemment pour  $\vec{J}$  peuvent être généralisées à  $\vec{L}$ .

### III - 3. CALCUL DES INTENSITES DE RAIE

Nous faisons le calcul des intensités des raies d'absorption à champ magnétique nul et en supposant que *le niveau fondamental est non polarisé*.

A résonance ( $\delta\omega = 0$ ), l'intensité de la raie fine (cf. III-3) est égale à :

$$\frac{\Gamma_g}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{Q} \frac{S}{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad \text{(III-16)}$$

$$\text{avec } \overline{Q}_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S = \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{m_g m_e} |\langle eJ_e m_e |^{eg} Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S |gJ_g m_g \rangle|^2 \quad (\text{III-17})$$

En utilisant la décomposition (III-11) de  $^{eg} Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$ , il vient :

$$\begin{aligned} \overline{Q}_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S &= \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{\substack{k=0,2 \\ k'=0,2 \\ q,q'}} \frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^*}{\sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1}} a_q^k a_{q'}^{k'*} \times \\ &\times \sum_{m_g m_e} \langle J_e J_g m_e -m_g | kq \rangle \langle k'q' | J_e J_g m_e -m_g \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-18})$$

En appliquant la relation d'orthogonalité des Clebsch-Gordan, il vient :

$$\overline{Q}_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S = \frac{1}{2J_g + 1} \sum_{k=0,2} \frac{|\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle|^2}{2k+1} (\sum_q |a_q^k|^2) \quad (\text{III-19})$$

On peut remarquer que si  $^{eg} Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  a un rang défini, alors la formule (III-19) assure une séparation complète entre la partie excitation lumineuse ( $\sum_q |a_q^k|^2$ ) et la partie atomique (élément de matrice réduit). Nous exploitons cette séparation pour l'étude de deux problèmes ayant trait à l'excitation lumineuse dans les paragraphes a) et b).

a) Intensité de la transition à deux photons en polarisation linéaire et circulaire

Dans le cas où  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  est un opérateur quadripolaire ( $k = 2$ ), le rapport entre l'intensité de la raie d'absorption en polarisation circulaire et en polarisation linéaire est égal à (cf. III-16 et III-19) :

$$\frac{\overline{\Gamma}_g(\text{cir})}{\overline{\Gamma}_g(\text{lin})} = \frac{\sum_q |a_q^2|^2(\text{cir})}{\sum_q |a_q^2|^2(\text{lin})} \quad (\text{III-20})$$

les faisceaux étant supposés de même intensité dans les deux cas.

Dans le cas linéaire, l'axe de quantification étant pris parallèle à la polarisation, il vient, en utilisant les résultats de Tableau III-1 :

$$a_q^2 = \delta_{q,0} \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Dans le cas circulaire, l'axe de quantification étant pris parallèle à la direction de propagation du faisceau (les faisceaux aller et retour ont une polarisation  $\sigma^+$ ) :

$$a_q^2 = \delta_{q,2}$$

d'où on déduit :

$$\frac{\overline{\Gamma}_g(\text{cir})}{\overline{\Gamma}_g(\text{lin})} = \frac{3}{2} \quad (\text{III-21})$$

*L'efficacité de l'excitation à deux photons est donc légèrement plus importante en polarisation circulaire qu'en polarisation linéaire dans ce cas-là.* (Rappelons que dans le cas des transitions à un photon l'efficacité est la même dans les deux polarisations). Ce résultat est bien entendu valable non seulement pour la raie fine, mais également pour la raie large.

Ce même rapport a été calculé dans le cas de la transition  $4S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  du potassium par P. Bensoussan <sup>2</sup>. Après un calcul assez long, il trouve

$$\frac{\overline{\Gamma}_g(\text{cir})}{\overline{\Gamma}_g(\text{lin})} \sim 1,3$$

On voit que l'utilisation du formalisme développé ci-dessus permet d'atteindre le résultat exact 1,5 (cf. III-21) sans difficulté grâce à la séparation entre la partie atomique et la partie excitation. On peut constater en outre que ce résultat est assez général puisque la seule condition requise est que les niveaux extrêmes de la transition à deux photons aient des moments cinétiques différents.

Il n'y a pas de problème dans le cas où  $eg_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  est isotrope parce que, dans ce cas, il est impossible d'exciter l'atôme en utilisant deux photons de même polarisation circulaire.

Dans le cas où  $eg_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  contient une partie isotrope et une partie quadripolaire, le rapport d'efficacité dépend des éléments de matrice réduits de  $Q^2$  et de  $Q^0$ , et l'on ne peut donner de résultats généraux.

b) Rapport entre la surface de la raie fine et la surface de la raie large

Nous avons montré au Chapitre II, paragraphe 3, que, si les polarisations et les intensités des ondes aller et retour sont identiques, la surface de la raie fine est deux fois plus grande que la surface de la raie large. On peut encore donner une expression simple de ce rapport même si les polarisations sont différentes quand les opérateurs  $eg_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$ ,  $eg_{\epsilon_1\epsilon_1}^S$  et  $eg_{\epsilon_2\epsilon_2}^S$  ont un rang défini. La probabilité de transition sur la raie étroite s'obtient à l'aide de  $Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  :

$$Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S = \sum_{kq} a_q^k Q_q^k$$

La probabilité de transition sur la raie large s'obtient à l'aide des  $Q_{\epsilon_1\epsilon_1}$  et  $Q_{\epsilon_2\epsilon_2}$

$$Q_{\epsilon_1\epsilon_1} = \sum_{kq} a_q'^k Q_q^k$$

$$Q_{\epsilon_2\epsilon_2} = \sum_{kq} a_q''^k Q_q^k$$

Dans ces conditions, en employant les formules (III-3) et (III-19), on trouve que le rapport  $R$  de la surface de la gaussienne sur la surface de la lorentzienne est égale à :

$$R = \frac{n_1^2 \sum_q |a_q'^k|^2 + n_2^2 \sum_q |a_q''^k|^2}{4n_1n_2 \sum_q |a_q^k|^2} \quad (k = 0 \text{ ou } 2) \quad (\text{III-22})$$

Si les ondes aller et retour ont même intensité, il vient :

$$R = \frac{\sum_q |a_q'^k|^2 + \sum_q |a_q''^k|^2}{4 \sum_q |a_q^k|^2} \quad (\text{III-23})$$

Si les polarisations aller et retour sont identiques, on a  $a_q^k = a'_q{}^k = a''_q{}^k$  et on retrouve le rapport 1/2 entre la gaussienne et la lorentzienne. Traitons à titre d'exemple le cas où l'onde aller est polarisée  $\sigma^+$  et l'onde retour est polarisée  $\sigma^-$ . Deux cas se présentent suivant que les opérateurs de la transition à deux photons sont quadripolaires ou isotropes :

- Opérateurs quadripolaires (k = 2)

Prenons la direction de propagation des faisceaux comme direction de quantification, il vient, en utilisant les résultats du Tableau III-1 :

$$a_q^2 = \delta_{q0} \sqrt{\frac{1}{6}}$$

$$a'_q{}^2 = \delta_{q,2}$$

$$a''_q{}^2 = \delta_{q,-2}$$

En utilisant (III-23), on trouve  $R = 3$ , ce qui veut dire que la courbe large est relativement intense par rapport à la courbe fine.

- Opérateurs isotropes (k = 0)

Dans ce cas, on trouve, en utilisant le Tableau III-1 :

$$a_o^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$a'_o{}^0 = 0$$

$$a''_o{}^0 = 0$$

On voit que dans ce cas le rapport est nul: cela démontre que si les opérateurs  $eg_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  sont isotropes, il est possible d'éliminer le fond gaussien par un choix astucieux de polarisation. Un tel effet n'est pas observable si les opérateurs  $eg_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  sont quadripolaires; en effet, le Clebsch-Gordan  $\langle 2, (2q_1) || 1q_1 q_1 \rangle$  n'est jamais nul\* .

---

\* La possibilité d'éliminer le fond gaussien dans une excitation isotrope a été mise en évidence dans notre première expérience sur les transitions à deux photons <sup>3</sup> (cf. également <sup>4,5</sup> et <sup>6</sup> )

Dans le cas où  ${}^{eg}Q_{\epsilon_1\epsilon_2}^S$  a une partie isotrope et une partie quadripolaire, le rapport entre la surface de la gaussienne et la surface de la lorentzienne dépend des éléments de matrice réduits de  $Q^2$  et de  $Q^0$ .

c) Intensités des composantes hyperfines d'une transition

$$\frac{J_g \rightarrow J_e}{g \rightarrow e}$$

On suppose que le noyau a un spin  $I$ , les intensités des composantes hyperfines  $F_g \rightarrow F_e$  de la transition à deux photons  $J_g \rightarrow J_e$  se déduisent de (III-16) et (III-19)

$$\bar{I}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \frac{1}{(2F_g + 1)} \sum_{k=0,2} \frac{|\langle e J_e I F_e || Q^k || g J_g I F_g \rangle|^2}{(2k + 1)} \left( \sum_q |a_q^k|^2 \right) \quad (\text{III-24})$$

On a remplacé  $(2J_g + 1)$  par  $(2F_g + 1)$ , ce faisant on normalise la population du niveau  $F_g$  à 1. Dans la plupart des cas envisagés, la structure hyperfine est petite devant  $KT$  et la population des niveaux hyperfins est proportionnelle à leur dégénérescence. Si  $n_0$  est le nombre d'atomes dans l'état fondamental, le nombre d'atomes dans le niveau  $F_g$  est égal à :

$$\rho(F_g) = \frac{2F_g + 1}{(2J_g + 1)(2I + 1)} n_0 \quad (\text{III-25})$$

Le nombre d'atomes excités par unité de temps, c'est à dire l'intensité mesurée de la raie d'absorption, se déduit alors de (III-24) et (III-25) :

$$\bar{A}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{2F_g + 1}{(2J_g + 1)(2I + 1)} n_0 \bar{I}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} \quad (\text{III-26})$$

La connaissance de ces quantités est évidemment indispensable dans les expériences pour reconnaître les raies et déterminer ainsi les intervalles de structure hyperfine.

On va transformer la formule (III-24) en exprimant l'élément de matrice réduit  $\langle e J_e I F_e || Q^k || g J_g I F_g \rangle$  en fonction de  $\langle e J_e || Q^k || g J_g \rangle$ , cette

relation est classique <sup>7,8</sup> :

$$\langle eJ_e IF_e || Q^k || gJ_g IF_g \rangle = (-1)^{F_g + J_e + I + k} \sqrt{2F_g + 1} \sqrt{2F_e + 1} \begin{pmatrix} J_e & k & J_g \\ F_g & I & F_e \end{pmatrix} \langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \quad (\text{III-27})$$

d'où nous déduisons :

$$\bar{\Gamma}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} (2F_e + 1) \sum_{k=0,2} \begin{pmatrix} J_e & k & J_g \\ F_g & I & F_e \end{pmatrix}^2 \frac{|\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle|^2}{2k + 1} (\sum_q |a_q^k|^2) \quad (\text{III-28})$$

Pour pouvoir comparer les intensités de ces diverses composantes, il faut connaître les éléments de matrice réduits de  $Q^2$  et de  $Q^0$ . Avant de faire ce calcul, donnons les résultats dans le cas où l'opérateur  ${}^{eg}Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  est soit isotrope soit quadripolaire.

- Cas où l'opérateur transition à deux photons est isotrope

Dans ce cas seul intervient  $k = 0$  dans la formule (III-28). Le coefficient

"6j"  $\begin{pmatrix} J_e & 0 & J_g \\ F_g & I & F_e \end{pmatrix}$  est égal à

$$(-1)^{J_g + F_g + I} \frac{\delta_{J_e J_g} \delta_{F_e F_g}}{\sqrt{(2J_g + 1)(2F_g + 1)}}$$

on en déduit :

$$\bar{\Gamma}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} |\langle eJ_e || Q^0 || gJ_g \rangle|^2 |a_0^0|^2 \frac{1}{(2J_g + 1)} \delta_{J_e J_g} \delta_{F_e F_g} \quad (\text{III-29})$$

Pour passer à l'intensité de raie d'absorption, il faut multiplier (III-29) par la population de chaque niveau hyperfin (III-25) qui est proportionnelle à  $(2F_g + 1)$ .

On retrouve le résultat annoncé au paragraphe III-2 de ce même chapitre : la transition se fait entre niveaux de même  $F$ , l'intensité de chaque composante est proportionnelle à la dégénérescence du niveau de départ  $(2F_g + 1)$ . Les intensités relatives ne dépendent pas du choix des polarisations  $\vec{\epsilon}_1$  et  $\vec{\epsilon}_2$

par contre l'intensité totale peut en dépendre par l'intermédiaire du coefficient  $|a_0^0|^2$  si l'on choisit des polarisations non standard.

Dans la formule (III-29), il apparait un symbole de Kronecker  $\delta_{J_g J_e}$  : une transition isotrope ne peut coupler que des niveaux de même moment cinétique. Il faut se méfier de la réciproque : deux niveaux de même moment cinétique ( $J_e = J_g \geq 1$ ) peuvent être couplés non seulement par une transition isotrope, mais également par une transition quadripolaire.

- Cas où l'opérateur transition à deux photons est quadripolaire

Dans ce cas seul intervient  $k = 2$  dans la formule (III-28). On trouve les mêmes probabilités d'excitation que dans le cas d'une excitation quadripolaire électrique.

$$\bar{T}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \frac{|\langle eJ_e || Q^2 || gJ_g \rangle|^2}{5} \left( \sum_q |a_q^2|^2 \right) (2F_e + 1) \begin{pmatrix} J_e & 2 & J_g \\ F_g & I & F_e \end{pmatrix}^2 \quad (\text{III-30})$$

Dans le cas où  $J_e$  est différent de  $J_g$ , tous les opérateurs  $egQ_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  sont de rang 2, indépendamment du choix des polarisations ; l'intensité relative des diverses composantes de structure hyperfine ne dépend pas des polarisations  $\vec{\epsilon}_1$  et  $\vec{\epsilon}_2$  (par contre, l'intensité totale en dépend, comme nous l'avons montré dans la partie a) de ce paragraphe, par l'intermédiaire du coefficient ( $\sum_q |a_q^2|^2$ )).

En tenant compte de la population du niveau hyperfin, qui est proportionnelle à  $(2F_g + 1)$  (cf. III-25), les intensités relatives des diverses composantes hyperfines d'une transition entre deux niveaux  $gJ_g$  et  $eJ_e$  sont proportionnelles à :

$$(2F_g + 1)(2F_e + 1) \begin{pmatrix} J_e & 2 & J_g \\ F_g & I & F_e \end{pmatrix}^2 \quad (\text{III-31})$$

Si  $J_e$  est égal à  $J_g$  ( $J_g \geq 1$ ),  $egQ_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  peut être de rang 2 pour un certain choix de polarisations ( $\vec{\epsilon}_1$  et  $\vec{\epsilon}_2$  étant deux polarisations circulaires identiques par exemple) et un mélange d'opérateurs de rang 2 et de rang 0 pour un autre

choix ( polarisation linéaire identique, pour  $\vec{\epsilon}_1$  et  $\vec{\epsilon}_2$  par exemple), Dans ce cas le spectre d'absorption dépendra essentiellement du choix des polarisations ; pour certaines d'entre elles il faudra connaître explicitement les éléments de matrice réduits de  $Q^2$  et de  $Q^0$ .

### III - 4. RELATION EN FONCTION DES ELEMENTS DE MATRICE DU DIPOLE ELECTRIQUE

#### a) Calcul des éléments de matrice réduits de $Q^2$ et de $Q^0$

Nous calculons les éléments de matrice de  $Q_q^k$  en utilisant la relation (III-4) ; il vient :

$$\langle J_e^m | Q_q^k | J_g^m \rangle = \sum_{q_1, q_2} \langle kq | 11q_1 q_2 \rangle \sum_r \langle J_e^m | Dq_1 | J_r^m \rangle \frac{1}{\hbar(\omega - \omega_r)} \langle J_r^m | Dq_2 | J_g^m \rangle \quad (\text{III-32})$$

Appliquons le théorème de Wigner-Eckart aux opérateurs  $Q_q^k$ ,  $Dq_1$  et  $Dq_2$  :

$$\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle (-1)^{J_e - m_e} \begin{pmatrix} J_e & k & J_g \\ -m_e & q & m_g \end{pmatrix} = \sum_{r, J_r} \frac{\sqrt{2k+1}}{\hbar(\omega - \omega_r)} \langle eJ_e || D || rJ_r \rangle \langle rJ_r || D || gJ_g \rangle \times$$

$$\times \sum_{q_1, q_2, m_r} (-1)^q \begin{pmatrix} k & 1 & 1 \\ -q & q_1 & q_2 \end{pmatrix} (-1)^{J_e - m_e} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_r \\ -m_e & q_1 & m_r \end{pmatrix} (-1)^{J_r - m_r} \begin{pmatrix} J_r & 1 & J_g \\ -m_r & q_2 & m_g \end{pmatrix}$$

En utilisant une des relations fondamentales des symboles "6j" de Wigner <sup>7</sup>, on trouve :

$$\frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle}{\sqrt{2k+1}} = (-1)^{J_g + J_e + k} \sum_{r, J_r} \frac{\langle eJ_e || D || rJ_r \rangle \langle rJ_r || D || gJ_g \rangle}{\hbar(\omega - \omega_r)} \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_r \end{pmatrix} \quad (\text{III-33})$$

Si l'opérateur  $eg_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S Q^S$  contient une partie quadripolaire et une partie isotrope, alors l'intensité relative des diverses composantes hyperfines dépend

des niveaux relais  $J_r$ . En particulier, si plusieurs niveaux  $r$  ont des énergies peu différentes de l'énergie d'un photon  $\hbar\omega$ , la mesure des intensités des raies d'absorption pourra donner une indication sur l'influence respective de chacun de ces niveaux comme nous le montrons dans la partie expérimentale (Chapitre V).

b) Expression compacte de la probabilité de transition

Dans le Chapitre I (paragraphe I-2), nous avons calculé la probabilité de transition dans le cas où un niveau relais  $r_0$  avait une importance prédominante dans ce calcul. Montrons que l'on peut donner de cette formule une expression plus compacte évitant toute sommation sur les coefficients de Clebsch-Gordan. Nous supposons que l'opérateur  $eg_{\epsilon_1\epsilon_2}^S Q$  est soit isotrope, soit quadripolaire. Nous étudions l'absorption par une seule onde progressive résonnante (cf. Chapitre I), donc la formule (III-16) doit être remplacée par :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \overline{Q}_{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (\text{III-34})$$

en utilisant les formules (III-19) (III-33) et (III-34), il vient :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \frac{1}{2J_g + 1} \left| \sum_r \frac{\langle eJ_e || D || rJ_r \rangle \langle rJ_r || D || gJ_g \rangle}{\hbar (\omega - \omega_r)} \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_r \end{pmatrix} \right|^2 \sum_q |a_q^k|^2 \quad (\text{III-35})$$

Si l'on suppose qu'il y a un seul niveau relais  $r_0$ , en introduisant les forces d'oscillateurs définies en (I-10) et des notations identiques à celles du Chapitre I, on trouve :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{36\pi^2 \alpha^2 \hbar^4}{m^2} \frac{P_2}{S} \frac{f_{gr_0} f_{r_0e}}{\Gamma_e E_{er_0} E_{r_0g} (\Delta E_{r_0})^2} (2J_{r_0} + 1) \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_{r_0} \end{pmatrix}^2 \sum_q |a_q^k|^2 \quad (\text{III-36})$$

L'expression (III-36) ne fait intervenir du point de vue angulaire que les moments cinétiques des niveaux  $J_g$ ,  $J_e$  et  $J_{r_0}$ .

Dans l'exemple du sodium que nous avons choisi,  $J_g = \frac{1}{2}$ ,  $J_e = \frac{5}{2}$ , on en déduit que  $k$  vaut 2. Par comparaison avec la formule (I-13), on voit qu'on peut remplacer la somme des Clebsch-Gordan par :

$$(2J_g + 1)(2J_r + 1) \begin{bmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_r \end{bmatrix}^2 \sum_q |a_q^k|^2$$

Dans le cas considéré, le coefficient "6j"  $\begin{bmatrix} 5/2 & 1/2 & 2 \\ 1 & 1 & 3/2 \end{bmatrix}$  vaut  $-\frac{1}{2\sqrt{5}}$ , la polarisation étant linéaire on a

$\sum_q |a_q^k|^2 = \frac{2}{3}$  (cf. Tableau III-1). On retrouve ainsi le facteur  $\frac{4}{15}$  pour la somme des Clebsch-Gordan.

On peut, tout comme dans le premier chapitre, mettre la formule (III-36) sous une forme plus maniable en vue d'une application numérique. En utilisant les mêmes unités qu'au premier chapitre, c'est à dire  $\left(\frac{P}{S}\right)$  en watt/mm<sup>2</sup>,  $\Gamma_e$  en sec<sup>-1</sup> et les énergies en électron-volt, on trouve :

$$\frac{\Gamma_g}{\Gamma_e} = \frac{3,5 \cdot 10^9}{\Gamma_e} \left(\frac{P}{S}\right)^2 \frac{f_{gr_0} f_{r_0e}}{E_{er_0} E_{r_0g} (\Delta E_{r_0})^2} (2J_{r_0} + 1) \begin{bmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_{r_0} \end{bmatrix}^2 \sum_q |a_q^k|^2 \quad (\text{III-36bis})$$

Cas particuliers importants :

$$k = 2 \quad \text{polarisation circulaire} \quad \sum_q |a_q^k|^2 = 1$$

$$\text{polarisation linéaire} \quad \sum_q |a_q^k|^2 = \frac{2}{3}$$

$$k = 0 \quad \text{polarisation linéaire} \quad \sum_q |a_q^k|^2 = \frac{1}{3}$$

Il faut par ailleurs multiplier par 4 la formule (III-36) (ou (III-36bis)) si on calcule l'intensité de la raie fine.

### III - 5. MATRICE DENSITE DE L'ETAT EXCITE

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés exclusivement à l'intensité des *raies d'absorption*, or l'un des intérêts majeurs des transitions à deux photons est qu'elles peuvent être détectées sur la fluorescence à une longueur d'onde  $\lambda_{er}$  différente de la longueur d'onde excitatrice. Mais l'intensité de la fluorescence dans une direction donnée dépend non seulement de la *population* du niveau excité (que nous avons calculée précédemment) mais également de sa *polarisation*. Il faut donc connaître les divers termes de la matrice densité de l'atome dans l'état excité obtenus immédiatement après le processus d'excitation (matrice de pompage). Le calcul de cette matrice de pompage donnant lieu à des développements assez lourds, nous avons reporté ce calcul en Appendice V (1ère Partie). Nous donnons ci-dessous l'expression de cette matrice de pompage dans le cas où le niveau fondamental est non polarisé :

$$\sigma_Q^K = A \sum_{k,k'} k k' \Phi_Q^K \frac{(-1)^{J_e+J_g+k'+K}}{2J_g+1} \begin{pmatrix} k & k' & K \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix} \langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^* \quad (\text{III-37})$$

où A est une constante (que l'on peut trouver en calculant  $\sigma_o^o$ ) et :

$$k k' \Phi_Q^K = \sum_{q,q'} (-1)^{k'-q'} a_q^k a_{-q'}^{k'} \langle KQ | k k' q q' \rangle \quad (\text{III-38})$$

Ces dernières quantités peuvent être considérées comme une généralisation des coefficients  $\Phi_q^k$  de la matrice densité du rayonnement qui apparaissent dans les transitions à un photon (voir Faroux <sup>9</sup>, thèse, chapitre V).

### III - 6. EFFET DES COLLISIONS

L'élargissement et le déplacement des raies spectrales avec la pression à limite de l'approximation d'impact sont bien connus depuis les travaux théoriques d'Anderson <sup>10</sup> et de Baranger <sup>11</sup>. L'extension de ces

résultats à l'élargissement des raies d'effet Raman a été développée par Fuitak et Van Kranendonk<sup>12</sup>. Les problèmes d'effet Raman et de transitions à deux photons étant très intimement liés, comme nous l'avons souligné dès le premier chapitre, l'extension de ces résultats est très simple. Nous les présentons en Appendice IV, et nous donnons seulement dans ce chapitre les principaux résultats avec leur interprétation physique.

Il est bien connu que, dans une excitation à un photon, on observe la relaxation du dipole optique. Dans les transitions à deux photons, on excite l'opérateur  ${}^{eg}Q_{\varepsilon_1\varepsilon_2}^S$ , on conçoit donc que la quantité qui va être mesurée dans l'élargissement par collision de la transition à deux photons est la relaxation de cet opérateur. En fait, ce résultat n'est vrai qu'à la condition que les défauts d'énergie  $\hbar\Delta\omega_r$  par rapport aux niveaux relais  $r$  soient grands par rapport aux temps d'évolution de la relaxation par collision dans ces états : on peut comprendre cela en remarquant qu'à cause de la relation d'incertitude l'atome ne reste dans le niveau  $r$  qu'un temps de l'ordre de  $1/\Delta\omega_r$ , et il ne faut pas que la relaxation dans le niveau  $r$  puisse agir pendant ce temps. (Dans toutes les expériences que nous avons faites, cette condition a été vérifiée).

A la différence du dipole électrique, l'opérateur  ${}^{eg}Q_{\varepsilon_1\varepsilon_2}^S$  n'a pas un rang défini ; il se décompose à priori sur un opérateur scalaire et sur un opérateur quadripolaire. L'élargissement et le déplacement de la raie seront donc ceux du scalaire optique et du quadripole optique. La relaxation pouvant agir différemment sur ces deux quantités, il est possible que la forme de raie apparaisse comme la *superposition de deux lorentziennes*. En fait, ce cas sera relativement rare parce que :

- il arrive souvent que  ${}^{eg}Q_{\varepsilon_1\varepsilon_2}^S$  ait un rang défini, auquel cas il n'y a qu'une seule constante d'élargissement
- même si  ${}^{eg}Q_{\varepsilon_1\varepsilon_2}^S$  est une superposition des deux tenseurs, quand le potentiel d'interaction est beaucoup plus important dans l'état excité que dans l'état fondamental, tous les moments multipolaires de la transition ont à peu près les mêmes élargissements (cf. Chapitre V, paragraphe V - 7). En particulier la partie isotrope et la partie quadripolaire ayant le même élargissement, la raie d'absorption sera encore une lorentzienne.

RAPPEL DES RESULTATS DU CHAPITRE III

(Tableau III-2)

	$J_g \neq J_e$	$J_g = J_e = \begin{cases} 0 \\ 1/2 \end{cases}$	$J_g = J_e (J_g \geq 1)$
$eg_{Q\epsilon_1\epsilon_2}^S$	quadripolaire	isotrope	en général quadripolaire + isotrope (dépend des polarisations)
règle de sélection (transition hyperfine)	$\Delta F \leq 2$ $F=0 \rightarrow F'=0$ $F=0 \rightarrow F'=1$ $F=1 \rightarrow F'=0$ $F=1/2 \rightarrow F'=1/2$ <span style="float: right;">interdites</span>	$\Delta F=0, \Delta m_F=0$	$\Delta F \leq 2$ $F=0 \rightarrow F'=1$ interdite
intensité des raies d'absorption	$\sim (2F_g + 1)(2F_e + 1) \begin{pmatrix} J_e & J_g & 2 \\ F_g & F_e & I \end{pmatrix}$ formule exacte : (III-30) x (III-25)	$\sim 2F_g + 1$ formule exacte : (III-29) x (III-25)	formule (III-28) x (III-25) pour calculer (III-28), on utilise (III-33)
section efficace pol. circ. pol. lin.	$\frac{3}{2}$	0	dépend des niveaux relais
constantes d'élargissement	1 constante : quadripole optique	1 constante : scalaire optique	2 constantes : quadripole optique + scalaire optique

## C H A P I T R E I V

### EXPERIENCES SUR LE SODIUM

Nous présentons dans ce chapitre les expériences que nous avons réalisées sur l'atome de sodium en utilisant un LASER continu (nous avons également utilisé un LASER en impulsion, les résultats correspondant à ces expériences peuvent être trouvés dans les références <sup>1</sup> et <sup>2</sup> ). Nous expliquons d'abord les raisons qui nous ont incité à choisir le sodium pour la mise en évidence de ces transitions à deux photons sans élargissement Doppler ; puis nous décrivons le montage expérimental ; nous présentons enfin les résultats que nous avons obtenus sur les niveaux 4D et 5S.

#### IV - 1. LE CHOIX DU SODIUM

Les premières expériences de spectroscopie de haute résolution à deux photons ont été réalisées indépendamment dans quatre laboratoires à des époques voisines <sup>1</sup>, <sup>3</sup>, <sup>4</sup>, <sup>5</sup>. Toutes ces expériences ont été réalisées sur le sodium (l'expérience de D. Pritchard et coll. <sup>3</sup> diffère des autres parce que l'élargissement Doppler est éliminé par une technique de jet atomi-

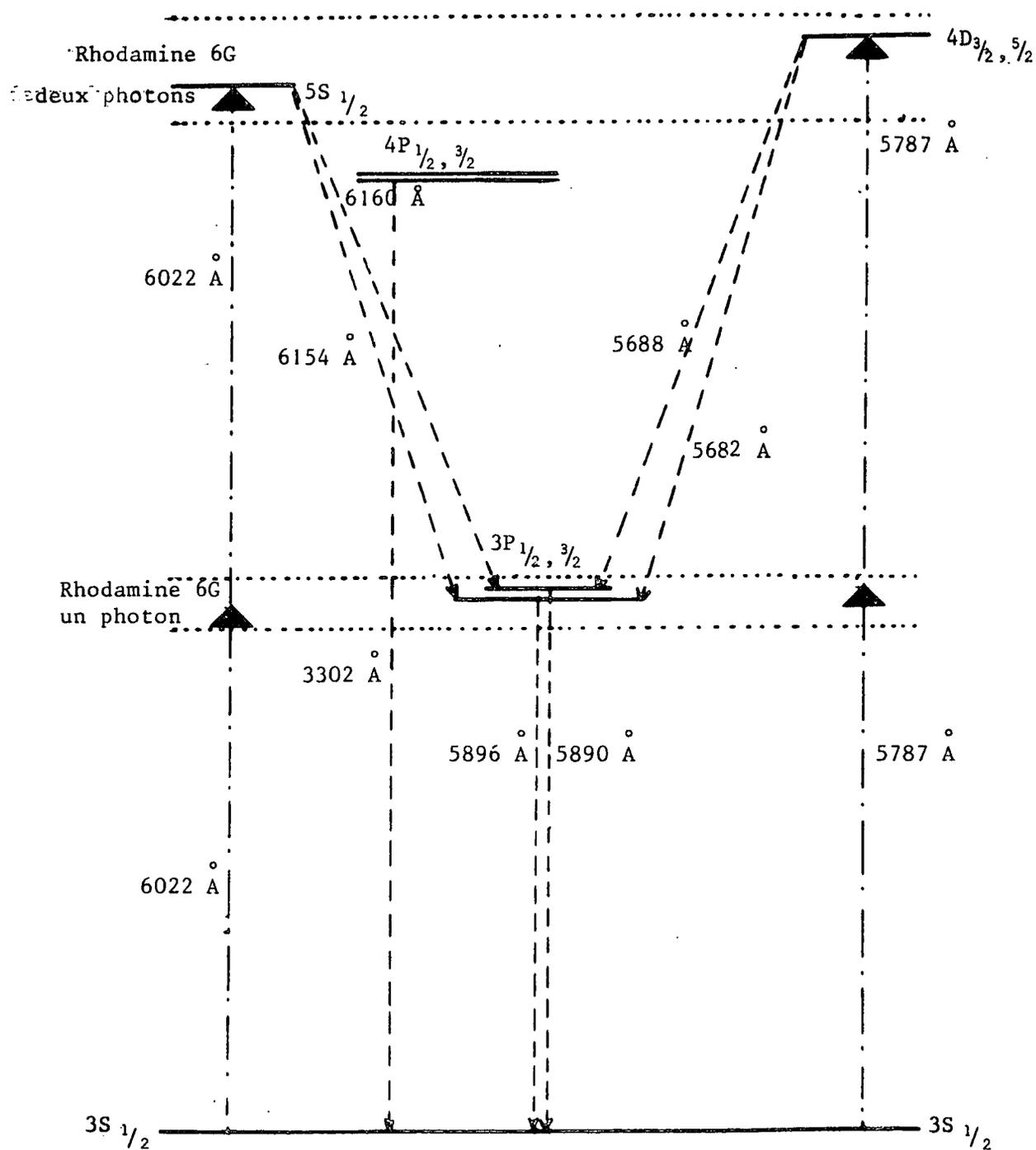


FIGURE VI - 1

SCHEMA SIMPLIFIE DES NIVEAUX D'ENERGIE DU SODIUM

que et non pas par compensation des effets Doppler dans une onde stationnaire). L'examen du diagramme des niveaux d'énergie du sodium (Figure IV-1) permet de comprendre ce choix : l'atome de sodium peut transiter du niveau fondamental 3S vers le niveau 4D en absorbant deux photons de longueur d'onde 5787 Å, ou vers le niveau 5S en absorbant deux photons à 6022 Å ; or ces deux longueurs d'onde tombent dans le domaine spectral de la Rhodamine 6G qui est actuellement le colorant qui a les meilleures performances. Par ailleurs, pour ces deux transitions, les niveaux relais prépondérants sont les niveaux  $3P_{1/2}$  et  $3P_{3/2}$  : Les défauts d'énergie  $h\Delta\omega_r$  sont petits et la probabilité d'absorption à deux photons est importante.

Par ailleurs, le sodium est un élément souvent utilisé au laboratoire et dont les propriétés sont bien connues; en particulier on peut obtenir des quantités importantes de sodium atomique dans une cellule en la chauffant modérément (cf. Fig. IV-2, pression de vapeur en fonction de la température). En pratique, une cellule en pyrex est attaquée aux alentours de 200°C ; pour certaines expériences nécessitant une plus grande pression nous avons utilisé un verre spécial (Corning 1720) qui résiste jusqu'aux environs de 300°C.

#### IV - 2. GENERALITES SUR LE MONTAGE EXPERIMENTAL

##### a) Description de la source de lumière

La figure (IV-3) représente le montage expérimental. Le LASER continu utilisé est le LASER à colorant Spectra-Physics 580 pompé par un LASER à argon ionisé. En pompant avec 1 watt sur la raie verte à 5145 Å, nous avons obtenu environ 30 mW à 5787 Å et 10 mW à 6022 Å (les fluctuations de puissance au cours d'un balayage sont d'environ 15%). Ce LASER fonctionne en régime monomode, la largeur d'un mode étant environ 10 MHz. Les éléments sélectifs de la cavité sont un prisme et un étalon Fabry-Pérot de 0,75 mm d'épaisseur et d'une finesse de 30. Ce Fabry-Pérot est monté avec des cales piézoélectriques ; on peut donc modifier légèrement son épaisseur en appli-

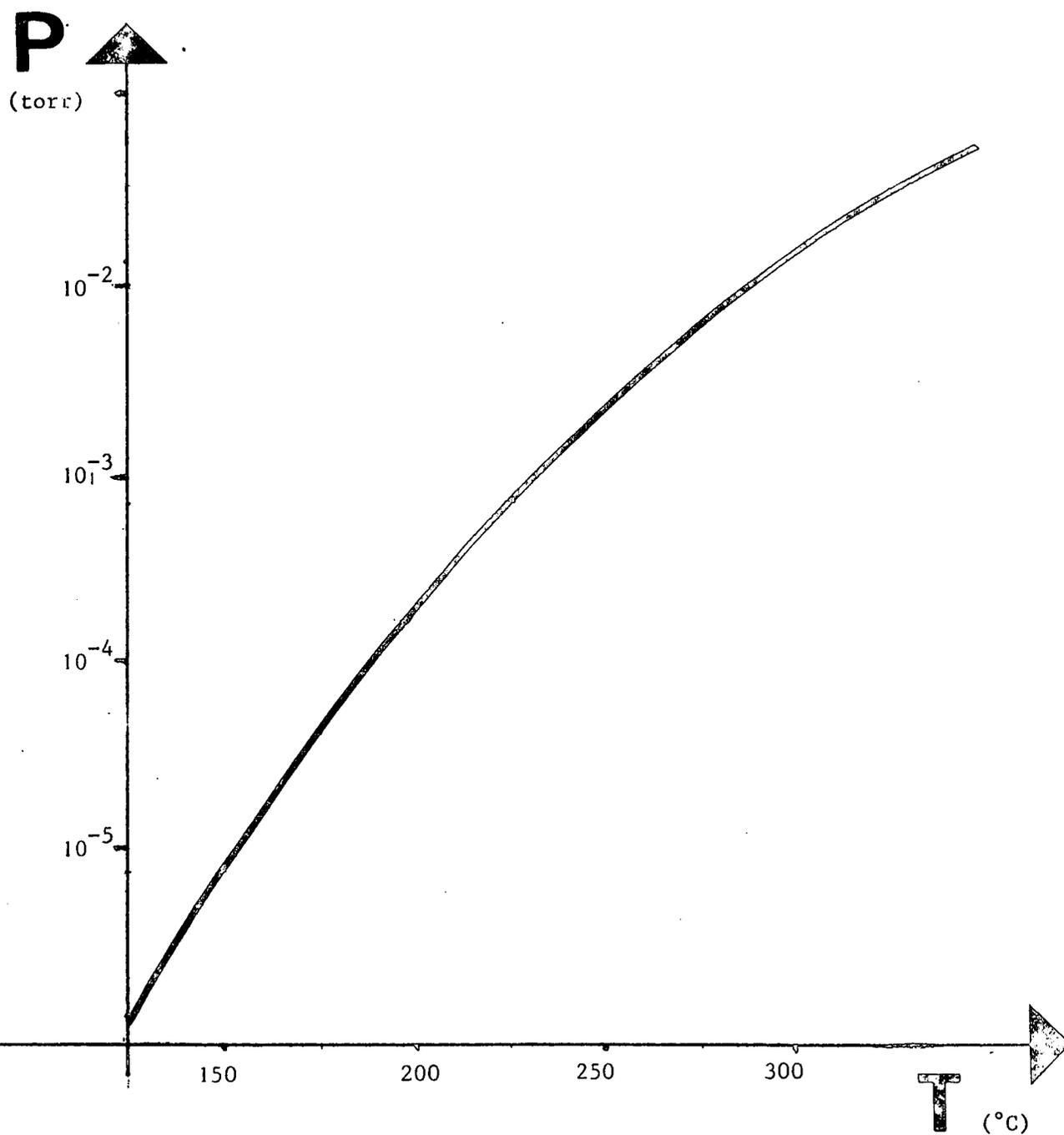


FIGURE IV - 2

PRESSION DE VAPEUR DU SODIUM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

quant une tension sur ces cales. De la même manière, un des miroirs de la grande cavité est monté sur une céramique piézoélectrique ; en ajustant le rapport entre les tensions imposées à ces céramiques, on peut balayer le LASER sur environ 4000 MHz sans sauts de modes. La linéarité du balayage n'est pas excellente à cause de l'hystérésis et des non-linéarités des céramiques utilisées ; néanmoins les non-linéarités observées n'ont jamais dépassé 10%.

#### b) Le contrôle de longueur d'onde

Pour trouver la résonance, nous procédons en deux temps : dans un premier temps, à l'aide du monochromateur THR de Jobin-Yvon, d'une lampe à iode et d'un Fabry-Pérot plan dont l'intervalle entre ordres est  $2,5 \text{ cm}^{-1}$ , nous réalisons un spectre cannelé (Biraben<sup>2</sup> p. 39). Ce spectre cannelé est étalonné à l'aide des raies spectrales d'une lampe à néon. En faisant tourner le réseau du monochromateur, on fait défiler les franges de ce Fabry-Pérot et on arrête le balayage pour la valeur de l'ordre et de l'excédent fractionnaire calculée pour la longueur d'onde excitatrice à deux photons. On modifie alors la longueur d'onde du LASER de façon à ce qu'elle coïncide avec la longueur d'onde transmise par le monochromateur. Dans ces conditions, on ne se trouve généralement guère éloigné de plus d'une largeur Doppler de la résonance ; en balayant lentement la fréquence, on trouve la raie d'absorption à deux photons.

Les mesures de fréquence ont été faites en envoyant la lumière issue du LASER dans un Fabry-Pérot confocal de longueur 25 cm (300 MHz d'intervalle entre ordres). C'est en utilisant les pics de ce Fabry-Pérot que l'on a pu évaluer les non-linéarités du balayage. Ce Fabry-Pérot a été construit au laboratoire : il s'agit tout simplement d'un tube d'invar de 25 cm de long dont les deux extrémités sont bien parallèles et sur lesquelles on applique deux miroirs sphériques de 25 cm de rayon de courbure, multidiélectriques ayant un coefficient de réflexion de 94% (cf. Fig (IV-4)). Ces données ont été choisies parce qu'elles correspondent à des fabrications standard de la firme MTO. En fait, ce Fabry-Pérot n'est pas encore d'une stabili-

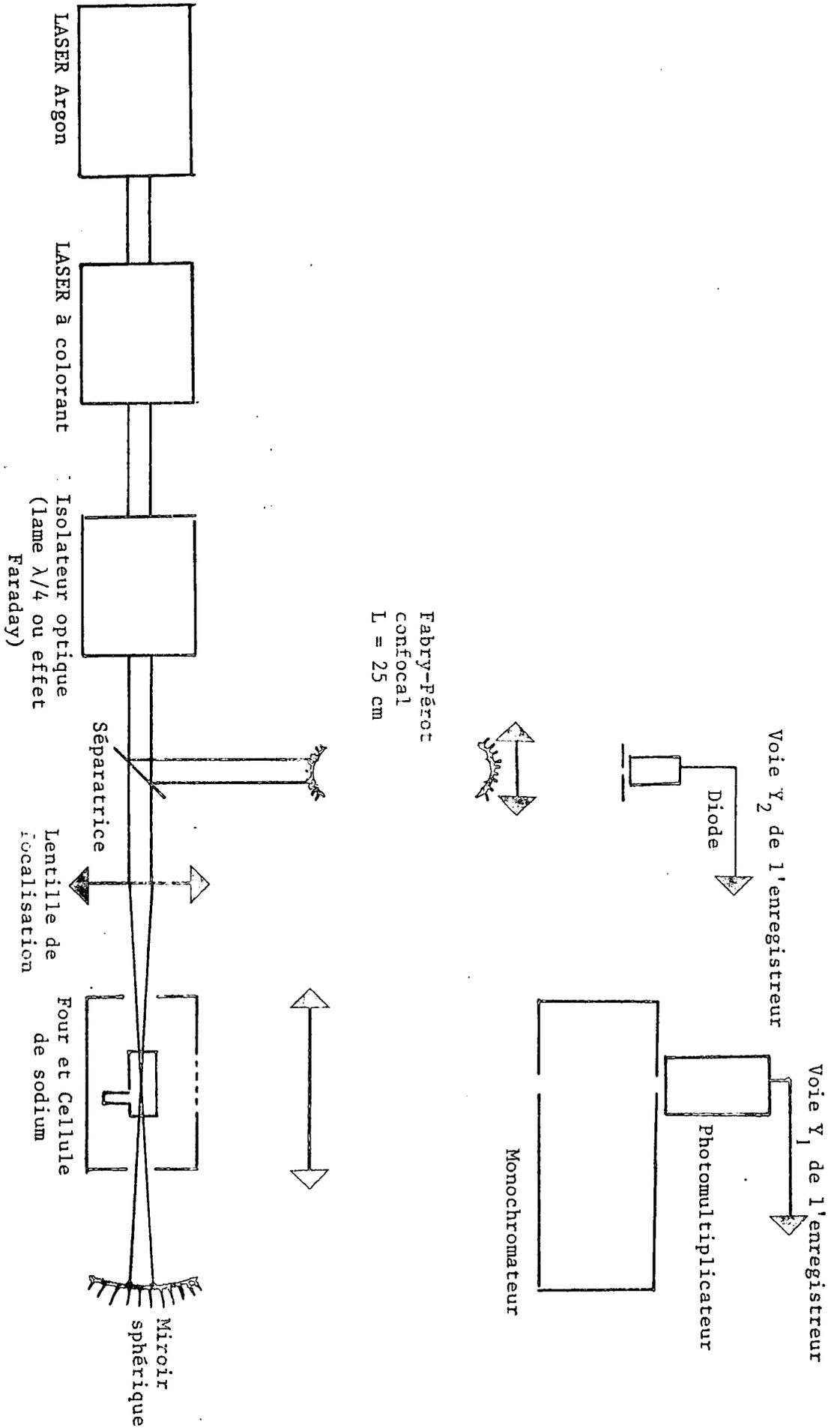


FIGURE IV - 3

SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL

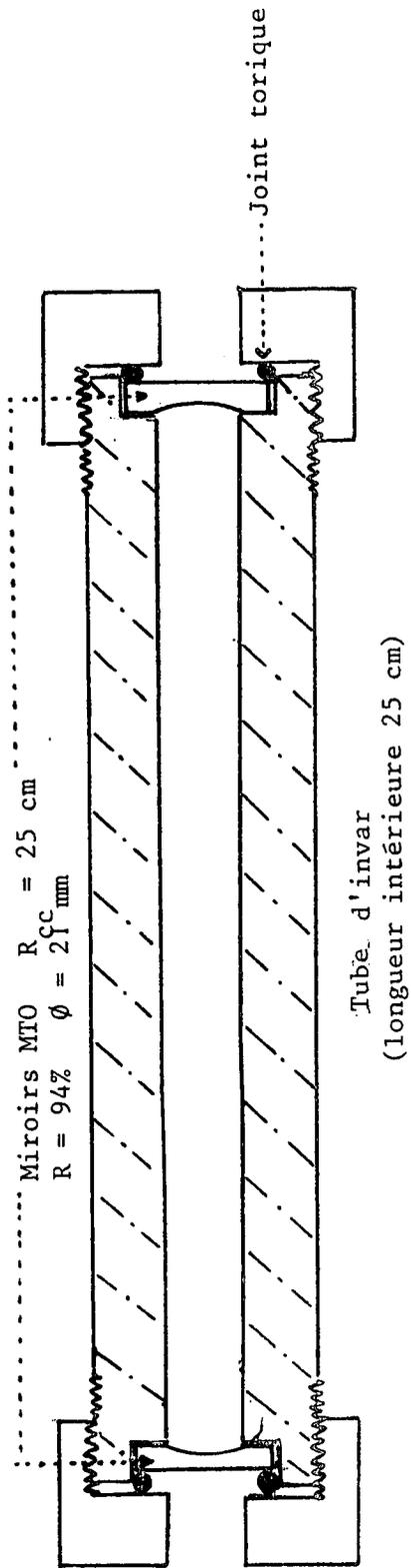


FIGURE IV - 4

PLAN DU FABRY-PÉROT CONFOCAL

té absolue, et les dérives à long terme ne sont pas négligeables, d'une part à cause des variations de pression atmosphérique qui modifient la longueur optique de la cavité, d'autre part à cause de la modification de la longueur du barreau d'invar avec la température. Pour éliminer la première dépendance, ce Fabry-Pérot a été placé dans une enceinte à vide. Quand nous avons fait ces expériences, nous n'étions pas maîtres du second paramètre (température), néanmoins l'appareil était parfaitement utilisable parce que la dérivé thermique du Fabry-Pérot est assez lente et suffisamment régulière pour que l'on puisse en faire l'estimation avec une approximation linéaire pendant des durées de l'ordre de l'heure.

Avant de conclure ce paragraphe, calculons la pression limite qui doit régner dans la cavité, afin que l'on puisse négliger les effets de variations de pression. Les modes résonnants de la cavité sont donnés pour une cavité confocale par :

$$4ne = k\lambda \quad (\text{IV-1})$$

A une variation de pression  $\Delta p$  correspond une variation d'indice  $\Delta n$ , ces deux quantités étant reliées par :

$$\Delta n \sim 4.10^{-7} P(\text{torr}) \quad (\text{IV-2})$$

On veut que la pression limite soit telle qu'un mode se déplace de moins de 0,5 MHz par rapport à la valeur qu'il aurait dans un vide parfait. On tire de (IV-1)

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta \nu}{\nu}$$

avec  $\nu \sim 5.10^8$  MHz (ce qui correspond à  $\frac{\Delta \nu}{\nu} < 10^{-9}$ )

On en déduit

$$P \lesssim 2.10^{-3} \text{ torr}$$

Cette pression étant limite pour une pompe primaire, on a utilisé une pompe

ionique préalablement amorcée par une pompe primaire.

#### c) Couplage du LASER avec la zone d'expérience

Un isolateur optique sépare l'expérience proprement dite du LASER : en effet le faisceau LASER est réfléchi sur un miroir afin que les atomes interagissent avec deux ondes progressives se propageant en sens opposé ; or ce faisceau réfléchi, quand il est bien réglé et en l'absence d'isolateur, est réinjecté dans le LASER à colorant où il provoque de nombreux sauts de mode (c'est d'ailleurs ainsi, en supprimant l'isolateur optique, que l'on règle le faisceau retour). Pour l'étude du niveau 4D nous avons choisi une lame quart d'onde comme isolateur optique ; le faisceau LASER étant polarisé linéairement, le faisceau, après avoir traversé la lame  $\lambda/4$ , est polarisé circulairement ; le faisceau est réfléchi sans changement de polarisation, puis il retransverse la lame  $\lambda/4$  et sort avec une polarisation linéaire orthogonale à la polarisation incidente. Il ne perturbe plus le LASER à colorant. Dans certains cas, on observait malgré tout une légère réinjection ; on plaçait alors un polariseur Glazebrook de polarisation parallèle au LASER devant la lame quart d'onde. Dans le cas du niveau 5S, un tel isolateur ne peut être employé ; en effet l'atome ne peut être excité dans le niveau 5S en absorbant deux photons  $\sigma^+$  (à cause de la règle de sélection  $\Delta m_F = 0$  (cf. (III-15)). Nous avons alors utilisé la rotation Faraday pour réaliser un isolateur optique : en traversant une cellule de 7 cm contenant une solution de  $\alpha$ -bromo-naphtalène placée dans un champ d'environ 10000 gauss, la polarisation du faisceau LASER tourne de  $45^\circ$ . Au retour la polarisation du faisceau réfléchi tourne encore de  $45^\circ$  en traversant à nouveau cette cellule, de sorte que la polarisation du faisceau au retour dans le LASER est perpendiculaire à la polarisation incidente.

#### d) Détection de la résonance

Afin d'augmenter le signal (cf. Appendice VI), le faisceau LASER est focalisé dans la cellule à sodium par une lentille de focale 20 cm, la lumière transmise est réfléchie et refocalisée au même point par un miroir sphérique.

La détection se fait en sélectionnant, à l'aide soit d'un monochromateur HRS2 Jobin-Yvon, soit de filtres interférentiels adaptés, les photons spontanément émis à partir des niveaux excités 4D et 5S vers les niveaux de résonance  $3P_{1/2}$  et  $3P_{3/2}$ . On a également, dans certains cas, recueilli la lumière ultraviolette provenant des niveaux 4P à 3302 Å (en cascade après émission d'un photon infra-rouge par les atomes dans l'état 4D ou 5S) ; dans ce cas on élimine la lumière visible à l'aide d'un verre Corning 9863. Le courant du photomultiplicateur est ensuite directement enregistré sur la voie  $Y_1$  d'un enregistreur double trace. Sur la voie  $Y_2$ , on enregistre les pics du Fabry-Pérot confocal de 25 cm destiné à contrôler la longueur d'onde.

Nous présentons maintenant les résultats que nous avons obtenus dans les expériences sur les niveaux 4D et 5S de l'atome de sodium.

#### IV - 3. TRANSITION ENTRE LES NIVEAUX 3S ET 4D DU SODIUM EN

##### ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE

Le dispositif décrit dans le paragraphe précédent nous permet d'observer sur la transition 3S - 4D un spectre d'excitation reproduit sur la figure (IV-5). En abscisse on a la fréquence du LASER et en ordonnée l'intensité de la fluorescence. L'interprétation de ce spectre sera détaillée dans la suite de ce paragraphe ; néanmoins, remarquons tout de suite que la largeur des raies est de l'ordre de 10 MHz, alors que la largeur Doppler vaut environ 1000 MHz. Ce premier spectre démontre donc d'emblée le haut pouvoir de résolution de la méthode.

Ce paragraphe est divisé en quatre parties : nous discutons d'abord de l'influence du spin nucléaire ; en particulier, nous montrons que, compte tenu de la largeur des raies d'absorption, la structure hyperfine ne peut pas être résolue dans l'état excité. Ceci permet d'expliquer pourquoi le spectre d'excitation ne comporte que quatre raies. Nous déduisons ensuite de ce spectre une mesure de la structure fine de l'état excité. Nous calcu-

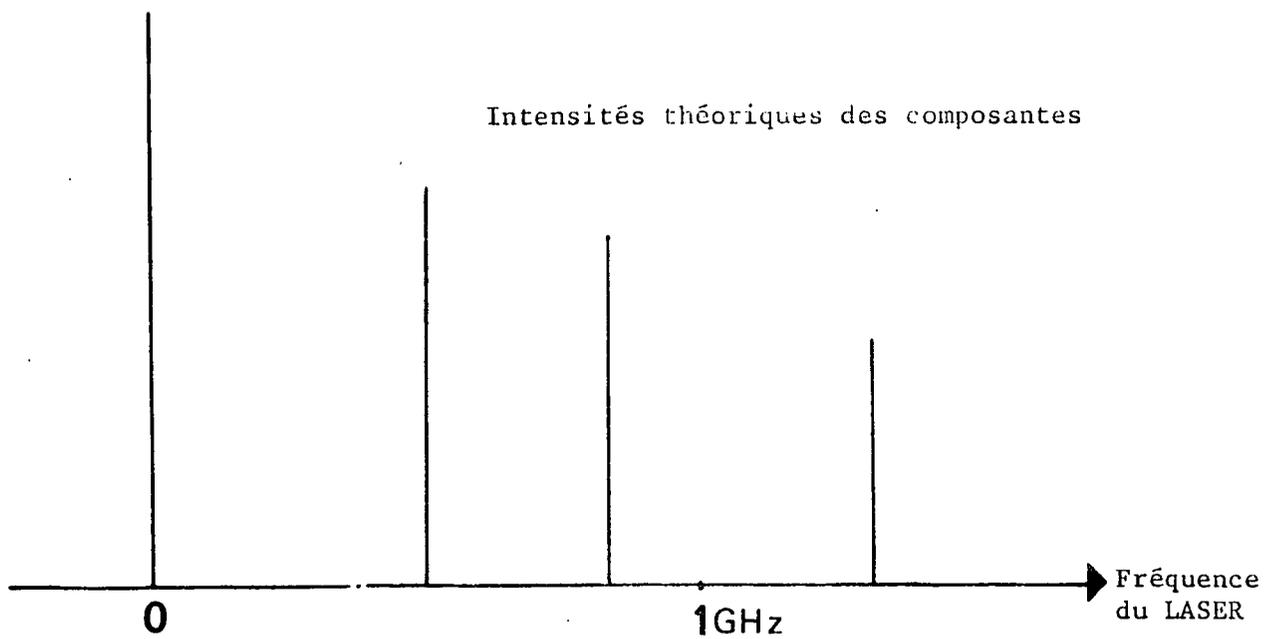
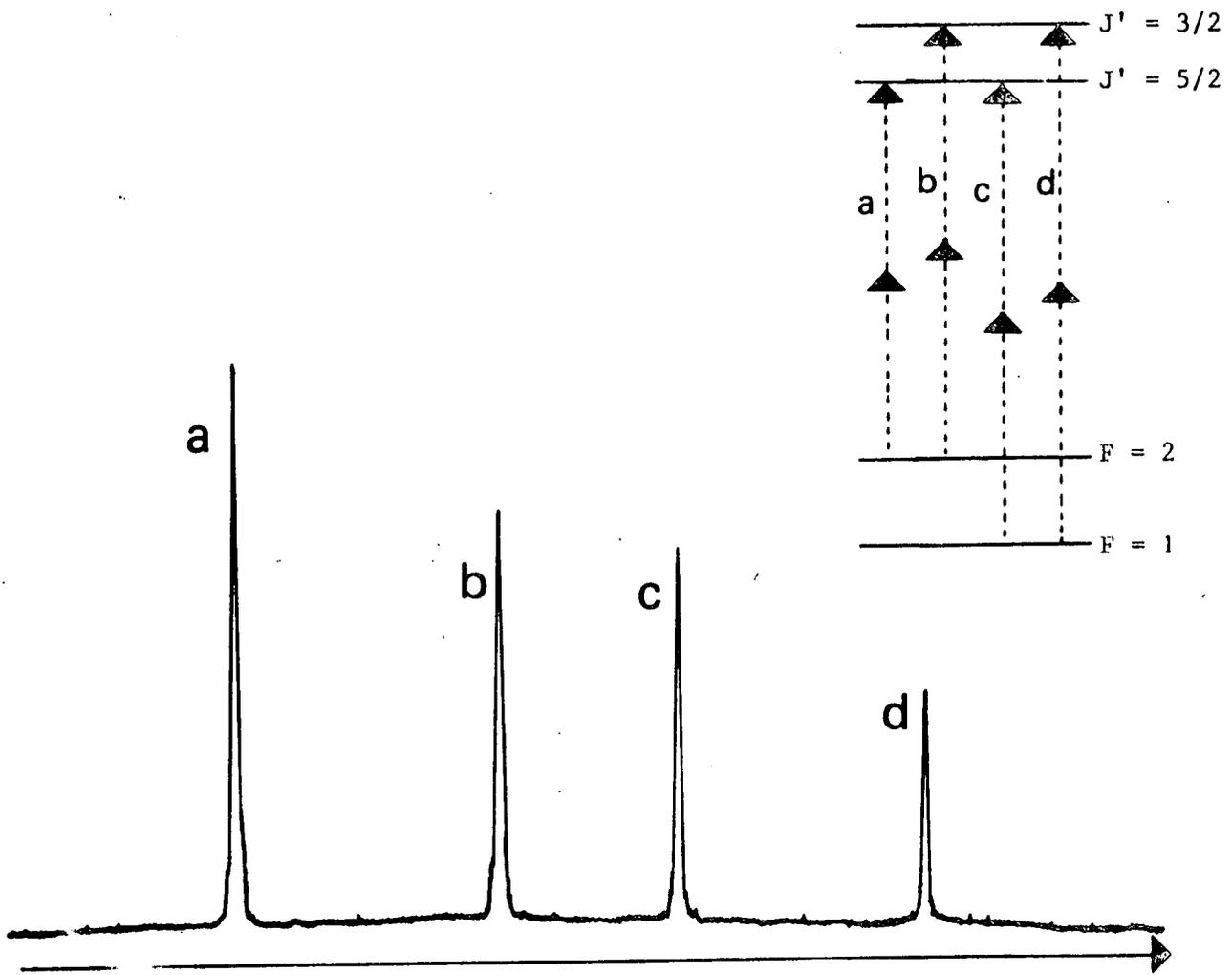


FIGURE IV - 5

TRANSITION A DEUX PHOTONS SANS ELARGISSEMENT DOPPLER ENTRE  
LES NIVEAUX 3S ET 4D DU SODIUM

lons ensuite l'intensité relative des raies, et nous montrons qu'elles permettent d'interpréter le spectre sans ambiguïté. Nous présentons enfin un calcul du nombre d'atomes excités par la transition à deux photons dans les conditions de l'expérience.

#### a) Influence du spin nucléaire

Si le spin nucléaire était nul, le spectre d'excitation ne comporterait que deux raies correspondant aux transitions  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{3/2}$  et  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$ . En fait le spin nucléaire du noyau de l'atome de sodium vaut  $I = \frac{3}{2}$ ; en conséquence, la raie d'absorption est décomposée en plusieurs composantes hyperfines. Dans l'état fondamental les deux sous-niveaux hyperfins ( $F = 2$  et  $F = 1$ ) sont séparés de 1772 MHz<sup>6</sup>. Dans les niveaux  $4D_{5/2}$  et  $4D_{3/2}$ , aucune mesure de l'interaction hyperfine n'avait été faite quand nous avons commencé ce travail\*. On peut évaluer un ordre de grandeur de cette interaction hyperfine en utilisant la formule bien connue suivante du hamiltonien hyperfin (valable pour les niveaux de moment orbital non nul)<sup>8,9</sup>:

$$\mathcal{H}_{\text{hyp}} = A \frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{\hbar^2}$$

avec

$$A = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2 \mu_B \mu_n g_I \frac{1(1+1)}{j(j+1)} \frac{1}{\langle r^3 \rangle} \quad \text{(IV-3)}$$

Il faut être conscient que l'on ne peut guère espérer avoir qu'un ordre de grandeur avec cette formule parce que l'on néglige plusieurs phénomènes qui se sont révélés importants pour les alcalins<sup>10,11</sup>: polarisation du coeur, corrélations entre électrons... Par ailleurs, pour évaluer simplement cette constante, nous faisons une autre approximation grossière qui consiste à évaluer  $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$  à l'aide d'une fonction d'onde hydrogénoïde (on prend  $Z = 1$ , la probabilité de présence de l'électron 4d à l'intérieur du coeur étant très petite).

---

\* Une expérience très récente<sup>7</sup> a trouvé pour la constante de structure hyperfine du niveau  $4D_{3/2}$  la valeur  $A = 0,51 \pm 0,07$  MHz. Il faut remarquer que cette structure est plus petite que la largeur naturelle du niveau comme le prévoit notre calcul approché.

Sachant que  $g_1$  est égal à  $2,22^9$ , on trouve :

$$\frac{A(4D_{5/2})}{h} = 0,25 \text{ MHz}$$

$$\frac{A(4D_{3/2})}{h} = 0,59 \text{ MHz}$$

Ces constantes étant inférieures à la largeur naturelle des niveaux (3,2 MHz), qui est elle-même petite devant la largeur du LASER, on s'attend à ce que les raies aboutissant à divers sous-niveaux de structure hyperfine de l'état excité soient confondues. Donc, pour chacun des niveaux de structure fine de l'état excité ( $4D_{3/2}$  et  $4D_{5/2}$ ), on doit observer deux raies correspondant à la structure hyperfine du niveau fondamental. Ceci correspond aux quatre raies du spectre reproduit sur la figure (IV-5).

#### b) Mesure de la structure fine de l'état excité

L'analyse des intensités des raies que nous faisons ci-dessous (partie c) permet d'interpréter sans difficulté le spectre d'excitation (Fig. IV-5) : les raies (a), (b), (c), (d) correspondent respectivement aux positions :

$$(a) \quad 3S_{1/2}, F = 2 \rightarrow 4D_{5/2}$$

$$(b) \quad 3S_{1/2}, F = 2 \rightarrow 4D_{3/2}$$

$$(c) \quad 3S_{1/2}, F = 1 \rightarrow 4D_{5/2}$$

$$(d) \quad 3S_{1/2}, F = 1 \rightarrow 4D_{3/2}$$

Les raies (a) et (c) d'une part, (b) et (d) de l'autre sont distantes d'environ 886 MHz sur la fréquence du LASER, c'est à dire 1772 MHz sur l'énergie des niveaux, ce qui correspond à l'écart entre les sous-niveaux hyperfins du niveau fondamental. On peut déduire de l'étude de ce spectre une valeur de l'écart de structure fine dans l'état 4D :

$$E(4D_{3/2}) - E(4D_{5/2}) \simeq 1030 \pm 6 \text{ MHz}$$

Cette mesure sera précisée par la suite quand nous ferons une étude du diagramme d'énergie en fonction du champ magnétique. On peut remarquer que cette structure fine est inversée, c'est à dire que le niveau de J le plus petit a l'énergie la plus grande. (Il semble que cet effet soit lié au fait que la fonction d'onde des niveaux 4D est un mélange de configuration  $2p^64d$  et de configuration  $2p^5np4d$  <sup>12</sup>).

On peut également remarquer sur la figure (IV-5) que les quatre résonances fines sont détectées sur un large fond gaussien correspondant à l'absorption de deux photons se propageant dans la même direction.

La largeur des raies fines (environ 12 MHz par rapport à la fréquence du LASER) est liée essentiellement au jitter du LASER.

### c) Calcul de l'intensité relative des raies

Nous calculons maintenant les intensités relatives des quatre composantes ; dans un premier temps, nous envisageons seulement quelles seraient leurs intensités mesurées en absorption. Nous verrons ensuite que la détection en fluorescence modifie très légèrement ces intensités relatives.

Tout d'abord remarquons que seul un opérateur quadripolaire peut coupler le niveau fondamental  $S_{1/2}$  aux niveaux  $D_{3/2}$  et  $D_{5/2}$ , on peut donc employer la formule (III-30) qui donne la probabilité de transition entre un sous-niveau hyperfin du niveau fondamental et un sous-niveau hyperfin de l'état excité lorsque l'opérateur transition à deux photons est un opérateur quadripolaire :

$$\bar{\Gamma}_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \frac{|\langle eJ_e || Q^2 || gJ_g \rangle|^2}{5} \left( \sum_q |a_q|^2 \right) (2F_e + 1) \begin{pmatrix} J_e & 2 & J_g \\ F_g & 1 & F_e \end{pmatrix}^2$$

On ne distingue pas les composantes hyperfines de l'état excité, la quantité accessible expérimentalement est :

$$\bar{\Gamma}_{J_g F_g \rightarrow J_e} = \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} (\sum_q |a_q|^2) \frac{|<eJ_e||Q^2||gJ_g>|^2}{5} \times \sum_{F_e} (2F_e+1) \left( \begin{matrix} J_e & 2 & J_g \\ F_g & I & F_e \end{matrix} \right)^2$$

$$\text{or} \quad \sum_{F_e} (2F_e+1) \left( \begin{matrix} J_e & 2 & J_g \\ F_g & I & F_e \end{matrix} \right)^2 = \frac{1}{2J_g+1} \quad (\text{cf. par exemple } 1^3)$$

On en déduit :

$$\bar{\Gamma}_{J_g F_g \rightarrow J_e} = \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} (\sum_q |a_q|^2) \frac{|<eJ_e||Q^2||gJ_g>|^2}{5(2J_g+1)} \quad (\text{IV-4})$$

La probabilité moyenne d'excitation par unité de temps est indépendante du niveau hyperfin de départ. L'intensité de la raie d'absorption est le produit de cette probabilité par la population du niveau de départ. Dans les conditions de l'expérience,  $KT$  ( $K$  constante de Boltzmann,  $T$  température) est très grand devant la structure hyperfine du niveau fondamental : la population de chaque niveau hyperfin est proportionnelle à sa dégénérescence (cf. III-25). On en déduit l'intensité de la raie d'absorption :

$$A_{J_g F_g \rightarrow J_e} = \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} (\sum_q |a_q|^2) \frac{|<eJ_e||Q^2||gJ_g>|^2}{5(2J_g+1)^2(2I+1)} (2F_g+1) \quad (\text{IV-5})$$

On trouve ainsi que les intensités des diverses raies aboutissant au même niveau  $J_e$  sont dans le rapport des dégénérescences des sous-niveaux hyperfins du niveau fondamental. Ce résultat peut d'ailleurs se retrouver en effectuant des sommations de coefficients de Clebsch-Gordan. Nous présentons ce calcul ci-dessous, d'une part pour s'assurer que le résultat (IV-5) est bien exact, d'autre part et surtout parce qu'une partie de ces calculs est utile dans le paragraphe suivant : la levée de dégénérescence Zeeman en présence d'un champ magnétique faible oblige en effet à calculer l'intensité de chaque composante  $Fm_F \rightarrow J_e m_e$  séparément.

- Calcul direct de l'intensité des raies d'absorption

La probabilité d'excitation à deux photons sur la transition  $J_g m_g \rightarrow J_e m_e$  se déduit des formules (II-13) et (III-11) :

$$\begin{aligned} \bar{I}_{gJ_g m_g \rightarrow eJ_e m_e} &= \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} |\langle eJ_e m_e | Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S | gJ_g m_g \rangle|^2 \\ \bar{I}_{gJ_g m_g \rightarrow eJ_e m_e} &= \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \times \sum_{\substack{k, k' \\ q, q'}} \frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^*}{\sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1}} a_q^k a_{q'}^{k'} \times \\ &\times \langle J_e J_g m_e - m_g | kq \rangle \langle k'q' | J_e J_g m_e - m_g \rangle \end{aligned} \quad (IV-6)$$

Mais nous étudions non pas une transition entre  $J_g m_g$  et  $J_e m_e$  mais une transition entre les niveaux  $F, m_F$  et  $J_e, m_e$  :

$$\bar{I}_{gJ_g F m_F \rightarrow eJ_e m_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \times \sum_{m_I} \left| \langle eJ_e m_e m_I | Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S | gJ_g F m_F \rangle \right|^2 \quad (IV-7)$$

En décomposant l'état  $|F m_F\rangle$  sur la base  $|J_g m_g\rangle |m_I\rangle$ , on transforme l'expression (IV-7) en :

$$\bar{I}_{gJ_g F m_F \rightarrow eJ_e m_e} = \sum_{m_I, m_g} |\langle F m_F | J_g m_g m_I \rangle|^2 \bar{I}_{gJ_g m_g \rightarrow eJ_e m_e} \quad (IV-8)$$

On obtient l'intensité des raies d'absorption en champ magnétique nul en sommant (IV-8) sur  $m_F$  et  $m_e$  (ce qui suppose que tous les sous-niveaux Zeeman sont également peuplés, la population de chaque sous-niveau Zeeman étant égale à  $\frac{1}{2J_g+1} \frac{1}{2I+1}$ ) :

$$A_{gJ_g F \rightarrow eJ_e} = \frac{1}{(2I+1)(2J_g+1)} \sum_{m_g m_e} [\bar{I}_{gJ_g m_g \rightarrow eJ_e m_e} \sum_{m_I, m_F} |\langle F m_F | J_g m_g m_I \rangle|^2]$$

En utilisant les relations d'orthonormalisation des Clebsch-Gordan, on trouve :

$$A_{g^J_g F \rightarrow e^J_e} = \frac{(2F+1)}{(2I+1)(2J_g+1)^2} \sum_{m_g m_e} \bar{T}_{g^J_g m_g \rightarrow e^J_e m_e}$$

En faisant la sommation sur  $m_g$  et sur  $m_e$  dans (IV-6), on retrouve la formule (IV-5).

- Comparaison entre les intensités des raies aboutissant à des niveaux de  $J_e$  différents

Dans le cas du sodium, on peut poursuivre le raisonnement plus loin : l'écart en énergie entre les niveaux relais  $3P_{1/2}$  et  $3P_{3/2}$  est d'environ  $17 \text{ cm}^{-1}$  alors que le défaut en énergie de la première transition vis à vis de ces niveaux relais est de l'ordre de  $300 \text{ cm}^{-1}$ . On est donc dans un cas où l'on peut appliquer les conclusions de la remarque c du paragraphe III - 2 : les opérateurs  $Q^2$  et  $Q^0$  ont un rang défini vis à vis de L. On peut transformer les éléments de matrice réduits  $\langle eL_e SJ_e || Q^k || gL_g SJ_g \rangle$  en fonction de  $\langle eL_e || Q^k || gL_g \rangle$  (formule analogue à (III-27)) :

$$\langle eL_e SJ_e || Q^k || gL_g SJ_g \rangle = (-1)^{J_g + L_e + S + k} \sqrt{2J_g + 1} \sqrt{2J_e + 1} \begin{pmatrix} L_e & k & L_g \\ J_g & S & J_e \end{pmatrix} \times \langle eL_e || Q^k || gL_g \rangle \quad (\text{IV-9})$$

En portant cette expression dans la formule (IV-5) :

$$A_{L_g^J_g F \rightarrow L_e^J_e} = \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} (\sum_q |a_q|^2) \frac{\langle eL_e || Q^2 || gL_g \rangle^2}{5(2J_g+1)(2I+1)} (2F_g+1)(2J_e+1) \begin{pmatrix} L_e & 2 & L_g \\ J_g & S & J_e \end{pmatrix}^2 \quad (\text{IV-10})$$

Dans le cas où le niveau fondamental a un moment orbital nul ( $L_g = 0$ ), le coefficient  $6j$  a un module indépendant de  $J_e$  ; il vaut

$$\delta L_e^2 \delta SJ_g \frac{(-1)^{L_e + S + J_e}}{\sqrt{2J_g + 1} \sqrt{5}} \quad \text{d'où} \quad :$$

$$A_{L_g=0, J_g, F_g \rightarrow L_e=2, J_e} = \frac{4n_1 n_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \left( \sum_q |a_q|^2 \right) \frac{\langle eL_e || Q^2 || gL_g=0 \rangle}{25(2J_g+1)^2(2I+1)} (2F_g+1)(2J_e+1) \quad (\text{IV-11})$$

L'intensité des raies d'absorption est donc proportionnelle au produit des dégénérescences des niveaux initiaux et finaux. Mais, comme nous l'avons remarqué au Chapitre III (paragraphe III - 5), l'intensité sur la fluorescence dépend non seulement de la population du niveau excité, mais encore des autres ordres de la matrice densité de l'état excité.

#### - Intensité des raies de fluorescence

Ainsi que nous le montrons maintenant, dans les conditions expérimentales que nous utilisons, les intensités relatives des raies de fluorescence diffèrent peu des intensités relatives calculées pour les raies d'absorption.

Compte tenu du choix des polarisations : polarisation circulaire à l'excitation, détection sans polariseur dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau LASER excitateur, on montre (cf. Appendice V, 2e partie), en utilisant les résultats du Chapitre III (paragraphe III - 5) que, par rapport aux raies d'absorption, l'intensité de la fluorescence doit être multipliée par les facteurs :

- $\frac{4}{5}$  pour les transitions issues du niveau  $4D_{5/2}$  et aboutissant à un niveau  $nP_{3/2}$  ( $n=3,4$ )
- $\frac{6}{5} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{5}$  pour les transitions issues du niveau  $4D_{3/2}$  et aboutissant à un niveau  $nP_{3/2}$
- $\frac{3}{4} \times \frac{5}{6} = \frac{5}{8}$  pour les transitions issues du niveau  $4D_{3/2}$  et aboutissant à un niveau  $nP_{1/2}$ .

Le calcul de ces facteurs est détaillé dans l'Appendice V ; dans le cas des transitions issues du niveau  $4D_{3/2}$ , le premier terme du produit est le facteur angulaire de la détection et le second est le rapport de branchement entre les émissions possibles vers les niveaux  $P_{3/2}$  et  $P_{1/2}$ .

Dans ces expériences, nous ne distinguons pas expérimentalement les raies de fluorescence vers les niveaux  $nP_{1/2}$  et  $nP_{3/2}$  (nous l'avons fait par la suite <sup>14</sup>) ; il s'ensuit que le rapport entre les raies provenant des niveaux  $4D_{5/2}$  et  $4D_{3/2}$ , ces niveaux ayant été excités à partir du même sous-niveau hyperfin du fondamental, est égal à :

$$\frac{I(4D_{5/2})}{I(4D_{3/2})} = \frac{(2 \frac{5}{2} + 1) \cdot \frac{4}{5}}{(2 \frac{3}{2} + 1) \cdot \frac{6}{5} \times \frac{1}{6} + \frac{3}{4} \times \frac{5}{6}}$$

rapport des populations      facteur de détection

On trouve ainsi :

$$\frac{I(4D_{5/2})}{I(4D_{3/2})} = \frac{16}{11}$$

alors que le rapport des populations est égal à  $\frac{3}{2}$ . On peut noter que ces deux rapports  $\frac{16}{11}$  et  $\frac{3}{2}$  sont très voisins.

On en déduit le spectre théorique de fluorescence présenté sur la figure IV-5 ; dans le cas de l'enregistrement de ce signal, la détection se faisait sur l'ensemble des deux raies à 5682 Å et 5688 Å provenant des niveaux  $4D_{3/2}$  et  $4D_{5/2}$  et aboutissant aux niveaux  $3P_{1/2}$  et  $3P_{3/2}$ . Dans des expériences antérieures <sup>15</sup>, <sup>16</sup>, nous avons utilisé la détection sur la cascade provenant des niveaux 4P à 3302 Å et 3303 Å (voir Fig. IV-1) ; dans les mêmes conditions expérimentales, la détection sur cette cascade donne à priori un rapport d'intensité très légèrement différent.

#### d) Nombre d'atomes excités

Le calcul de la probabilité d'absorption de deux photons a été présenté dans le cas de la transition  $3S_{1/2} - 4D_{5/2}$  au premier chapitre (paragraphe I - 2). On a montré que, si la puissance par unité de surface était égale à  $0,06 \text{ W/mm}^2$ , la probabilité de transition  $\Gamma_g$  est de l'ordre de  $1 \text{ sec}^{-1}$ . En fait, la puissance du LASER est d'environ 30 mwatt et la section du faisceau diffère peu de la section du faisceau gaussien au point de focalisation.

On montre dans l'Appendice VI que cette section peut être prise égale à  $\pi w_0^2$  où  $w_0$  est le point où l'amplitude du champ électrique vaut  $\frac{1}{e}$  fois l'amplitude sur l'axe. On montre également que, dans les conditions de l'expérience,  $w_0$  est peu différent de  $40\mu$ . Dans ces conditions,  $\frac{P}{\pi w_0^2}$  est égal à 6 watt/mm<sup>2</sup> et on trouve  $\Gamma_g \simeq 10^4 \text{ sec}^{-1}$ . En fait le calcul du Chapitre I a été fait dans le cas d'une seule onde progressive, et nous avons vu au Chapitre II, paragraphe II - 3, que, dans le cas d'une onde stationnaire, cette probabilité doit être multipliée par 4, soit  $\Gamma_g \simeq 4.10^4 \text{ sec}^{-1}$ .

On peut remarquer que cette probabilité de transition par unité de temps est encore petite comparée à  $\Gamma_e$  qui vaut environ  $2.10^7 \text{ sec}^{-1}$  17. On est donc dans des conditions où il n'y a pas saturation de la transition à deux photons (cf. formule II-11).

Tous ces calculs ont été faits en supposant que la largeur de la raie excitatrice est bien plus petite que la largeur du niveau ; or on est dans une situation contraire puisque la largeur de la raie excitatrice vaut environ 20 MHz (10 MHz sur la fréquence des LASER, soit 20 MHz sur l'énergie des niveaux ; cf. Chapitre II , paragraphe II. - 3) alors que la largeur naturelle vaut environ 3,2 MHz. On conçoit dans ces conditions que la probabilité d'excitation est diminuée dans un rapport qui varie à peu près comme le rapport des largeurs (il y a un facteur numérique qui dépend de la forme du jitter du LASER, voir Biraben <sup>2</sup> , p. 67). Dans ces conditions,  $\Gamma_g$  doit être peu différent de  $10^4 \text{ sec}^{-1}$  (à un facteur 3 près).

Pour faire ces expériences, on utilise une cellule de pyrex à une température légèrement inférieure à 150°C; dans ces conditions, le nombre d'atomes par cm<sup>3</sup> est égal à  $10^{11}$ , enfin le volume "utile" est de l'ordre de  $\pi w_0^2 \cdot L$  (cf. Appendice VI) où L est la longueur sur laquelle on observe le signal (dans nos expériences,  $L \simeq 2 \text{ mm}$ ). On en déduit que l'on doit exciter environ  $10^{10}$  atomes par seconde dans l'état  $4D_{5/2}$  (ce qui assure un signal confortable). Ce nombre d'atomes correspond à peu près au courant du photomultiplicateur observé quand on tient compte des paramètres de la détection (ouverture angulaire, pertes etc...).

#### IV - 4. TRANSITION ENTRE LES NIVEAUX 3S ET 4D EN PRESENCE

##### D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Nous présentons dans cette partie la modification du spectre d'excitation 3S - 4D quand on rajoute un champ magnétique. Nous avons étudié d'une part la levée de dégénérescence Zeeman dans un champ magnétique faible, d'autre part l'effet Paschen-Back en champ magnétique fort. Nous montrons que, de ce dernier spectre, on peut déduire une valeur de la constante de structure fine du niveau 4D plus précise que celle mesurée en champ magnétique nul.

##### a) Spectre d'excitation en champ magnétique faible

Un prolongement naturel de l'expérience décrite au paragraphe précédent a été d'appliquer un champ magnétique  $\vec{H}_0$  parallèle à l'axe de propagation du faisceau LASER de façon à observer la levée de dégénérescence Zeeman (cf. Fig. IV-6). Pour faire cette expérience, nous avons placé la cellule dans l'entrefer d'un électroaimant à pièces polaires percées. Nous n'avons déduit aucune mesure de cette expérience, les facteurs de Landé des niveaux considérés étant bien connus, mais cette expérience démontre le haut pouvoir de résolution de la méthode des transitions à deux photons sans élargissement Doppler.

En présence d'un champ magnétique  $H_0$ , les résonances a, b, c et d se séparent en plusieurs composantes Zeeman ; la figure IV - 7 montre la modification du spectre dans un champ magnétique de 170 gauss. Sur la figure (IV-7 bis) on reproduit sur une échelle dilatée les transitions c et d ( $F = 1 \rightarrow J' = 5/2$  et  $F = 1 \rightarrow J' = 3/2$ ) en détaillant les niveaux initiaux et finaux de la transition. Compte tenu du choix des polarisations : deux ondes polarisées  $\sigma^+$ , on n'excite qu'un seul sous-niveau Zeeman dans le niveau  $J' = 3/2$  ( $m_{J'} = 3/2$ ) et deux sous-niveaux Zeeman dans le niveau  $J' = 5/2$  ( $m_{J'} = 3/2$  et  $m_{J'} = 5/2$ ). Pour chacun de ces sous-niveaux Zeeman, on obtient trois transitions correspondant à la levée de dégénérescence du sous-niveau hyperfin

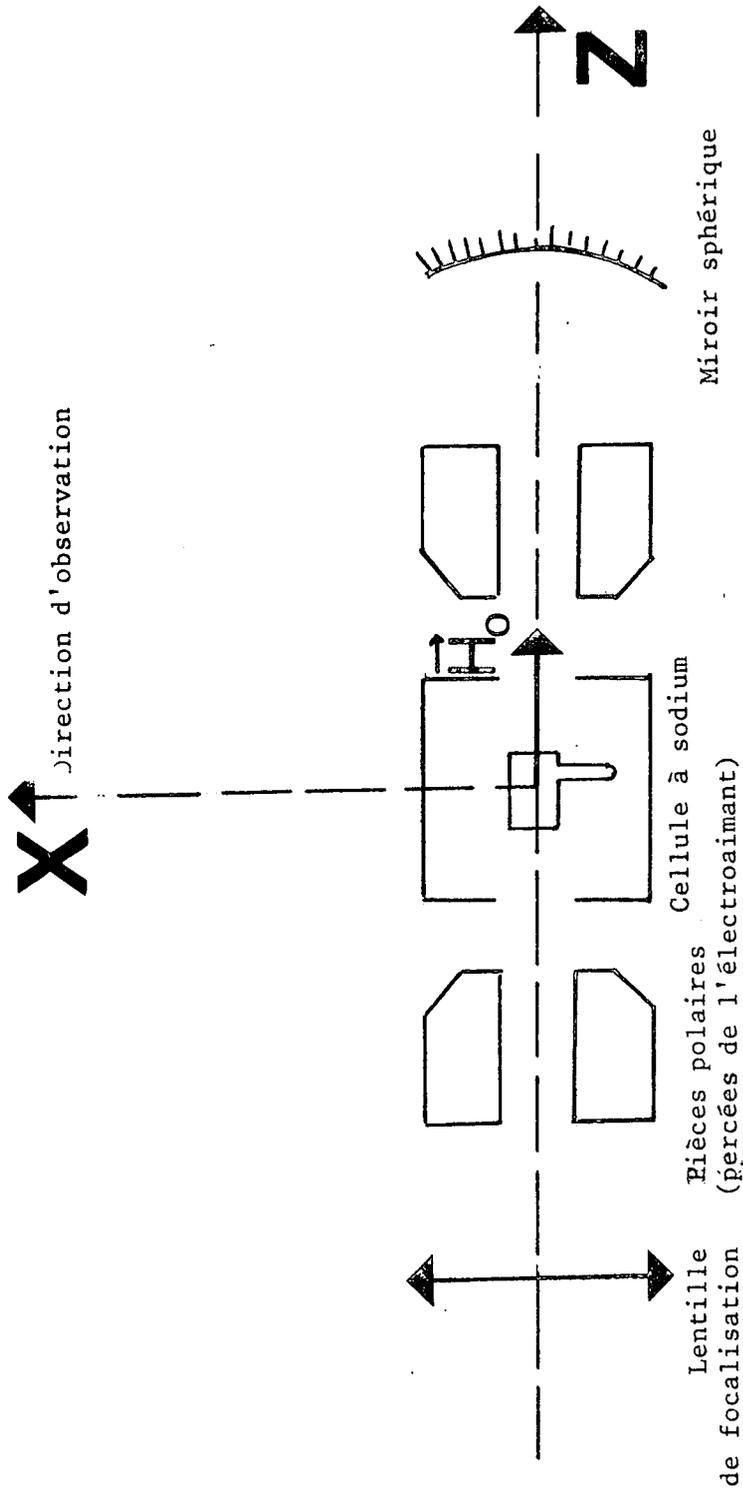


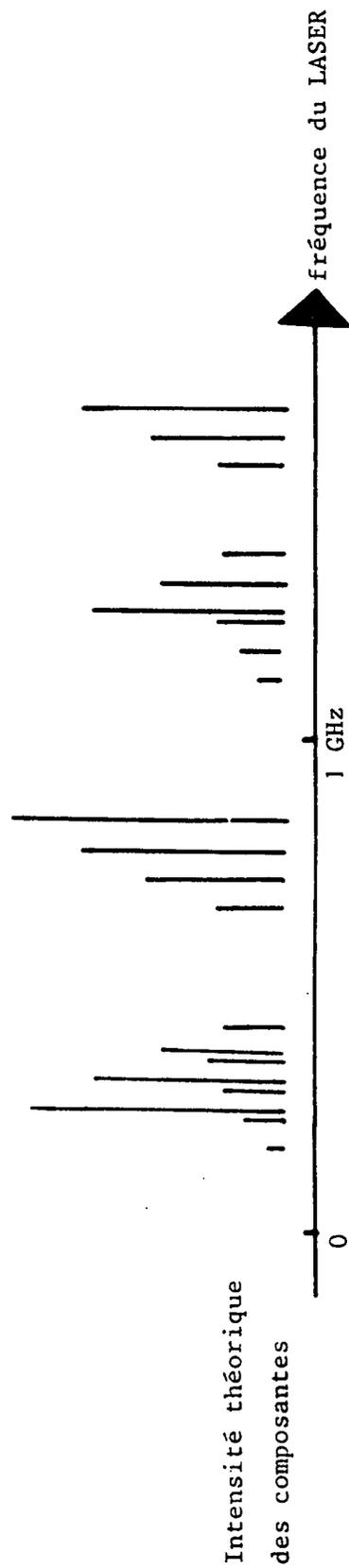
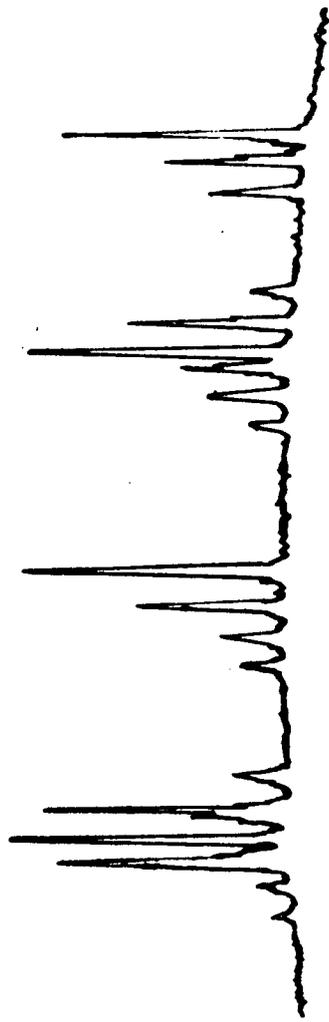
FIGURE IV - 6

EXPERIENCE EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE



Position des résonances  
en champ magnétique nul

Champ magnétique  
 $H_0 = 170$  gauss



Intensité théorique  
des composantes

FIGURE IV - 7

EFFET ZEEMAN SUR LA TRANSITION 5S - 4D DU SODIUM

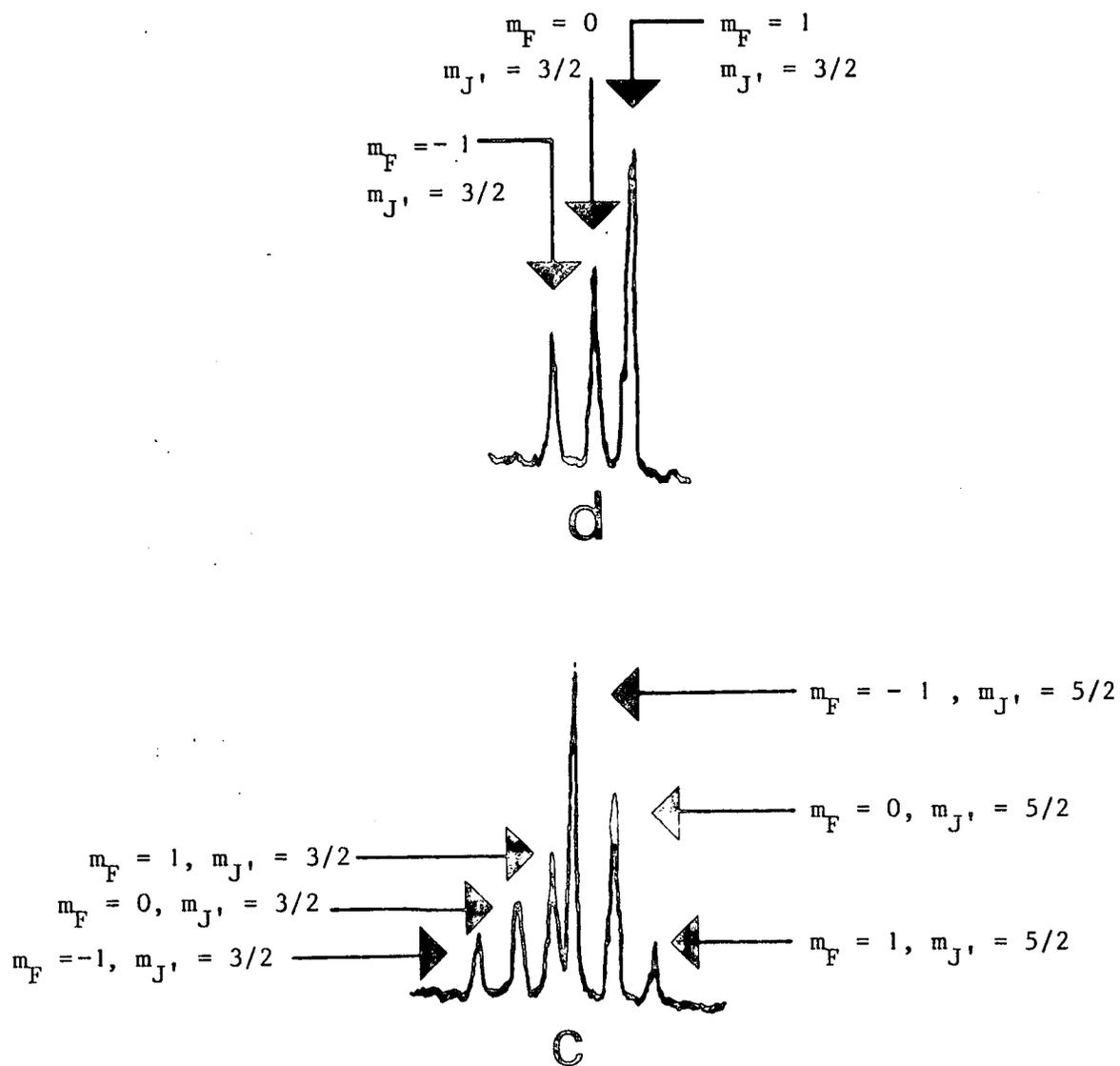


FIGURE IV - 7 bis

DETAIL DE L'EFFET ZEEMAN SUR LES TRANSITIONS  $F = 1 \rightarrow J' = 3/2$  (d)  
 ET  $F = 1 \rightarrow J' = 5/2$  (c)

$F = 1$  du niveau fondamental.

Dans le cas d'une transition issue du niveau  $F = 2$ , par exemple  $F = 2 \rightarrow J' = 3/2$  (Fig. IV-7), on n'observe pas toutes les composantes Zeeman du niveau  $F = 2$  parce que la transition  $F = 2, m_F = 2 \rightarrow J' = 3/2, m_J = 3/2$  est interdite : l'état  $|F = 2, m_F = 2\rangle$  est encore égal à  $|J_g = 1/2, m_J = 1/2\rangle$  et  $|I = 3/2, m_I = 3/2\rangle$  ; or par absorption de deux photons  $\sigma^+$  on ne peut pas passer de  $m_J = 1/2$  à  $m_J = 3/2$ .

La position de ces résonances se trouve aisément ; étudions le déplacement de la transition  $|F, m_F\rangle \rightarrow |J, m_J\rangle$  par rapport à sa position en champ nul.

L'énergie du niveau  $|F, m_F\rangle$  dans un champ magnétique  $H_0$  est égale à :

$$E_{F, m_F} = g_F m_F \hbar \omega_0 \quad \text{avec} \quad \omega_0 = -\frac{g}{2m} H_0$$

De même l'énergie du niveau  $J, m_J$  est égale à :

$$E_{J, m_J} = g_J m_J \hbar \omega_0$$

On en déduit la position de la transition dans un champ  $H_0$  :

$$E_{J, m_J} - E_{F, m_F} = (g_J m_J - g_F m_F) \hbar \omega_0 \quad (\text{IV-9})$$

Sachant que les facteurs de Landé des niveaux  $4D_{5/2}$  et  $4D_{3/2}$  sont respectivement égaux à  $\frac{6}{5}$  et  $\frac{4}{5}$  et que ceux des niveaux  $3S_{1/2}, F = 2$  et  $3S_{1/2}, F = 1$  sont égaux respectivement à  $\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ , on peut prévoir la position théorique des divers composantes et donc les identifier sur l'enregistrement expérimental (voir Fig. IV-7).

La population du niveau excité sur chacune de ces transitions se calcule assez facilement, l'intensité de la fluorescence est un plus longue

à calculer, la détection se faisant sur la cascade provenant du niveau 4P (détection sans polariseur dans la direction 0x).

La probabilité d'excitation sur la transition F,  $m_F \rightarrow J_e, m_e$  est donnée par les formules (IV-8) et (IV-6). Compte tenu du choix des polarisations : deux ondes aller et retour polarisées  $\sigma^+$ , seul  $a_2^2$  est différent de 0 (cf. Tableau III-1) et l'on obtient en transformant les coefficients de Clebsch-Gordan en "3j" :

$$\bar{\Gamma}_{gF, m_F \rightarrow eJ_e m_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} | \langle eJ_e || Q^2 || gJ_g \rangle |^2 \sum_{m_g m_I} (2F+1) \begin{pmatrix} F & J_g & I \\ -m_F & m_g & m_I \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_e & J_g & 2 \\ m_e & -m_g & -2 \end{pmatrix}^2 \quad (\text{IV-12})$$

(la somme sur  $m_g$  et  $m_I$  ne comporte en fait qu'un seul terme).

Pour obtenir une formule qui permette de comparer les intensités sur les niveaux  $4D_{5/2}$  et  $4D_{3/2}$ , on transforme l'élément de matrice réduit  $\langle eJ_e || Q^2 || gJ_g \rangle$  à l'aide de la relation (IV-9) :

$$\bar{\Gamma}_{gFm_F \rightarrow eJ_e m_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} | \langle eL_e || Q^2 || gL_g \rangle |^2 (2J_g + 1) (2J_e + 1) (2F + 1) \begin{pmatrix} L_e & 2 & L_g \\ J_g & S & J_e \end{pmatrix}^2 \times$$

$$\times \sum_{m_g m_I} \begin{pmatrix} F & J_g & I \\ -m_F & m_g & m_I \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_e & J_g & 2 \\ m_e & -m_g & -2 \end{pmatrix}^2 \quad (\text{IV-13})$$

Dans le cas du sodium,  $L_g$  est nul et l'intensité de la raie d'absorption devient :

$$\bar{\Gamma}_{gFm_F \rightarrow eJ_e m_e} = \frac{4n_1 n_2 \omega^2 | \langle eL_e || Q^2 || gL_g=0 \rangle |^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e 5} (2J_e + 1) (2F + 1) \times$$

$$\times \sum_{m_g m_I} \begin{pmatrix} F & J_g & I \\ -m_F & m_g & m_I \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_e & J_g & 2 \\ m_e & -m_g & -2 \end{pmatrix}^2 \quad (\text{IV-14})$$

Pour passer de l'intensité de la raie d'absorption à l'intensité de la fluorescence, il faut multiplier la formule (IV-14) par un facteur dépendant de  $m_e$  et qui est peu différent de 1 (voir Appendice V, 3e partie). On peut néanmoins comprendre pourquoi ce facteur est plus grand pour les niveaux de  $m_e = 3/2$  que pour ceux de  $m_e = 5/2$ . En effet, un atome excité dans le niveau  $|J = 5/2, m_J = 5/2\rangle$  retombera au niveau fondamental en émettant deux photons  $\sigma^+$ , par contre un atome dont le nombre magnétique dans l'état excité sera égal à 3/2 pourra réémettre soit deux photons  $\sigma^+$ , soit un photon  $\sigma^+$  et un photon  $\pi$ ; or un photon  $\pi$  rayonne plus dans la direction Ox qu'un photon  $\sigma^+$ ; donc un récepteur placé dans la direction Ox (et non sensible à la polarisation) recevra globalement plus de signal d'un atome excité dont le nombre quantique magnétique est  $m_e = 3/2$  plutôt que d'un autre dont le nombre quantique magnétique vaut 5/2.

Compte tenu de ces facteurs angulaires de fluorescence, on a tracé sur la figure (IV-7) l'intensité théorique de chacune des composantes.

b) Spectre d'excitation en champ magnétique fort : effet Pashen-Back

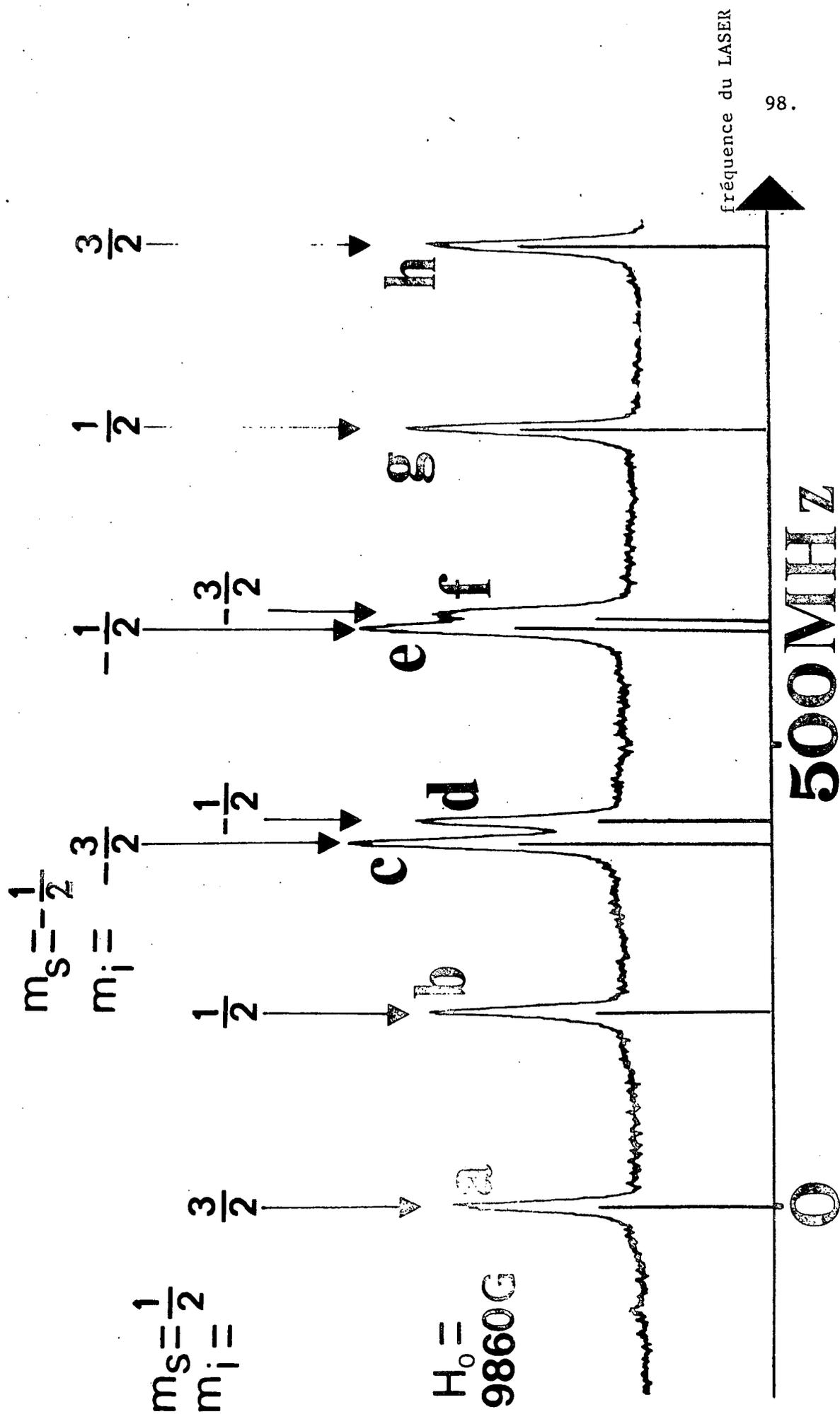
La structure fine du niveau 4D vaut environ 1030 MHz; on peut donc découpler  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  dans le champ magnétique produit par un électroaimant. Pour observer cet effet, nous avons augmenté le champ magnétique de l'électroaimant utilisé dans la partie précédente, jusqu'à une valeur proche de 10 000 gauss. Pour observer le spectre d'excitation, il a alors fallu décaler la fréquence du LASER d'environ 14 GHz par rapport à celle que l'on avait dans les mesures précédentes.

Le spectre d'excitation observé dans ces conditions est représenté sur la figure (IV-8). Ce spectre se compose de huit résonances fines sur un large fond gaussien.

Pour interpréter ce spectre, remarquons d'abord que, dans un champ magnétique de l'ordre de 10 000 gauss, la structure hyperfine du niveau

FIGURE IV - 8

EFFET PASHEN-BACK SUR LA TRANSITION 3S - 4D DU SODIUM



fondamental est également découplée. Dans ces conditions, l'énergie des niveaux à l'ordre 0 en fonction du couplage (structure fine ou hyperfine) est égale à :

$$E_{m_L, m_S, m_I} = m_L \hbar \omega_0 + 2 m_S \hbar \omega_0 + m_I g_I \mu_n H_0$$

Si on tient compte à l'ordre 1 du couplage, il faut ajouter, dans l'état excité :

$$\langle m'_L m'_S m'_I | a' \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{\hbar^2} | m'_L m'_S m'_I \rangle = a' m'_L m'_S \quad (\text{IV-15})$$

et dans l'état fondamental :

$$\langle m_S, m_I | a \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{\hbar^2} | m_S, m_I \rangle = a m_S m_I \quad (\text{IV-16})$$

donc l'énergie d'un niveau excité est égale à :

$$E'_{m'_L, m'_S, m'_I} = m'_L \hbar \omega_0 + 2 m'_S \hbar \omega_0 + m'_I g_I \mu_n H_0 + a' m'_L m'_S \quad (\text{IV-17})$$

(Rappelons que, dans le niveau excité, on peut négliger la structure hyperfine, cf. (IV - 3. a)). L'énergie d'un niveau fondamental est égale à :

$$E_{m_S, m_I} = 2 m_S \hbar \omega_0 + m_I g_I \mu_n H_0 + a m_S m_I \quad (\text{IV-18})$$

D'autre part, dans les conditions d'excitation que nous avons choisies : deux polarisations circulaires identiques pour les ondes aller et retour, les règles de sélection sont les suivantes :

$$\Delta m_L = 2 \quad (\Rightarrow m'_L = 2)$$

$$\Delta m_S = 0$$

$$\Delta m_I = 0$$

Compte tenu de ces restrictions, la position des résonances se trouve en faisant la différence des formules (IV-17) et (IV-18) :

$$E'(m'_L = 2, m_S, m_I) - E(m_S, m_I) = 2 h \omega_0 + m_S(2a' - am_I) \quad (\text{IV-19})$$

$2h\omega_0$  représente le déplacement global du spectre : ce déplacement correspond au décalage de la fréquence centrale du LASER.

$m_S$  pouvant prendre deux valeurs et  $m_I$  quatre, on obtient ainsi huit résonances. Les quatre résonances correspondant à la même valeur de  $m_S$  sont en principe équidistantes : elles représentent l'effet Paschen-Back dans le niveau fondamental 3S. En fait, une mesure rapide montre que ces résonances ne sont pas exactement équidistantes, ce qui correspond au fait que le découplage n'est pas total dans l'état fondamental ; de toute façon, la position des niveaux d'énergie (connaissant  $a$  et  $a'$ ) est parfaitement calculable puisque l'on n'a que des matrices 2-2 à diagonaliser (formule de Breit-Rabi). Connaissant le champ magnétique et la constante de structure hyperfine dans le niveau fondamental :

$$a = 885,8 \text{ MHz}$$

on peut ajuster  $a'$  de manière à ce que les positions théoriques soient les plus proches possibles des positions expérimentales des résonances. On trouve de cette manière :

$$a' = -411,4 \pm 1,0 \text{ MHz}$$

Pour obtenir cette valeur, il n'est pas nécessaire de connaître le champ magnétique avec une grande précision : l'écart en énergie entre les niveaux variant peu avec le champ magnétique. L'erreur est due essentiellement aux non-linéarités du balayage piézoélectrique de la fréquence du LASER.

Cette mesure est plus précise que celle du paragraphe IV - 3. Les incertitudes expérimentales ont mêmes origines dans les deux cas : elles sont

dues aux non linéarités de balayage du LASER. Mais, dans l'expérience du paragraphe IV - 3, l'intervalle entre deux résonances vaut environ 500 MHz, alors que dans l'expérience décrite ci-dessus une mesure indirecte permet de réduire cet intervalle à 40 MHz (cf. résonance c et d, figure (IV-8)) (ces écarts de fréquence sont mesurés par rapport à la fréquence du LASER). On conçoit alors facilement que les incertitudes soient plus élevées dans l'expérience en absence de champ magnétique, la distance entre deux résonances étant plus grande.

Connaissant  $a'$ , on peut retrouver l'écart de structure fine.

$$E(4D_{5/2}) - E(4D_{3/2}) = \frac{5}{2} a'$$

d'où

$$E(4D_{5/2}) - E(4D_{3/2}) = - 1028,5 \pm 2,5 \text{ MHz}$$

Cette mesure est en bon accord avec les autres déterminations expérimentales :

1038  $\pm$  50 MHz      Meissner et Luft <sup>18</sup>

1025  $\pm$  6 MHz      Pritchard et coll. <sup>3</sup>

1035  $\pm$  10 MHz      Hansch et coll. <sup>5</sup>

1027  $\pm$  16 MHz      Bjorkholm et Liao <sup>19</sup>

Depuis que nous avons fait cette expérience, une mesure plus précise de cette structure fine a été faite par Fredriksson et Svanberg <sup>20</sup> en utilisant la méthode des croisements de niveaux. Leur valeur est

$$1028,3 \pm 0,6 \text{ MHz,}$$

en excellent accord avec notre mesure.

Il paraît tout à fait possible d'améliorer la précision de notre mesure d'un facteur 10. Grâce au système d'asservissement du LASER que nous

décrivons au chapitre suivant, nous obtenons un balayage bien plus régulier de la fréquence du LASER, ce qui nous permettrait, si nous reprenions cette expérience, d'améliorer notre détermination de cette structure fine.

On peut enfin noter que, contrairement à ce que l'on serait tenté de penser intuitivement, les huit résonances n'ont pas exactement la même intensité (cf. Fig. IV-8) : les résonances correspondant aux niveaux  $m_S = -\frac{1}{2}$  sont légèrement plus intenses que celles correspondant aux niveaux  $m_S = \frac{1}{2}$ . Il est facile de voir que tous ces niveaux sont également peuplés par la transition à deux photons. L'interprétation de cet effet est encore liée à un facteur de détection : l'atome excité dans un niveau  $|m_L = 2, m_S = \frac{1}{2}\rangle$  ne peut retomber au fondamental qu'en réémettant deux photons  $\sigma^+$ . Par contre, la structure fine dans les niveaux 3P et 4P n'étant pas encore découplée pour ces valeurs du champ magnétique, un atome excité dans un niveau  $|m_L = 2, m_S = -\frac{1}{2}\rangle$  pourra retomber au niveau fondamental en réémettant soit deux photons  $\sigma^+$  soit un photon  $\sigma^+$  puis un photon  $\pi$ , ce qui entraînera un rayonnement plus important dans la direction Ox. Un calcul exact fait en Appendice V (4e Partie) prévoit un rapport d'intensité égal à  $\frac{13}{9}$ , ce qui est en bon accord avec nos mesures.

#### IV - 5. TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX 3S ET 5S

##### DE L'ATOME DE SODIUM

L'autre transition possible sur l'atome de sodium en utilisant la Rhodamine 6G est la transition entre les niveaux  $3S_{1/2}$  et  $5S_{1/2}$ . Nous décrivons d'abord le spectre de fluorescence observé, nous l'interprétons, et nous montrons que l'on peut en déduire une mesure de la structure hyperfine du niveau excité. Nous étudions ensuite l'influence d'un champ magnétique faible. Nous présentons enfin un calcul de l'intensité du signal.

$F=2 \rightarrow F'=2$

Na  
3S-5S

100 MHz

$F=1 \rightarrow F'=1$

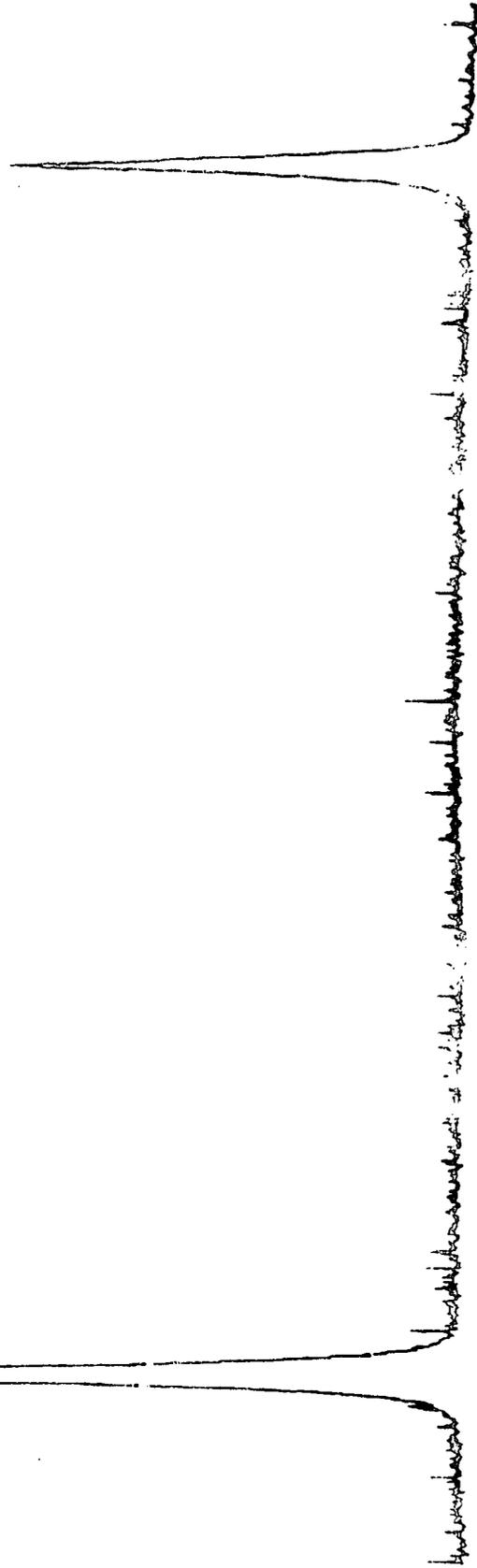
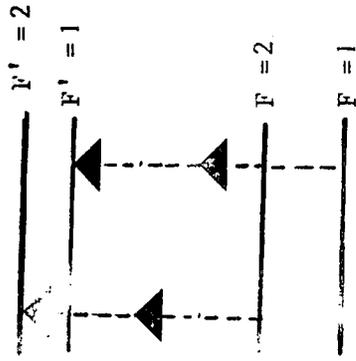


FIGURE IV - 9

TRANSITION A DEUXPHOTONS SANS LARGISSEMENT DOPPLER ENTRE LES NIVEAUX 3S ET 5S DU SODIUM

a) Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation observé sur la fluorescence  $5S \rightarrow 3P$  (cf. Fig. IV-1) est représenté sur la figure (IV-9). On constate que ce spectre est particulièrement simple puisqu'il se compose de deux raies déca-  
lées en énergie de 1600 MHz.

Pour interpréter ce spectre, remarquons que le niveau  $5S_{1/2}$  a (tout comme le niveau fondamental  $3S_{1/2}$ ) deux sous-niveaux hyperfins  $F' = 2$  et  $F' = 1$ . Or nous avons démontré dans le Chapitre III que, dans le cas d'une transition à deux photons entre deux niveaux de moment cinétique  $1/2$ , on a la règle de sélection suivante sur le moment cinétique total  $F$  (cf. (III-14))

$$\Delta F = 0 \quad (\text{ou } F = F')$$

On en déduit que, dans le cas présent, seules sont possibles les transitions  $F = 2 \rightarrow F' = 2$  et  $F = 1 \rightarrow F' = 1$ .

On peut d'ailleurs identifier ces composantes sans difficulté puisque leur intensité est proportionnelle à la dégénérescence du sous-niveau hyperfin de départ de la transition à deux photons (cf. (III-29) et (III-26)). On constate ainsi sur la figure (IV-9) que les intensités des deux raies sont dans le rapport 5/3.

De cet enregistrement, on peut déduire une mesure de la structure hyperfine du niveau  $5S_{1/2}$ . (En fait, on ne mesure pas directement cette structure, mais seulement *la différence entre la structure hyperfine du niveau fondamental et celle du niveau excité*).

En utilisant l'échelle fournie par les pics du Fabry-Pérot confocal de 25 cm, on peut mesurer l'écart  $\Delta\nu$  entre les deux résonances ; on trouve :

$$\Delta\nu = 808,3 \pm 2,0 \text{ MHz}$$

Cette mesure est faite sur la fréquence du LASER. Soient  $\Delta\nu_h(5S)$  et  $\Delta\nu_h(3S)$  les structures hyperfines des niveaux  $5S_{1/2}$  et  $3S_{1/2}$  : la distance entre les résonances est égale (en énergie) à la différence des structures hyperfines

$$2. \Delta\nu = \Delta\nu_h(3S) - \Delta\nu_h(5S) = 1616,6 \pm 4,0 \text{ MHz}$$

La structure hyperfine du niveau fondamental a été mesurée avec une grande précision par une méthode de radiofréquence sur jet atomique<sup>6</sup> : sa valeur est 1771,7 MHz ; on en déduit la structure hyperfine du niveau  $5S_{1/2}$  :

$$\Delta\nu_h(5S) = 155,1 \pm 4,0 \text{ MHz}$$

(Ce résultat est comparé, dans la partie d), avec les prévisions d'un calcul semi-empirique).

Cette mesure est en excellent accord avec notre première détermination<sup>21</sup> \* et avec les autres résultats expérimentaux sur cette structure hyperfine :

$$156 \pm 10 \text{ MHz} \quad \text{Levenson et Blöembergen}^4$$

$$159 \pm 6 \text{ MHz} \quad \text{Duong et coll.}^{22}$$

#### b) Influence d'un champ magnétique faible

Nous n'avons pas fait d'étude systématique en fonction du champ magnétique. La raison de cette absence est due au fait que l'électroaimant dans ces expériences était nécessairement utilisé pour réaliser l'isolateur optique (rotation Faraday de la polarisation du LASER afin d'éviter la réinjection du faisceau retour (cf. paragraphe IV - 2 - c)). Notons également que cette étude a été faite par M. Salour et coll.<sup>23</sup> en utilisant un LASER à colorant (pompé par un LASER à  $N_2$ ) de largeur spectrale assez grande.

\* Par rapport à cette précédente expérience, le signal a été amélioré en éliminant la fluorescence parasite due à l'excitation à un photon de la molécule NaK en utilisant à la détection le monochromateur HRS<sub>2</sub> de Jobin Yvon plutôt qu'un filtre interférentiel dont la bande passante est trop large.

Nous avons cependant étudié ce qui se passe en champ magnétique faible ( $H_0 \lesssim 30$  gauss) en utilisant une paire de bobines de Helmholtz.

Nous avons vérifié que, dans ces conditions, on n'observe pas de levée de dégénérescence Zeeman : cela est dû au fait que, pour des champs magnétiques assez petits, l'effet Zeeman est le même dans les sous-niveaux hyperfins ayant le même nombre quantique  $F$  dans l'état excité et dans l'état fondamental. Or nous avons montré (paragraphe III - 2, formules (III-14) et (III-15)) que, dans le cas d'une transition entre des niveaux de moment cinétique électronique  $J = 1/2$ , les règles de sélection sont :

$$\Delta F = 0$$

$$\Delta m_F = 0$$

Les seuls sous-niveaux de l'état initial et de l'état excité qui peuvent être liés dans la transition à deux photons se déplacent parallèlement avec le champ  $H_0$  et leur écart reste donc constant. Il est donc normal de ne pas observer de levée de dégénérescence Zeeman.

Le spectre ne se modifie que lorsque l'on atteint une valeur du champ magnétique suffisamment importante pour que la structure hyperfine commence à être découplée dans l'état excité, alors qu'elle ne l'est pas encore dans l'état fondamental (dans ces conditions,  $F$  et  $m_F$  ne sont plus des bons nombres quantiques). Cet effet commence à être important lorsque la fréquence Zeeman  $\omega$  est du même ordre de grandeur que la constante de structure hyperfine  $\frac{\Delta v_h(5S)}{2}$ , c'est à dire pour des champs magnétiques supérieurs ou de l'ordre de 50 gauss.

### c) Evaluation du nombre d'atomes excités

Nous comparons le nombre d'atomes excités dans le niveau 5S à celui des atomes excités dans le niveau 4D en supposant nulles les structures fines et hyperfines (ce qui revient, dans le cas du paragraphe précédent, à confondre les quatre transitions a,b,c,d de la Fig. (IV-5)). Pour cela nous

remarquons d'abord que la structure fine du niveau 3P est petite vis à vis du défaut d'énergie de la transition à un photon, aussi bien dans le cas de la transition vers le niveau 5S que dans le cas de la transition vers le niveau 4D ; les arguments que nous avons développés pour le moment cinétique électronique total  $\vec{J}$  sont donc applicables au moment cinétique orbital  $\vec{L}$  (cf. remarque c du paragraphe III - 2). On transpose dans ces conditions la formule (III-36) qui donne la probabilité de transition moyenne mais nous utilisons, contrairement aux paragraphes précédents, les forces d'oscillateurs en L que l'on note  $\varphi_{gr}$  :

$$\varphi_{gr} = \frac{2}{3} \frac{m\omega_{rg}}{h} \frac{|\langle rL_r || \vec{r} || gL_g \rangle|^2}{2L_g + 1}$$

On obtient \* :

$$\bar{\Gamma}_g = \frac{36\pi^2 \alpha^2 h^4}{m^2} \frac{P}{S} (-)^2 \frac{\varphi_{gr_0} \varphi_{r_0 e}}{\Gamma_e E_{er_0} E_{r_0 g} (\Delta E_{r_0})^2} (2L_{r_0} + 1) \left[ \begin{matrix} L_e & L_g & k \\ 1 & 1 & L_{r_0} \end{matrix} \right]^2 \sum_q |a_q^k|^2 \quad (\text{IV-20})$$

Dans le cas du niveau 4D, k est égal à 2, dans le cas du niveau 5S, la transition se faisant entre deux niveaux de moment cinétique orbital nul, k' est nécessairement égal à 0 (cf. paragraphe III - 1 c)). Le niveau relais  $r_0$  est le même (3P) pour ces deux transitions à deux photons. On en déduit :

$$\frac{\bar{\Gamma}'_g(5S)}{\bar{\Gamma}_g(4D)} = \frac{P'}{P} \frac{\Gamma'_e}{\Gamma_e} \frac{\varphi_{r_0 e'}}{\varphi_{r_0 e}} \frac{E_{er_0}}{E_{e'r_0}} \frac{\Delta E_{r_0}}{\Delta E'_{r_0}} \frac{\left[ \begin{matrix} L'_e & L_g & k' \\ 1 & 1 & L_{r_0} \end{matrix} \right]^2}{\left[ \begin{matrix} L_e & L_g & k \\ 1 & 1 & L_{r_0} \end{matrix} \right]^2} \frac{\sum_q |a_q^{k'}|^2}{\sum_q |a_q^k|^2}$$

\* L'utilisation des forces d'oscillateurs en L permet de faire la sommation des contributions des niveaux  $3P_{1/2}$  et  $3P_{3/2}$  sans difficulté. Un tel traitement n'est justifié que si la structure fine du niveau 3P est petite (petite notamment devant l'écart à résonance  $\Delta\omega_{r_1}$  et  $\Delta\omega_{r_2}$  des deux transitions à un photon possibles).

On applique cette formule avec les valeurs numériques suivantes :

$$\begin{aligned} \varphi_{r_0 e'} &= 1,3 \cdot 10^{-2} & \varphi_{r_0 e} &= 0,11 \\ E_{e' r_0} &\sim 16230 \text{ cm}^{-1} & E_{e r_0} &\sim 17576 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E'_{r_0} &\sim 370 \text{ cm}^{-1} & \Delta E_{r_0} &\sim 300 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Le rapport des largeurs est de l'ordre de 1 puisque les largeurs "expérimentales" sont essentiellement déterminées par la largeur du mode du LASER.

$$\frac{\bar{\Gamma}_g(5S)}{\bar{\Gamma}_g(4D)} \sim 0,5 \left(\frac{P'}{P}\right)^2 \frac{\sum_q |a_q^{k'}|^2}{\sum_q |a_q^k|^2}$$

Dans le cas du niveau 5S l'excitation se fait en polarisation linéaire,  $k'$  étant nul on a (cf. Tableau III-1)

$$\sum_q |a_q^{k'}|^2 = \frac{1}{3}$$

alors que cette même somme vaut 1 pour le niveau 4D, l'excitation se faisant en polarisation circulaire.

Le rapport des puissances  $\frac{P'}{P}$  vaut environ  $\frac{10 \text{ mwatt}}{30 \text{ mwatt}}$  soit  $\frac{1}{3}$ , d'où

$$\frac{\bar{\Gamma}_g(5S)}{\bar{\Gamma}_g(4D)} \sim 2 \cdot 10^{-2}$$

Dans les conditions expérimentales que nous utilisons, le signal devait être environ cinquante fois plus petit pour le niveau 5S que pour le niveau 4D. Cela explique la raison pour laquelle le signal n'a pas pu être observé dans les mêmes conditions que pour le niveau 4D. Nous avons en particulier utilisé une cellule en verre Corning 1720 pour pouvoir atteindre des pressions de vapeur plus élevées. Ce verre Corning transmettant mal l'ultra-violet, la détection a toujours été faite sur la fluorescence du niveau 5S vers les niveaux  $3P_{1/2}$  et  $3P_{3/2}$  à 6154 Å et 6160 Å.

d) Evaluation de la structure hyperfine du niveau 5S au moyen de la formule de Fermi-Segré

La structure hyperfine des états S est due à l'interaction de contact. Pour les états S des atomes hydrogénoïdes, la constante de structure hyperfine se calcule avec le minimum d'approximation <sup>9</sup> :

$$a = \frac{8}{3} \frac{hc R_{\infty} \alpha^2 Z^3}{n^3} g'_I \quad (\text{IV-21})$$

$g'_I$  étant le facteur de Landé du noyau rapporté au magnéton de Bohr,  $n$  le nombre quantique principal et  $R_{\infty}$  la constante de Rydberg. Cette formule n'est valable que pour les noyaux petits car elle néglige les effets liés à la distribution de charge ou de magnétisme dans le noyau.

Cette formule se généralise de manière empirique aux alcalins. Nous avons dans ce cas pour les états S :

$$a = \frac{8}{3} \frac{hc R_{\infty} Z Z_a^2}{n_a^3} g'_I \left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) F_r(j, Z) (1 - \delta) (1 - \epsilon) \quad (\text{IV-22})$$

$qZ_a$  est la charge du noyau vue par l'électron lorsque celui-ci est loin du cœur. Nous avons  $Z_a = 1$  pour un atome neutre ;  $n_a$  est le nombre quantique effectif calculé à partir de la position des niveaux d'énergie. Les facteurs  $(1 - \frac{d\sigma}{dn})$  et  $F_r(j, Z)$  représentent des corrections relativistes ; les facteurs  $1 - \delta$  et  $1 - \epsilon$  tiennent compte de la répartition en volume de la charge et du moment magnétique du noyau.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus pour les états S du sodium. Les valeurs numériques des divers facteurs sont prises dans la référence <sup>9</sup>. Les valeurs des nombres atomiques effectifs sont données dans la référence <sup>24</sup>.

	3S	4S	5S
$n_a$	1,627	2,463	3,648
$1 - \frac{d\sigma}{dn}$	1,033	1,020	1,015
$1 - \delta$	1,00	1,00	1,00
$1 - \epsilon$	1,00	1,00	1,00
$F_r(j, Z)$	1,01	1,01	1,01
a/h (théorique)	999 MHz	230 MHz	87 MHz
a/h (expérimental)	886 MHz	202 MHz <sup>25</sup>	

On remarque que les valeurs théoriques sont, d'une manière générale, plus grandes que les valeurs expérimentales. Il en est de même pour le potassium et le rubidium. Dans ces deux cas, le rapport entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est une fonction affine très légèrement croissante du nombre quantique  $n^{10}$ . En admettant qu'il en est de même pour le sodium et en utilisant les résultats expérimentaux pour les niveaux 3S et 4S, nous calculons que la constante de structure hyperfine de l'état 5S doit être de 76 MHz et l'écart de structure hyperfine de 152 MHz.

On ne peut pas accorder une valeur de démonstration à ce calcul grossier. Cependant, il faut remarquer que l'accord entre cette valeur et celle trouvée expérimentalement est assez bonne. Il semble donc que la méthode empirique décrite ci-dessus puisse être appliquée en première approximation pour connaître l'ordre de grandeur des structures hyperfines de niveaux plus excités avant de les préciser expérimentalement.

## C H A P I T R E . . . V

### TRANSITION A DEUX PHOTONS DANS L'ATOME DE NEON

Nous présentons dans ce chapitre les expériences que nous avons réalisées sur l'atome de néon. Après avoir expliqué pourquoi nous avons prolongé nos expériences du sodium au néon, nous discutons les modifications qu'il a fallu apporter au montage expérimental préalablement décrit pour réaliser ces expériences sur le néon. Nous présentons ensuite ces expériences : nous montrons qu'en dehors des mesures de structures fine et hyperfine, nous pouvons obtenir un certain nombre d'autres informations originales comme des mesures de déplacement isotopique ou l'étude du déplacement et de l'élargissement par pression de la transition à deux photons. Nous verrons en outre que, pour certaines transitions du néon, l'opérateur transition à deux photons contient une partie isotrope et une partie quadripolaire, et nous montrons comment, en utilisant les résultats du Chapitre III, on peut rendre compte des résultats expérimentaux en tenant compte de ces deux termes.

## DU SODIUM AU NEON

Plusieurs raisons nous ont amenés à prolonger nos expériences à l'étude du néon. La plus importante se comprend aisément quand on compare les diagrammes d'énergie du sodium et du néon (Fig. V-1) ; on peut constater que, si l'atome de néon est porté dans l'état métastable  $2p^5 3s, J = 2$  (m sur la figure V-1), le spectre d'absorption à partir de cet état ressemble beaucoup au spectre du sodium<sup>\*</sup>. En particulier, les niveaux des configurations  $2p^5 4d$  et  $2p^5 5s$  sont dans un domaine d'énergie très voisin de celui des niveaux  $4D$  et  $5S$  dans le cas de l'atome de sodium. Ces niveaux du néon peuvent donc, comme ceux du sodium, être excités dans une transition à deux photons partant cette fois-ci du niveau  $2p^5 3s, J = 2$  (qui joue le rôle du fondamental) en utilisant le même LASER à colorant.

Une seconde raison nous a incités à choisir le néon : c'est un élément bien connu dans notre laboratoire<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup><sup>\*\*</sup>, facile à manier et avec lequel on peut obtenir des quantités appréciables d'atomes à l'état métastable  $2p^5 3s, J = 2$  dans une décharge<sup>7</sup>.

La troisième raison est que le néon nous permettait d'aborder des problèmes différents de ceux du sodium, notamment en ce qui concerne les effets isotopiques, puisqu'il existe trois isotopes stables du néon : <sup>20</sup>Ne, <sup>21</sup>Ne et <sup>22</sup>Ne.

---

\* On aurait pu également utiliser comme niveau de départ de la transition à deux photons l'autre niveau métastable  $2p^5 3s, J = 0$  (m' sur la figure V-1). Il se trouve que, pour les transitions aboutissant dans les configurations  $2p^5 4d$  et  $2p^5 5s$ , l'énergie de la transition est plus petite, et il faut un LASER de longueur d'onde un peu plus grande, ce qui n'est pas favorable du point de vue expérimental. Il n'est cependant pas exclu de prendre ce niveau comme niveau de départ de la transition à deux photons pour certaines expériences.

\*\* Il faut d'ailleurs noter que ces expériences de transition à deux photons sur le néon ont été réalisées en collaboration avec E. Giacobino.

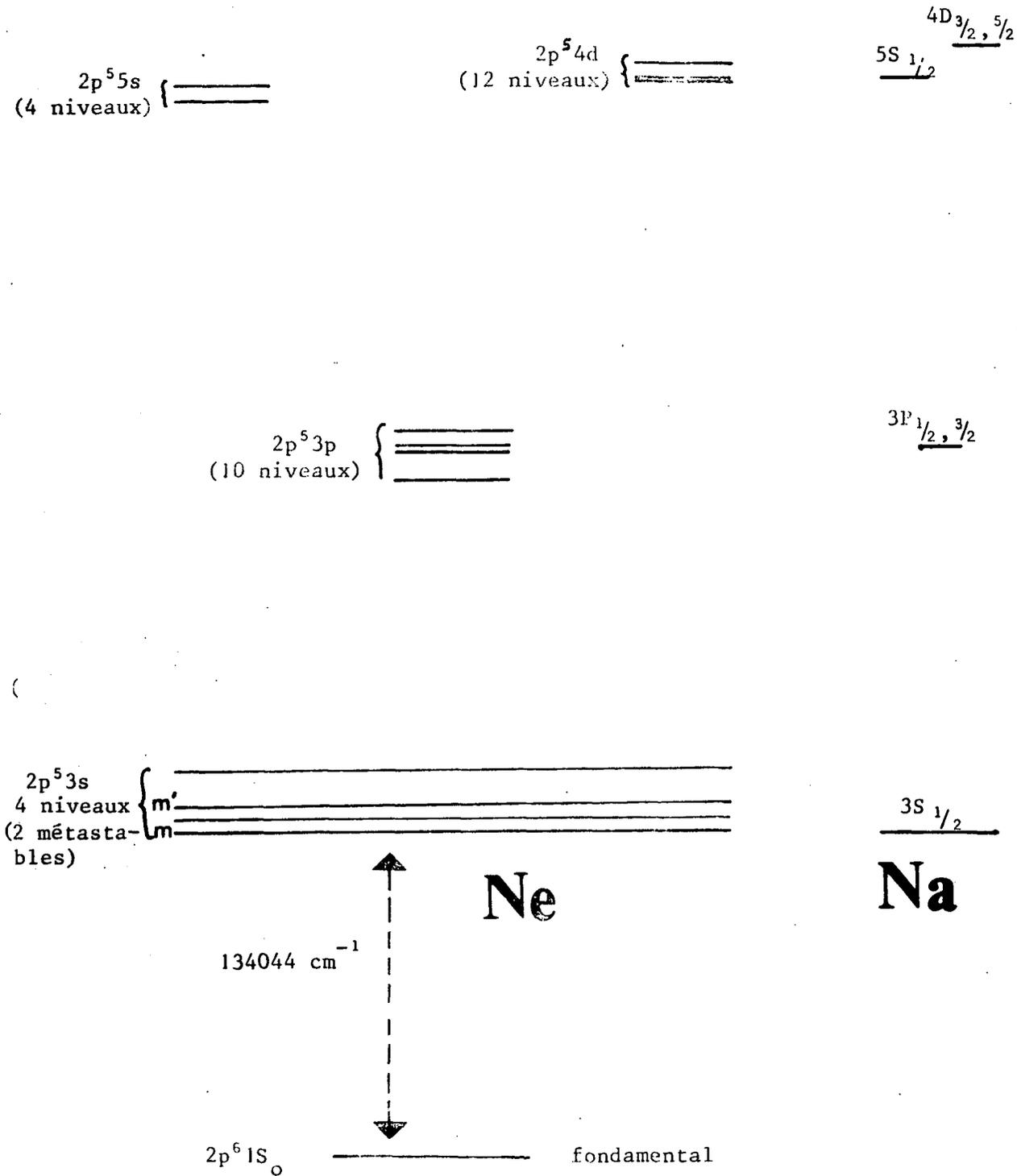


FIGURE V - 1

NIVEAUX D'ENERGIE COMPAREE DU NEON ET DU SODIUM

Nous décrivons maintenant les modifications que nous avons portées au montage expérimental décrit au chapitre précédent pour réaliser cette étude.

## V - I. LES MODIFICATIONS DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Les modifications que nous décrivons ci-dessous sont essentiellement dues à l'ingéniosité et à l'habileté de F. Biraben. Ces transformations ont été suggérées en grande partie par B. Cagnac, et leur réalisation, notamment en ce qui concerne les asservissements, a nécessité l'aide précieuse de B. Gyors.

### a) Puissance fournie par le LASER à colorant

Il est très rapidement apparu que la puissance délivrée par le LASER à colorant était insuffisante si on ne voulait pas être limité à quelques niveaux pour lesquels les forces d'oscillateurs et le défaut d'énergie  $h\Delta\omega_r$  sont particulièrement favorables. Pour obtenir une plus grande puissance du LASER à colorant, nous avons changé de LASER de pompe : nous avons utilisé le LASER Spectra-Physics 171 qui fournit environ 4 watt sur la raie verte à 5145 Å. Afin d'utiliser cette puissance, on a modifié la focalisation de l'optique d'entrée du LASER à colorant, de cette façon on a obtenu environ 150 mwatt aux environs de 5900 Å. Dans cette opération, la largeur en fréquence du LASER a également légèrement augmenté (on est passé de 10 MHz à 15 MHz) mais cet élargissement a été ensuite compensé par les techniques d'asservissement que nous décrivons plus loin.

### b) Asservissement de fréquence

Il est également apparu rapidement que l'utilisation d'une simple tension en dent de scie pour balayer le LASER était insuffisante : parmi les nombreux inconvénients que l'on a rencontrés, on peut détacher les suivants :

- Le balayage en fréquence n'est pas linéaire et les irrégularités du balayage sont imprévisibles.

- A la fin d'un balayage, à cause des variations thermiques et de l'hystérésis des piézoélectriques, le mode du LASER se trouve fréquemment déplacé de plus de 200 MHz par rapport à sa position initiale, ce qui nécessite des ajustements de tension périodiques pour ramener le mode dans la zone que l'on désire balayer.

- On ne peut que difficilement modifier la vitesse de balayage en cours d'enregistrement (tous les essais que nous avons faits se sont soldés par des sauts de mode), or il faut fréquemment balayer plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de MHz, pour mesurer une structure. La largeur d'une résonance étant de l'ordre de 10 MHz, on voit qu'il en résulte une perte de temps importante.

Pour remédier à ces défauts, nous avons été amenés à monter deux boucles d'asservissement. La première boucle fonctionne en intensité et commande l'étalon de la cavité LASER afin d'éviter les sauts de mode. La seconde boucle d'asservissement commande la miroir mobile de la cavité LASER à partir d'un *Fabry-Pérot externe*. Ce Fabry-Pérot est monté sur des cales en Cervit de 3 cm et est balayable en pression. En balayant la pression de ce Fabry-Pérot, on obtient un balayage du LASER très régulier et pratiquement linéaire (la non-linéarité liée à la différence entre l'exponentielle  $p - p_0 = (P - p_0)(1 - e^{-\alpha t})$  et la droite  $p - p_0 = \alpha(P - p_0)t$  est très petite et de toute façon calculable. Dans ces expressions,  $P$  est la pression atmosphérique et  $p_0$  la pression initiale dans le Fabry-Pérot (de l'ordre de quelques torr)). A cause de ses cales en Cervit, ce Fabry-Pérot est très peu sensible aux effets thermiques. Le LASER étant asservi sur le flanc du pic d'Airy de ce Fabry-Pérot, il dérive de moins de 10 MHz en deux heures. Cela a été contrôlé en amenant la pression dans le Fabry-Pérot à une valeur telle que le LASER soit centré sur une fréquence de résonance à deux photons du sodium, et nous avons pu suivre la variation du signal au cours du temps. Cette possibilité de rester centré sur le signal pendant un long moment peut être très

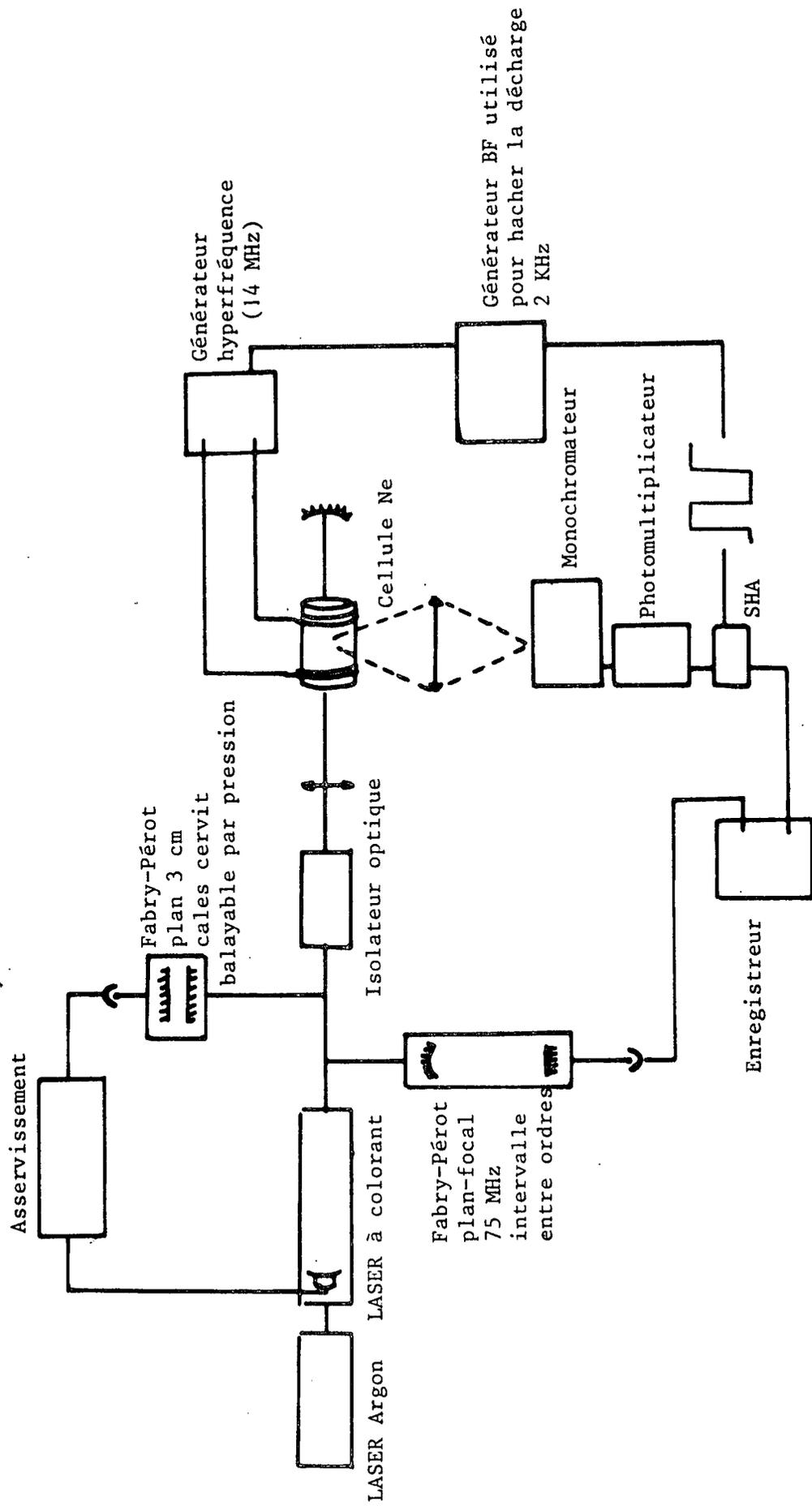


FIGURE V - 2

MONTAGE EXPERIMENTAL

utile pour des expériences de résonance Hanle <sup>8</sup> ou de résonance hertzienne dans l'état excité.

Les asservissements ont également contribué à ramener la largeur du mode du LASER de 15 MHz à 8 MHz.

### c) Etalonnage de l'axe des fréquences

Pour des raisons de commodité, nous avons également utilisé comme Fabry-Pérot de mesure un Fabry-Pérot plan focal de 50 cm de long au lieu du Fabry-Pérot confocal de 25 cm. L'avantage du Fabry-Pérot plan-focal de 50 cm est que la distance entre modes est égale à 75 MHz au lieu de 300 MHz. On peut ainsi faire des mesures plus précises et plus rapides.

En effet, pour mesurer avec précision une structure, il suffit de balayer lentement une zone comprenant une des résonances ainsi que deux pics du Fabry-Pérot, puis de balayer plus rapidement la plage qui sépare deux résonances en comptant le nombre de pics du Fabry-Pérot plan-focal. (Cette technique n'est d'ailleurs utilisable que grâce à la mise au point de la technique d'asservissement et de balayage par pression décrite au paragraphe précédent).

### d) Problèmes liés à la décharge dans le néon

Pour étudier le néon à partir de son état métastable, nous avons été amenés à faire une décharge dans la cellule de néon. Cette décharge H.F. est faite en utilisant un générateur à 14 MHz. Afin de ne pas être gêné par l'émission spontanée des atomes excités dans la décharge, nous observons la transition à deux photons seulement pendant la post décharge. Nous hachons la décharge à une fréquence de 2kHz en utilisant un générateur basse fréquence (cf. Fig. V-2), et nous utilisons un circuit SHA 1A d'Analog Devices qui est commandé de façon à transmettre le courant du photomultiplicateur uniquement dans la post décharge.

Le nombre d'atomes excités à l'état métastable par la décharge varie peu avec la pression de néon <sup>7</sup>. En pratique, nous avons utilisé des cellules de néon dont la pression est comprise entre 0,2 torr et 2 torr. Le seul effet notable que nous avons observé a été l'élargissement des raies d'absorption à deux photons quand la pression augmente. Cet effet est étudié au paragraphe V - 7

#### e) L'évolution du montage expérimental

Le montage expérimental tel qu'il est décrit ci-dessus, et tel qu'il est présenté sur la figure V-2, représente à peu près l'état du montage à la fin de l'été 1975, quand nous avons fait la majeure partie des expériences décrites dans ce chapitre. Cependant, ce montage est loin d'être statique <sup>\*</sup>, il a subi ces derniers mois de nombreuses et fructueuses améliorations.

L'une de celles-ci, due à F. Biraben, a été utilisée dans une expérience décrite dans ce mémoire. Nous la présentons brièvement, l'analyse des possibilités offertes par cette nouvelle technique sera détaillée dans la thèse de F. Biraben <sup>9</sup>. Cette amélioration consiste à placer la cellule de néon dans *une cavité Fabry-Pérot dont la longueur est asservie de façon à être toujours résonnante pour la fréquence du LASER*. On gagne ainsi un facteur important sur le signal parce que l'onde stationnaire que l'on peut réaliser à l'intérieur de cette cavité a une amplitude bien plus grande que celle que l'on obtient en plaçant seulement un miroir pour renvoyer le faisceau sur lui-même.

#### V - 2. LES NIVEAUX DE LA CONFIGURATION 4d DU NEON

Au cours des expériences décrites dans ce mémoire, nous n'avons étudié que les quatre niveaux de la sous-configuration  $2p^5 4d^1$  (nous expliquons la terminologie ci-dessous dans le paragraphe a). L'étude des configurations

---

\* Cela n'est d'ailleurs guère envisageable au voisinage de F. Biraben et de B. Cagnac.

$2p^5 4d$  et  $2p^5 5s$  est également possible, et nous avons déjà observé des transitions à deux photons vers plusieurs niveaux de ces configurations.

### a) Terminologie

Pour les niveaux excités du néon, les différents termes du hamiltonien à l'intérieur d'une configuration  $2p^5 n l$  ( $n \geq 4$ ) se rangent de la façon suivante (voir par exemple Decamps<sup>1</sup>, chapitre II) :

$$\mathcal{H}_{so}(\text{coeur}) \gg \mathcal{H}_{elec}^d(\text{coeur-élec. ext.}) \gg \mathcal{H}_{elec}^e(\text{coeur-élec. ext.}) ; \mathcal{H}_{so}(\text{élec. ext.}) \quad (\text{V-1})$$

Le hamiltonien de couplage spin-orbite du coeur  $2p^5 \mathcal{H}_{so}(\text{coeur})$  est plus grand que le terme direct de l'interaction électrostatique entre le coeur et l'électron externe  $\mathcal{H}_{elec}^d$ , qui est lui-même plus grand que la partie d'échange de cette interaction électrostatique  $\mathcal{H}_{elec}^e$  et que l'interaction spin-orbite de l'électron externe  $\mathcal{H}_{so}(\text{élec. ext.})$ . Pour trouver les états propres du hamiltonien, on applique la méthode des perturbations stationnaires.  $\mathcal{H}_{so}(\text{coeur})$  est invariant dans toute rotation des variables du coeur ; donc les états propres du hamiltonien sont des états propres de  $\vec{j}_1$  où  $\vec{j}_1$  est le moment cinétique du coeur :

$$\vec{j}_1 = \vec{L}_1 + \vec{S}_1 \quad (\text{V-2})$$

$\vec{L}_1$  est le moment cinétique orbital du coeur et  $\vec{S}_1$  est le moment cinétique de spin du coeur.

Les moments cinétiques du coeur  $2p^5$  sont égaux :  $L_1$  à 1,  $S_1$  à 1/2. On en déduit que  $j_1$  peut prendre deux valeurs 1/2 et 3/2. Les niveaux pour lesquels  $j_1$  vaut 1/2 sont notés avec un accent. Les niveaux de la sous-configuration  $2p^5 n l'$  ( $j_1 = 1/2$ ) ont une énergie plus grande que les niveaux de la sous-configuration  $2p^5 n l$  ( $j_1 = 3/2$ ) parce que la structure fine du coeur est inversée (ceci est une conséquence du théorème de Racah (cf. <sup>1</sup>)). On peut interpréter cela en remarquant que intuitivement le coeur se comporte comme un trou de charge positive.

Quand on tient compte de la partie directe de l'interaction électrostatique entre le coeur et l'électron externe, le hamiltonien n'est plus invariant que dans une rotation globale du coeur et des variables orbitales de l'électron externe, dans ces conditions les états propres du hamiltonien sont états

propres de :

$$\vec{K} = \vec{j}_1 + \vec{I} \quad (V-3)$$

où  $\vec{I}$  est le moment cinétique orbital de l'électron externe.

Remarquons que, dans ces conditions, les états propres du hamiltonien ne sont plus en toute rigueur des états propres de  $\vec{j}_1$ , l'interaction électrostatique pouvant coupler des niveaux de  $j_1$  différents. Cependant, tant que la condition (V-1) est respectée,  $j_1$  reste avec une très bonne approximation un bon nombre quantique. Quand l'interaction électrostatique et le couplage spin-orbite du coeur sont du même ordre de grandeur, ce qui est le cas dans la configuration  $2p^53p$ ,  $K$  est un bon nombre quantique alors que  $j_1$  ne l'est plus.

En fait, quand on tient compte du terme d'échange de l'interaction électrostatique et du couplage spin-orbite de l'électron externe, le hamiltonien n'est plus invariant que dans une rotation d'ensemble des variables orbitales et des variables de spin, et seul le moment cinétique total  $\vec{J}$  des électrons est un bon nombre quantique :

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{s} \quad (V-4)$$

où  $\vec{s}$  est le spin de l'électron externe.

Néanmoins, compte-tenu de la condition (V-1),  $j_1$  et  $K$  sont avec une assez bonne approximation des bons nombres quantiques, et nous verrons par la suite que les états propres du hamiltonien diffèrent peu des états  $|(L_1, S_1), (j_1, l), (K, s), J, M_J\rangle$ . Notons que nous avons choisi de coupler les moments cinétiques dans l'ordre  $(L_1, S_1) j_1$ , il en résulte certaines différences de signe dans l'expression des fonctions d'onde par rapport à d'autres auteurs<sup>10</sup>. Nous noterons fréquemment ces états sous la forme  $|nl[K], J, M_J\rangle$  ou  $|nl'[K], J, M_J\rangle$  suivant que  $j_1$  vaut  $3/2$  ou  $1/2$ .

Avant d'achever ce paragraphe, rappelons que ce type de couplage est appelé couplage  $j - l$  ou couplage de Racah.

b) La sous-configuration 4d' du néon

La sous-configuration 4d' du néon contient quatre niveaux notés  $4s'_1$ ,  $4s''_1$ ,  $4s'''_1$  et  $4s''''_1$  par Paschen (dans l'ordre des énergies décroissantes). Ces niveaux diffèrent peu des états purs du couplage de Racah suivants :

$$4s'_1 \sim 4d' [3/2], J = 1$$

$$4s''_1 \sim 4d' [3/2], J = 2$$

$$4s'''_1 \sim 4d' [5/2], J = 3$$

$$4s''''_1 \sim 4d' [3/2], J = 2$$

Les positions de ces niveaux sont représentées sur la Fig. V-3.

A partir du niveau métastable  $3s [3/2], J = 2$ , on peut exciter l'atome dans l'un de ces quatre états en utilisant respectivement une longueur d'onde égale à 5921,5 Å ; 5923,4 Å ; 5923,6 Å ; 5923,8 Å.

Remarquons que l'état métastable de départ est un état pur de Racah de  $j_1 = 3/2$ , alors que les états de la configuration 4d' diffèrent peu d'états purs de Racah avec  $j_1 = 1/2$ . La transition entre ces niveaux de  $j_1$  différents n'est possible que

- d'une part parce que le défaut d'énergie  $\hbar\Delta\omega_r$  par rapport aux niveaux relais est petit par rapport à la "structure fine" de la configuration des niveaux relais  $2p^5 3p$

- d'autre part parce que ces niveaux ne sont pas des états purs de Racah, l'interaction électrostatique étant comparable au couplage spin-orbite du coeur.

On a représenté sur la figure V-4 la position en énergie de l'atome dans l'état métastable + un photon (ce niveau se déplace très légèrement

**4d'**


**2cm<sup>-1</sup>**

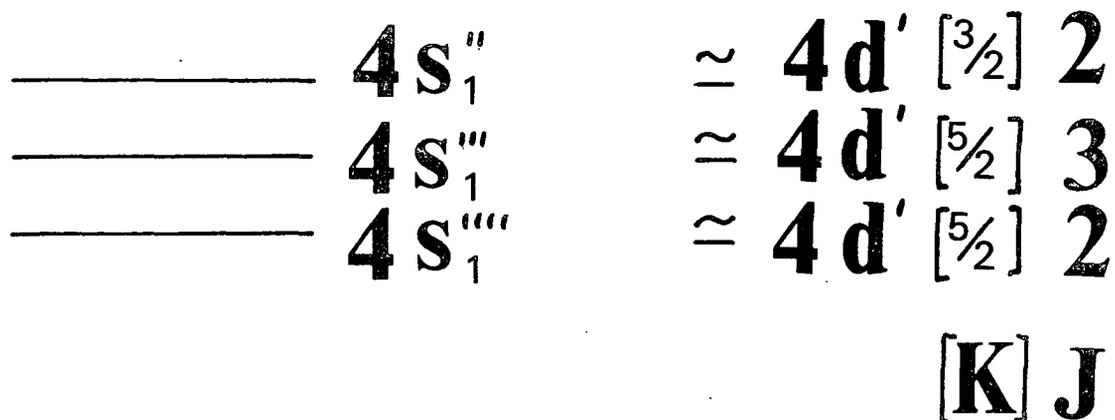


FIGURE V - 3

SCHEMA DES NIVEAUX DE LA SOUS-CONFIGURATION 4d'

# 2p<sup>5</sup>3p

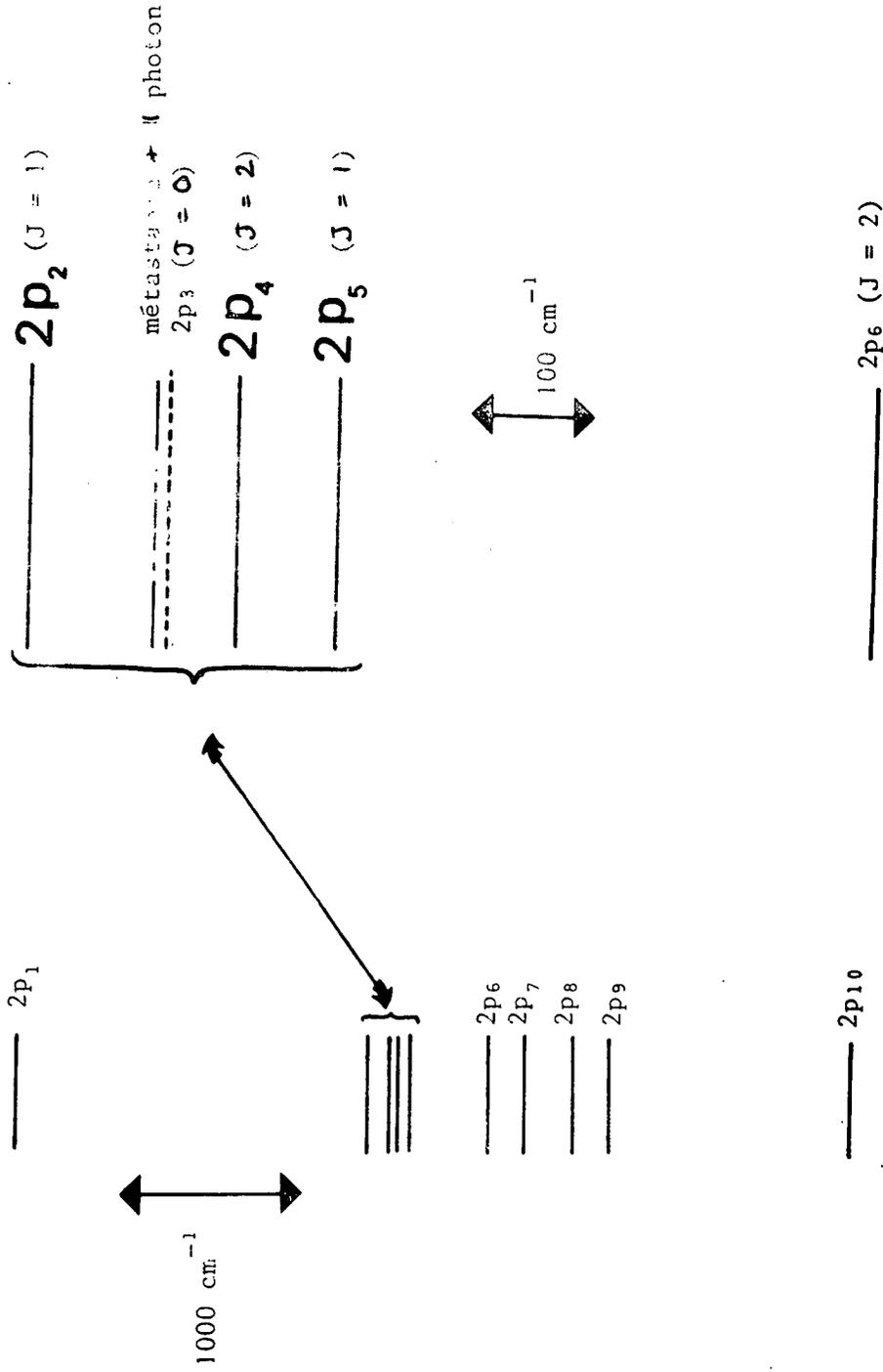


FIGURE V - 4

NIVEAUX DE LA CONFIGURATION  $2p^5 3p$

suivant que l'on excite l'un ou l'autre des niveaux de la configuration  $4d'$ ), on voit que les niveaux relais prédominants sont apparemment les niveaux  $2p_2$  ( $J = 1$ ),  $2p_4$  ( $J = 2$ ),  $2p_5$  ( $J = 1$ ) qui correspondent à la différence d'énergie  $\hbar\Delta\omega_r$  la plus petite. Le niveau  $2p_3$  ( $J = 0$ ) correspond également à une différence d'énergie petite; mais on ne peut pas induire une transition dipolaire électrique entre le niveau métastable ( $J = 2$ ) et ce niveau  $2p_3$  ( $J = 0$ ). Dans le cas du niveau  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ), seul parmi les trois niveaux cités plus haut le niveau  $2p_4$  ( $J = 2$ ) peut servir de niveau relais.

Notons enfin que la détection de la résonance à deux photons s'est faite en sélectionnant à l'aide d'un monochromateur des raies issues des niveaux excités. Pour chacun des niveaux  $4s_1'$ ,  $4s_1''$ ,  $4s_1'''$ ,  $4s_1''''$ , nous avons choisi respectivement les fluorescences suivantes :

$4s_1'$	$\rightarrow$	$2p_2$	à $5961 \text{ \AA}$
$4s_1''$	$\rightarrow$	$2p_2$	à $5965 \text{ \AA}$
$4s_1'''$	$\rightarrow$	$2p_4$	à $5902 \text{ \AA}$
$4s_1''''$	$\rightarrow$	$2p_5$	à $5872 \text{ \AA}$

c) Evaluation du nombre d'atomes excités dans le niveau  $4s_1'''$  ( $J = 3$ )

Nous faisons le calcul du nombre d'atomes excités dans le niveau  $4s_1'''$  par l'excitation à deux photons. Nous comparons ce nombre à celui obtenu dans le cas du sodium ( $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$ ) en utilisant la formule (III-36). Remarquons que, dans les deux cas, l'excitation est purement quadripolaire ( $k = 2$ ) et que, dans des conditions de polarisation identiques,  $\sum_q |a_q^k|^2$  est le même. Nous utilisons des accents pour les données concernant le néon.

$$\frac{\Gamma'_g(\text{néon})}{\Gamma'_g(\text{sodium})} = \left(\frac{P'}{P}\right)^2 \frac{\Gamma'_e f'_{gr'_0} f'_{r'_0e}}{\Gamma'_e f_{gr_0} f_{r_0e}} \frac{E'_{er'_0} E'_{r'_0g}}{E_{er_0} E_{r_0g}} \left(\frac{\Delta E'_{r'_0}}{\Delta E_{r_0}}\right)^2 \frac{2J'_{r'_0} + 1}{2J_{r_0} + 1} \frac{\left(\begin{matrix} J'_e & J'_g & 2 \\ 1 & 1 & J'_{r'_0} \end{matrix}\right)^2}{\left(\begin{matrix} J_e & J_g & 2 \\ 1 & 1 & J_{r_0} \end{matrix}\right)^2} \quad (V-5)$$

En fait, à part le facteur évident  $\left(\frac{P'}{P}\right)^2$ , il y a dans cette formule deux termes importants : le rapport des forces d'oscillateur et le rapport des défauts d'énergie. Les autres facteurs sont du même ordre de grandeur pour le sodium et le néon.

Les données relatives au sodium ont été données au Chapitre I, paragraphe 2. En ce qui concerne le néon, en prenant pour niveau  $r'_0$  le niveau  $2p_4$  ( $J'_{r'_0} = 2$ ), on a <sup>11, 12</sup> :

$$E'_{er'_0} = 16937,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$E'_{r'_0g} = 16816,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E'_{r'_0} = 60,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$f'_{gr'_0} = 0,06$$

La force d'oscillateur  $f'_{r'_0e}$  n'est pas connue, nous l'avons évaluée en utilisant les fonctions d'onde calculées par Liberman pour le néon <sup>10</sup>, et en utilisant une intégrale radiale égale à celle du sodium :

$$f'_{r'_0e} \sim 0,03$$

On en déduit :

$$\frac{\Gamma'_g(\text{néon})}{\Gamma'_g(\text{sodium})} \sim \left(\frac{P'}{P}\right)^2 \frac{\Gamma'_e}{\Gamma'_e} \sim 0,5$$

Dans le cas du néon, la largeur de la raie d'absorption dépend beaucoup de la pression de néon dans la cellule (on ne rencontre pas un tel effet dans le sodium parce que la pression est inférieure à  $10^{-4}$  torr dans nos expériences).

Pour une pression de néon de 0,5 torr, la largeur de la raie d'absorption vaut environ 15 MHz <sup>\*</sup> (largeur du LASER non comprise). Nous avons vu en fait au Chapitre IV que les largeurs à considérer dans ces formules pour atteindre les quantités mesurées sont les largeurs expérimentales tenant compte du jitter du LASER. Dans ces conditions, il vient :

$$\frac{\Gamma'_g \text{ (néon 0,5 torr)}}{\Gamma_e \text{ (sodium)}} \sim 0,25 \left(\frac{P'}{P}\right)^2$$

On voit donc que, à puissance égale, la probabilité d'absorber deux photons est très légèrement plus faible dans le cas du néon que dans le cas du sodium : *le défaut d'énergie  $h\Delta\omega_{r_0}$  est environ cinq fois plus petit dans le cas du néon, ce qui contribue à augmenter la probabilité d'absorption par un facteur 25, mais cet effet est compensé par le fait que les forces d'oscillateurs sont bien plus petites.*

Si les probabilités d'absorption sont voisines, le nombre d'atomes produits dans l'état métastable par la décharge (environ  $10^{10}$  atomes métastables par  $\text{cm}^3$ ) est plus petit que le nombre d'atomes de sodium dans une cellule à une température raisonnable (voir Chapitre IV, Fig. IV-2). (Il faut également noter que le nombre de voies de desexcitation possibles est plus grand pour le néon que pour le sodium, si bien que l'on perd un facteur non négligeable à la détection).

Pour compenser en partie ces deux facteurs, nous avons été amenés, comme nous l'avons dit précédemment, à multiplier la puissance du LASER par un facteur de l'ordre de 4.

Par rapport à une cellule de sodium à  $140^\circ\text{C}$ , le nombre d'atomes de néon portés dans l'état excité par la transition à deux photons est alors trois fois plus petit que le nombre d'atomes de sodium excités sur la transition  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  dans l'exemple du Chapitre IV. A priori, ce nombre est

---

<sup>\*</sup> voir Chapitre V, paragraphe V-7.

largement suffisant pour avoir un signal facilement détectable <sup>\*</sup>.

d) Cas des autres niveaux de la sous-configuration 4d'

Le calcul de la probabilité d'excitation pour les autres niveaux de la sous-configuration 4d' est plus complexe parce que plusieurs niveaux relais ont des influences comparables sur la probabilité de transition : il faut alors tenir compte des effets d'interférence entre les divers chemins. La probabilité d'excitation comparée sur ces niveaux et sur le niveau  $4s_1''$  ( $J = 3$ ) est calculée au paragraphe V - 6. On montre que la probabilité d'excitation est plus petite d'un facteur variant entre trois et dix pour ces autres niveaux.

V - 3. MESURE DE LA "STRUCTURE FINE" DE LA SOUS-CONFIGURATION 4d'

On reproduit sur la Fig. V-5 le signal observé sur la transition aboutissant au niveau  $4s_1''$  ( $J = 3$ ). La pression de néon dans la cellule d'expérience est 0,6 torr. L'échantillon de néon utilisé étant du néon naturel, il contient essentiellement les isotopes 20 et 22. Pour chaque transition à deux photons, il y a deux composantes correspondant à ces deux isotopes. L'intensité de chaque composante est proportionnelle à l'abondance naturelle des isotopes. (L'étude de la distance en fréquence entre les raies correspondant à chaque isotope est détaillée au paragraphe V-4).

Les résonances correspondant aux deux niveaux de  $J = 2$  ( $4s_1''$  et  $4s_1'''$ ) sont également observées avec un excellent rapport signal/bruit, tant pour l'isotope 20 que pour l'isotope 22, dans une cellule de néon naturel.

\* Le développement de ces calculs suppose que la probabilité de transition calculée à partir du seul niveau  $2p_4$  donne un résultat proche de la réalité. On peut s'assurer que la contribution des niveaux relais à une autre configuration ( $2p^5np$ ) ( $n \neq 3$ ) est négligeable. Quant aux niveaux  $2p_3$ ,  $2p_8$  et  $2p_6$ , un calcul direct montre que leur contribution à la probabilité de transition est inférieure à 5%. De toute façon, il est facile de tenir compte de ces trois derniers niveaux dans un calcul direct (cf. paragraphe V-6).

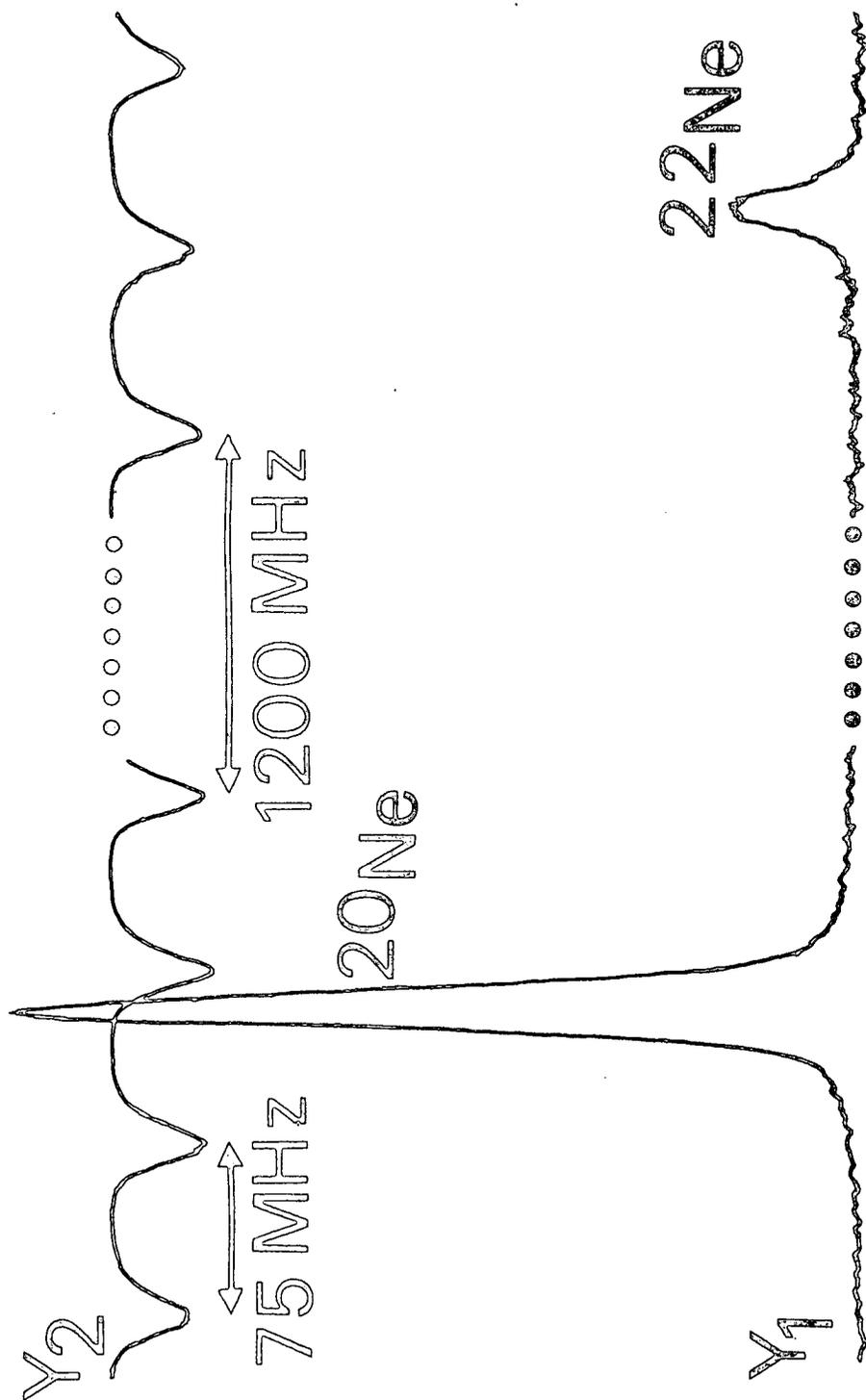


FIGURE V - 5

TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX  $1s_5$  ( $J = 2$ ) et  $4s''_1$  ( $J = 3$ ) DU NEON

Par contre, le signal observé sur la transition aboutissant au niveau  $4s_1^1$  ( $J = 1$ ) est bien plus petit. On a reproduit sur la Fig. V-6 le signal correspondant à l'isotope 20 observé sur cette transition.

Les probabilités d'excitation étant comparables sur ces divers niveaux (cf. paragraphe V-6), la différence entre le niveau  $4s_1^1$  ( $J = 1$ ) et les autres est liée à la détection ; le niveau  $4s_1^1$  est en effet le seul de la sous-configuration  $4d'$  à être couplé au niveau fondamental  $2p^{61}S_0$  par l'hamiltonien dipolaire électrique. Il peut donc se désexciter vers le niveau fondamental  $2p^{61}S_0$  en émettant un photon dont la longueur d'onde tombe dans l'ultraviolet très lointain et qui est impossible à détecter à travers les fenêtres de la cellule. Nous ne connaissons pas le rapport de branchement pour cette désexcitation U.V., mais, compte tenu du signal observé sur l'une des raies visibles les plus intenses (Fig. V-6), il est probable que le rapport de branchement est favorable à la désexcitation par émission d'un photon U.V.

Les mesures de structure fine que nous présentons ci-dessous correspondent à la distance entre les résonances d'absorption à deux photons pour l'isotope 20 du néon et pour une pression de néon naturel égale à 0,6 torr.

Ces deux précisions sont absolument essentielles : ainsi que nous le montrons au paragraphe V-4, les résultats sont différents pour l'isotope 22. Par ailleurs, la structure fine correspond en toute rigueur à l'extrapolation de ces mesures quand on fait tendre la pression vers 0. Il se pourrait en effet que, par suite des collisions, le déplacement de la résonance avec la pression soit différent pour chacun des quatre niveaux de la sous-configuration  $4d'$ . En fait, il ressort de mesures préliminaires (cf. paragraphe V-7) que le déplacement de la résonance avec la pression est peu différent pour les niveaux  $4s_1^2$  ( $J = 2$ ),  $4s_1^3$  ( $J = 3$ ) et  $4s_1^4$  ( $J = 2$ ). Pour le niveau  $4s_1^1$  ( $J = 1$ ), une étude systématique n'a pas pu être faite faute d'un signal suffisant. Cependant, la marge d'erreur est suffisamment grande pour qu'un éventuel effet de déplacement ne perturbe pas la validité des résultats.

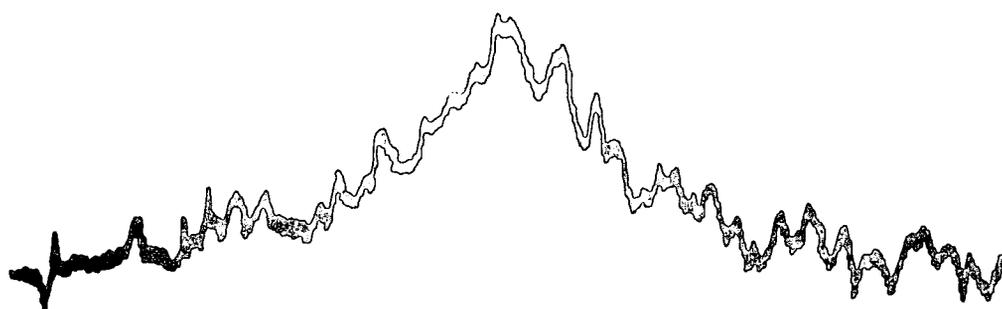
$^{20}\text{Ne}$ 

FIGURE V - 6

TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX  $1s_5$  ( $J = 2$ ) et  $4s'_1$  ( $J = 1$ )  
DU NEON

On trouve ainsi la distance entre les niveaux qui est donnée en mK (rappelons que  $1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \approx 30 \text{ MHz}$ )

$$E(4s_1'') - E(4s_1''') = 924,3 \pm 0,2 \text{ mK}$$

$$E(4s_1'') - E(4s_1''') = 1050,9 \pm 0,2 \text{ mK}$$

$$E(4s_1') - E(4s_1''') = 11861 \pm 1 \text{ mK}$$

(La position des niveaux est repérée par rapport au niveau  $4s_1''$ ,  $J = 3$ ).

Du point de vue expérimental, la distance entre les résonances d'absorption à deux photons pour ces divers niveaux est obtenue en comptant le nombre d'ordres du Fabry-Pérot plan focal de 50 cm (ainsi que l'excédent fractionnaire) qui séparent deux résonances. En fait, ce travail est grandement simplifié en utilisant comme intermédiaire le Fabry-Pérot plan de 3 cm ; il suffit en effet de compter d'abord les pics du Fabry-Pérot de 3 cm, puis de compléter à l'aide du Fabry-Pérot plan-focal pour les régions entourant la résonance comprises entre deux pics du Fabry-Pérot de 3 cm.

#### V - 4. ETUDE DES DEPLACEMENTS ISOTOPIQUES

Ainsi qu'on peut le constater sur la figure V-5, les transitions à deux photons sont une méthode de choix pour mesurer des déplacements isotopiques dont la grandeur est plus petite ou du même ordre que la largeur Doppler. On sépare en effet très aisément les composantes correspondant à des isotopes différents si leur distance est légèrement supérieure à la largeur naturelle des niveaux. (Même si cette distance est plus petite que la largeur naturelle, on peut encore mesurer l'écart isotopique en utilisant des cellules contenant un seul isotope). Il est facile d'imaginer le gain en précision sur les mesures d'écarts isotopiques par rapport aux méthodes optiques classiques.

Dans ce paragraphe, nous comparons d'abord l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  pour tous les niveaux de la sous-configuration  $4d'$ , puis nous montrons que les différences entre ces écarts isotopiques peuvent être interprétées en étudiant le déplacement isotopique spécifique des niveaux de la sous-configuration  $4d'$ .

Dans une seconde partie du paragraphe, nous donnons les résultats des mesures sur l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne}$  comparé à  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  sur la transition aboutissant au niveau  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ). Nous montrons que la précision des mesures ne permet pas actuellement de conclure à la mise en évidence d'un déplacement isotopique de volume dans le cas du néon.

a) Etude de l'écart isotopique  $^{22}\text{Ne} - ^{20}\text{Ne}$  pour les quatre niveaux de la sous-configuration  $4d'$

α) Mesure des écarts isotopiques

Pour les niveaux  $4s_1''$  ( $J = 2$ ),  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) et  $4s_1''''$  ( $J = 2$ ), la mesure de l'écart isotopique entre les raies d'absorption à deux photons correspondant à l'isotope 20 et à l'isotope 22 ne présente aucune difficulté. Le rapport signal/bruit est bon pour l'un et l'autre isotope (cf. Fig. V-5) et la mesure de la distance entre les résonances peut être faite avec une grande précision en utilisant l'étalonnage de l'axe des fréquences donné par le Fabry-Pérot plan-focal de 50 cm.

En ce qui concerne le niveau  $4s_1'$ , compte tenu du rapport signal/bruit (cf. Fig. V-6), il est pratiquement impossible d'observer dans une cellule de Ne naturel la raie correspondant à l'isotope 22 (moins abondant, cf. Fig. V-5) si l'on ne modifie pas le montage expérimental.

On peut envisager plusieurs solutions : on peut par exemple avoir une autre cellule remplie avec l'isotope 22 pur et changer de cellule au cours du balayage. Cette solution nécessite le remplissage des cellules avec des pressions très voisines pour éviter que le déplacement des raies dû aux collisions soit différent d'une cellule à l'autre. On peut également remplir une

cellule avec des pressions partielles à peu près égales pour les isotopes 20 et 22, mais on perd alors un facteur 2 sur le signal représenté sur la Fig. V-6, et le centrage des résonances devient hasardeux.

Finalement, la mesure de l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  sur la transition aboutissant au niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) n'a pu être réellement possible avec une précision comparable à celles des autres niveaux qu'avec la mise au point par F. Biraben du système décrit au paragraphe V-2-e). En plaçant la cellule de néon dans une cavité Fabry-Pérot accordée sur la fréquence du LASER, on gagne un facteur supérieur à 10 sur le rapport signal/bruit, et on peut observer la résonance correspondant à l'isotope 22 dans une cellule de néon naturel.

Le Tableau V-1 rassemble les résultats obtenus sur les quatre transitions à deux photons considérées. Les écarts de fréquence entre les raies sont repérés par rapport aux niveaux d'énergie, c'est à dire qu'ils sont doubles des écarts mesurés sur la fréquence du LASER.

	$\Delta\nu = \nu(^{22}\text{Ne}) - \nu(^{20}\text{Ne})$ en MHz
$\Delta\nu[1s_5 \rightarrow 4s_1' (J = 1)]$	2764,6 $\pm$ 3,0
$\Delta\nu[1s_5 \rightarrow 4s_1'' (J = 2)]$	2779,2 $\pm$ 4,0
$\Delta\nu[1s_5 \rightarrow 4s_1''' (J = 3)]$	2780,2 $\pm$ 1,6
$\Delta\nu[1s_5 \rightarrow 4s_1'''' (J = 2)]$	2781,8 $\pm$ 2,0

Tableau V-1

On constate que ces valeurs sont sensiblement les mêmes pour les transitions aboutissant aux niveaux  $4s_1''$ ,  $4s_1'''$  et  $4s_1''''$  mais que la valeur est par contre sensiblement différente pour la transition aboutissant au niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ).

Soit  $[\Delta^2\nu_{4s_1^{(i)}}]$  la différence entre les écarts isotopiques pour les transitions aboutissant respectivement aux niveaux  $4s_1^{(i)}$  et  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) :

$$\Delta^2\nu[4s_1^{(i)}] = \Delta\nu[1s_5 \rightarrow 4s_1^{(i)}] - \Delta\nu[1s_5 \rightarrow 4s_1'''] \quad (V-6)$$

Les valeurs de  $\Delta^2\nu$  sont déduites du Tableau (V-1) :

	$\Delta^2\nu$ en MHz
$\Delta^2\nu[4s_1', (J = 1)]$	$- 15,6 \pm 4,6$
$\Delta^2\nu[4s_1'', (J = 2)]$	$- 1,0 \pm 5,6$
$\Delta^2\nu[4s_1''', (J = 2)]$	$+ 1,6 \pm 3,6$

Tableau (V-2)

Ce sont ces différences que nous cherchons à interpréter.

$\beta$ ) Rappel sur l'origine du déplacement isotopique de masse

Il est bien connu (cf. <sup>13</sup>) que, pour les éléments légers du type néon, l'effet prédominant dans l'écart isotopique est lié à la masse finie du noyau. Pour interpréter les résultats décrits ci-dessus, nous faisons quelques rappels sur le déplacement isotopique de masse. Une étude complète de ces problèmes a été faite par J. Bauche <sup>13</sup>.

Le hamiltonien d'un atome, en se limitant à l'énergie cinétique des électrons et du noyau et à l'énergie électrostatique d'interaction, s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{p^2}{2M} - \sum_i \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{V-7})$$

$\vec{R}$ ,  $\vec{P}$ ,  $M$  et  $Zq$  sont la position, l'impulsion, la masse et la charge du noyau. Les quantités  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{p}_i$  et  $m$  sont relatives aux électrons. Posons  $\vec{\rho}_i = \vec{r}_i - \vec{R}$  et soit  $\vec{\pi}_i$  l'impulsion généralisée associée à  $\vec{\rho}_i$ . Dans le référentiel du centre de masse, le hamiltonien  $\mathcal{H}$  a pour expression (voir Landau - Lifchitz <sup>14</sup> p. 182) :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\pi_i^2}{2m} + \frac{(\sum_i \vec{\pi}_i)^2}{2M} - \sum_i \frac{Ze^2}{\rho_i} + \sum_{i>j} \frac{Ze^2}{|\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|} \quad (\text{V-8})$$

Soit  $\mathcal{H}_0$  le hamiltonien des atomes dans le cas où le noyau a une masse infinie :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left[ \frac{\pi_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{\rho_i} \right] + \sum_{i>j} \frac{Ze^2}{|\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|} \quad (\text{V-9})$$

On va traiter  $V = \frac{(\sum_i \vec{\pi}_i)^2}{2M}$  comme une perturbation par rapport à  $\mathcal{H}_0$ . Cela est à priori légitime puisque  $V$  est environ  $\frac{m}{M}$  fois plus petit que l'énergie des électrons. Remarquons que,  $V$  étant un opérateur scalaire, tous les sous-niveaux Zeeman d'un niveau  $\tau J$  sont déplacés de la même façon. Ce déplacement du niveau par rapport à sa position pour un noyau infiniment lourd est appelé déplacement isotopique.

On va décomposer  $V$  en deux parties :

$$V = V_N + V_S$$

$$V_N = \sum_i \frac{\pi_i^2}{2M} \quad (\text{V-10})$$

$$V_S = \sum_{i>j} \frac{\vec{\pi}_i \cdot \vec{\pi}_j}{M} \quad (\text{V-11})$$

La partie du déplacement isotopique due à  $V_N$  est appelée *déplacement isotopique normal* ou *déplacement de Bohr*. Ce déplacement est toujours positif.

La partie du déplacement isotopique due à  $V_S$  est appelée *déplacement isotopique spécifique*. Ce déplacement peut être soit positif soit négatif (le dé-

placement total est lui toujours positif puisque  $V$  se présente comme le carré d'un opérateur).

On peut noter que  $V_S$  est un opérateur à deux particules, les propriétés de cet opérateur sont donc à priori sensibles aux corrélations entre électrons. C'est un renseignement intéressant que peuvent apporter les études sur le déplacement isotopique spécifique.

Le déplacement de Bohr dans un état  $|\tau J m_J\rangle$  est égal à :

$$\begin{aligned}\bar{V}_N(\tau J) &= \langle \tau J m_J | V_N | \tau J m_J \rangle \\ \bar{V}_N(\tau J) &= \frac{m}{M} \langle \tau J m_J | \sum_i \frac{\pi_i^2}{2m} | \tau J m_J \rangle\end{aligned}\quad (V-12)$$

Mais  $\sum_i \frac{\pi_i^2}{2m}$  est l'énergie cinétique des électrons. Dans le hamiltonien  $\mathcal{H}_0$ , l'énergie électrostatique est une fonction homogène de degré  $s = -1$  des variables  $\vec{p}_i$ . En employant le théorème du viriel (voir par exemple C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë<sup>15</sup>), on obtient :

$$\langle \tau J m_J | \sum_i \frac{\pi_i^2}{2m} | \tau J m_J \rangle = E_{\tau J} \frac{s}{s+2}$$

où  $E_{\tau J}$  est l'énergie du niveau  $\tau J$ . On en déduit :

$$\bar{V}_N(\tau J) = -\frac{m}{M} E_{\tau J}\quad (V-13)$$

On retrouve ainsi le résultat bien connu de Bohr.

La valeur moyenne de  $V_S$  dans un état  $|\tau J m_J\rangle$  est plus difficile à évaluer. En fait nous aurons essentiellement besoin dans la suite non pas de la valeur du déplacement isotopique spécifique dans un niveau, mais de la valeur de la différence entre les déplacements isotopiques spécifiques de deux niveaux donnés. Nous donnons d'abord le résultat général, puis nous justifions les résultats obtenus dans le cas d'un atome à deux électrons.

On montre dans le schéma configurationnel que, si une configuration est bien isolée et si le couplage de Russel-Saunders est une bonne approximation, on a le résultat suivant :  $\bar{V}_S(\tau J)$  (valeur moyenne de  $V_S$  dans l'état  $\tau J_m$ ) ne change d'un terme de Russel-Saunders  $T_1$  à un autre  $T_2$  que si il apparaît au moins une intégrale de Slater  $G^1$  dans l'expression formelle de la différence d'énergie entre  $T_1$  et  $T_2$  <sup>16</sup>. Supposons que le coefficient de l'intégrale  $G^1(nl, n'l-1)$  dans la différence d'énergie entre  $T_1$  et  $T_2$  soit  $u$ , alors la différence entre les déplacements isotopiques spécifiques des termes  $T_1$  et  $T_2$  est égale à :

$$\bar{V}_S(T_1) - \bar{V}_S(T_2) = u \frac{2m}{M} \text{Ry} \cdot J^2(nl, n'l-1) \quad (\text{V-14})$$

$m$  et  $M$  sont respectivement les masses de l'électron et du noyau,  $\text{Ry}$  représente 1 Rydberg et  $J(nl, n'l-1)$  est égal à <sup>17</sup> :

$$J(nl, n'l-1) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{n,l}(r) \left[ \frac{d}{dr} - \frac{l-1}{r} \right] R_{n',l-1}(r) \cdot r^2 \, dr \quad (\text{V-15})$$

L'unité de longueur est le rayon de Bohr et les fonctions d'onde radiales sont normalisées par la condition :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 \cdot r^2 \, dr = 1 \quad (\text{V-16})$$

Dans le cas où le couplage LS n'est plus une assez bonne approximation, on utilise les fonctions d'onde du couplage intermédiaire <sup>13, 16</sup>.

Nous démontrons maintenant ces résultats dans le cas d'un atome à deux électrons. Cet exemple permet en effet de comprendre simplement l'origine des divers résultats présentés ci-dessus :

#### - Cas d'un atome à deux électrons

Nous supposons d'abord que les états propres du hamiltonien de cet atome sont des états  $|nl, n'l', L, S, J_m\rangle$  obtenus en couplage LS pur. Nous tenons compte du principe de Pauli en écrivant ce vecteur :

$$|n1, n'1'; L, S, Jm_J\rangle = c(1 - P_{12}) |1; n1; 2; n'1', L, S, Jm_J\rangle \quad (V-17)$$

$P_{12}$  est l'opérateur permutation des deux électrons et  $c$  est une constante de normalisation qui vaut  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  si  $n1 \neq n'1'$  et  $\frac{1}{2}$  si  $n1 = n'1'$ .

Découplons  $L$  et  $S$  pour la suite des calculs :

$$|n1, n'1'; L, S, Jm_J\rangle = \sum_{m_L, m_S} \langle Jm_J | LSm_L m_S \rangle c(1 - P_{12}) |1; n1; 2; n'1', L, m_L, Sm_S\rangle \quad (V-18)$$

L'opérateur permutation des électrons  $P_{12}$  est égal aux produits des opérateurs permutation des variables orbitales et permutation des variables de spin.

$$P_{12} = P_{12}^O P_{12}^S \quad (V-19)$$

or il est facile de montrer que, pour deux électrons :

$$P_{12}^S |S, m_S\rangle = (-1)^{S+1} |S, m_S\rangle \quad (V-20)$$

d'où

$$|n1, n'1'; LS, Jm_J\rangle = \sum_{m_L, m_S} \langle Jm_J | LSm_L m_S \rangle c \{ (1 - (-1)^{S+1} P_{12}^O) |1; n1; 2; n'1', L, m_L\rangle \} |Sm_S\rangle \quad (V-21)$$

Nous calculons la valeur moyenne dans cet état du produit scalaire de deux opérateurs vectoriels  $\vec{C}_1$  et  $\vec{C}_2$  impairs relatifs à chacun des électrons et n'agissant que sur les variables orbitales. Dans le cas qui nous intéresse,  $\vec{C}_1$  est égal à  $\vec{P}_1$  et  $\vec{C}_2$  à  $\vec{P}_2$ , mais le raisonnement est également valable si l'on choisit les opérateurs positions au lieu des opérateurs impulsions.

$$\begin{aligned} \langle n1; n'1'; LS, Jm_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n1; n'1'; LS, Jm_J \rangle &= \sum_{m_L, m_S} |c|^2 \langle Jm_J | LSm_L m_S \rangle \langle LSm'_L m'_S | Jm_J \rangle \times \\ &\times \langle Sm'_S | Sm_S \rangle \langle 1; n1; 2; n'1'; Lm'_L | (1 - (-1)^{S+1} P_{12}^O) \vec{C}_1 \vec{C}_2 (1 - (-1)^{S+1} P_{12}^O) | 1; n1, 2, n'1'; L, m_L \rangle \end{aligned} \quad (V-22)$$

Remarquons d'abord que, outre  $m_S = m'_S$ , on a nécessairement  $m_L = m'_L$ , l'opérateur  $\vec{C}_1 \vec{C}_2$  étant scalaire. Cette même propriété entraîne d'ailleurs que l'élément de matrice de  $\vec{C}_1 \vec{C}_2$  ne dépend pas de  $m_L$ , ce qui permet de resommer les Clebsch-Gordan. En remarquant en plus que  $(1 - (-1)^{S+1} P_{12}^O)$  commute avec  $\vec{C}_1 \vec{C}_2$ , on trouve :

$$\begin{aligned} \langle n1; n'1'; LSJm_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n1; n'1'; LSJm_J \rangle &= 2|c|^2 \langle 1; n1, 2; n'1'; L, m_L | \vec{C}_1 \vec{C}_2 \quad \times \\ &\times (1 - (-1)^{S+1} P_{12}^O) | 1; n1, 2n'1'; Lm_L \rangle \end{aligned} \quad (V-23)$$

soit :

$$\begin{aligned} \langle n1; n'1'; LSJm_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n1; n'1'; LSJm_J \rangle &= 2|c|^2 [ \langle 1, n1, 2; n'1', Lm_L | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | 1; n1, 2; n'1', Lm_L \rangle \\ &+ (-1)^S \langle 1; n1, 2; n'1'; Lm_L | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | 2; n1, 1; n'1', Lm_L \rangle ] \end{aligned} \quad (V-24)$$

Le premier terme du crochet est nul parce que  $\vec{C}$  est un opérateur impair qui ne peut pas coupler deux niveaux identiques. On peut, pour la même raison, remplacer  $c$  par  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ , en effet si  $n1$  est égal à  $n'1'$  le second terme du crochet est également nul à cause de la parité.

$$\begin{aligned} \langle n1; n'1'; LSJm_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n1; n'1'; LSJm_J \rangle &= (-1)^S (-1)^{L+1+1'} \langle 1; n1, 2; n'1', Lm_L | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | \\ &1; n'1'; 2n1, Lm_L \rangle \end{aligned} \quad (V-25)$$

On peut transformer cette égalité en utilisant la relation bien connue suivante <sup>18</sup> :

$$\begin{aligned} \langle n_1 1_1; 2n_2 1_2, Lm_L | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n_1' 1_1'; 2n_2' 1_2', Lm_L \rangle &= (-1)^{L+1_2+1_1'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1' \\ 1 & 1 & 1' \\ 1_2' & L & 1_2 \end{pmatrix} \\ \langle n_1 1_1 | | \vec{C} | | n_1' 1_1' \rangle \langle n_2 1_2 | | \vec{C} | | n_2' 1_2' \rangle & \end{aligned} \quad (V-26)$$

On en déduit, en remarquant que  $\langle n'l || \vec{C} || n'l' \rangle^* = (-1)^{l-l'} \langle n'l' || \vec{C} || n'l \rangle$  :

$$\langle n'l; n'l'; LSJm_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n'l; n'l'; LSJm_J \rangle = (-1)^S |\langle n'l || \vec{C} || n'l' \rangle|^2 \begin{pmatrix} 1 & 1' & 1 \\ & & \\ 1 & 1' & L \end{pmatrix} \quad (V-27)$$

Comme on pouvait le prévoir à partir de la symétrie de l'opérateur  $\vec{C}_1 \vec{C}_2$ , le déplacement isotopique dans un niveau de couplage LS pur ne dépend pas de  $J$  et il est non nul seulement si  $l - l' = \pm 1$ . On constate par ailleurs que la partie angulaire de (V-27) ne dépend pas de l'opérateur  $\vec{C}$  choisi, ce qui est tout à fait logique. Cette dépendance angulaire qui varie comme  $(-1)^S \begin{pmatrix} 1 & 1' & 1 \\ & & \\ 1 & 1' & L \end{pmatrix}$  est la même si on prend l'opérateur  $\vec{C}$  égal à  $\vec{P}$  ou  $\vec{r}$ .

Or, l'élément de matrice de  $\vec{r}_1 \vec{r}_2$  apparait dans le calcul de l'énergie électrostatique. En effet, on peut développer  $\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$  :

$$\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2^3} \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + \dots \quad (V-28)$$

Le second terme du développement contribue uniquement aux intégrales de Slater d'ordre 1. Le coefficient de l'intégrale de Slater  $G^1$  qui intervient dans l'expression de l'énergie électrostatique du terme  $(n'l, n'l', L, S)$  est égal à

$$(-1)^S \begin{pmatrix} 1 & 1' & 1 \\ & & \\ 1 & 1' & L \end{pmatrix}.$$

On montre ainsi, dans le cas d'un atome à deux électrons, la relation qu'il y a entre l'intégrale de Slater  $G^1$  et le déplacement isotopique spécifique. Compte-tenu de la symétrie des opérateurs, on conçoit qu'il est possible de généraliser cette relation de proportionnalité à des atomes de plus de deux électrons, mais dans ce cas la partie angulaire n'a plus la forme simple en  $(-1)^S \begin{pmatrix} 1 & 1' & 1 \\ & & \\ 1 & 1' & L \end{pmatrix}$ . Cependant, on trouve dans de nombreux ouvrages l'expression de l'énergie électrostatique d'un niveau en fonction des intégrales de Slater<sup>19, 20</sup>. Cela facilite alors l'étude du déplacement isotopique spécifique puisque le coefficient  $u$  de la formule (V-14) est alors calculé\*.

\* Dans cette formule (V-14), on a exprimé l'élément de matrice réduit de  $\vec{P}$  en fonction de l'intégrale  $J(n'l, n'l-1)$ .

Revenons au cas de l'atome à deux électrons, et montrons que les résultats précédents se généralisent sans difficulté au cas où l'état propre de l'atome n'est pas un état pur du couplage LS<sup>13, 16</sup>. Supposons que l'on soit dans un état de couplage intermédiaire à l'intérieur de la configuration  $n l n' l-1$  (on pourrait également envisager un mélange de configurations, voir<sup>13</sup>, mais cela ne nous sera pas utile dans la suite) :

$$|\tau J m_J\rangle = \sum_{L,S} \tau_{LS} |n l; n' l-1; L S; J m_J\rangle \quad (V-29)$$

On calcule la valeur moyenne de l'opérateur  $\vec{C}_1 \vec{C}_2$  dans l'état  $|J m_J\rangle$

$$\langle \tau J m_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | \tau J m_J \rangle = \sum_{L',S'} \tau_{LS} \tau_{L',S'}^* \langle n l; n' l-1; L' S', J m_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n l; n' l-1; L S, J m_J \rangle \quad (V-30)$$

Mais  $\vec{C}_1 \vec{C}_2$  est un opérateur qui ne dépend que des variables orbitales ; on a donc  $S = S'$  ; il est en outre scalaire, on a donc  $L = L'$

$$\langle \tau J m_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | J m_J \rangle = \sum_{L,S} |\tau_{LS}|^2 \langle n l; n' l-1; L S, J m_J | \vec{C}_1 \vec{C}_2 | n l, n' l-1; L S, J m_J \rangle \quad (V-31)$$

Donc, pour connaître le déplacement spécifique en couplage intermédiaire, il faut en outre connaître les carrés des projections du vecteur d'état sur les états du couplage LS. Remarquons d'ailleurs que, quand on calcule l'énergie des niveaux, on résout généralement par la même occasion le problème des états propres du système. Les facteurs  $|\tau_{LS}|^2$  sont en particulier connus quand on fait l'étude paramétrique des niveaux d'énergie<sup>13</sup>.

On conçoit aisément que le résultat (V-31) se généralise à des atomes à plus de deux électrons.

#### γ) Interprétation des résultats expérimentaux

Etudions d'abord l'influence du déplacement isotopique normal. La distance entre les niveaux  $4s_1''$  ( $J = 2$ ) et  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) d'une part,  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) et  $4s_1''''$  ( $J = 2$ ) d'autre part, est de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$  (cf. paragraphe V-3). Il s'ensuit que les différences d'écartis isotopiques  $\Delta^2 \nu_N [4s_1'']$  et  $\Delta^2 \nu_N [4s_1''']$  sont inférieures à 0,1 MHz. La distance entre les ni-

veaux  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) et  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) est de l'ordre de  $12 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui conduit à une différence d'écart isotopiques  $\Delta^2\nu_N[4s_1'] \simeq 0,9 \text{ MHz}$ . On constate donc que l'effet de Bohr ne peut expliquer la valeur expérimentale  $\Delta^2\nu[4s_1'] = -15,6 \pm 4,6 \text{ MHz}$  (cf. Tableau V-2). Etudions maintenant l'influence du déplacement isotopique spécifique.

Dans le cas de la configuration  $2p^54d$ , il y a une intégrale de Slater  $G^1$  dans la différence entre les énergies électrostatiques de deux termes de Russell-Saunders uniquement si l'un d'entre eux est le  $^1P$ . On a plus précisément <sup>20</sup> :

$$E(^1P) - E(\text{autres termes}) = \frac{4}{3} G^1 + \dots \text{ autres intégrales de Slater (V-32)}$$

(Il faut prendre garde au fait que ces expressions sont souvent données en fonction de  $G_1 = \frac{G^1}{15}$  <sup>19</sup>).

Mais le couplage LS n'est pas adapté à la configuration  $2p^54d$ , nous devons utiliser les fonctions d'onde en couplage intermédiaire. Le niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) est le seul niveau de la sous-configuration  $4d'$  pour lequel le moment cinétique  $J$  est égal à 1. Pour cette raison, son développement sur les fonctions propres du couplage LS est le seul à pouvoir contenir les états du terme  $^1P$  : on peut donc conclure à priori que les niveaux  $4s_1''$  ( $J = 2$ ),  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) et  $4s_1''''$  ( $J = 2$ ) ont des déplacements isotopiques spécifiques identiques, par contre le déplacement isotopique spécifique du niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) est différent. Evaluons maintenant cette différence.

En utilisant les résultats (V-14), (V-31) et (V-32), on montre que cette différence est égale à :

$$\Delta\bar{\nu}_S = \bar{\nu}_S[4s_1' (J = 1)] - \bar{\nu}_S[4s_1''' (J = 3)] = \frac{4}{3} |a(^1P)|^2 \frac{2m}{M} \text{ Ry } J^2(4d, 2p) \quad (\text{V-33})$$

$|a(^1P)|^2$  est le carré de la projection d'un vecteur du niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) sur le terme  $^1P$ . Sa valeur a été évaluée par Liberman <sup>10</sup>, il trouve :

$$|a(^1P)|^2 \simeq 0,31$$

Dans cette même référence, Liberman montre que le couplage entre les configurations voisines  $2p^5 4d$  et  $2p^5 5s$  est négligeable.

L'intégrale radiale  $J(4d, 2p)$  a été calculée par la méthode de Hartree-Fock en utilisant la technique de Froese-Fischer <sup>21</sup>. Un seul calcul de Hartree-Fock a été fait pour le centre de gravité de la configuration  $2p^5 4d$ . Dans le cas très proche de la configuration  $2p^5 3d$ , J.C. Keller <sup>23</sup> obtient des résultats semblables pour les intégrales  $J$  en utilisant un calcul à partir du centre de gravité et deux calculs différents pour les termes <sup>3</sup>P et <sup>1</sup>P. Le calcul de cette intégrale radiale  $J(4d, 2p)$  a été fait par Bauche <sup>23</sup>; il trouve pour le carré de cette intégrale :

$$J^2(4d, 2p) = 2,67 \cdot 10^{-3} \quad (\text{unités atomiques})^*$$

On en déduit la différence entre les valeurs de  $\Delta\bar{V}_S$  pour les isotopes 22 et 20 du néon :

$$\Delta\bar{V}_S(^{22}\text{Ne}) - \Delta\bar{V}_S(^{20}\text{Ne}) \approx -18 \text{ MHz} \quad (\text{V-34})$$

La différence entre les écarts isotopiques sur les transitions aboutissant aux niveaux  $4s'_1$  ( $J = 1$ ) et  $4s''_1$  ( $J = 3$ ) est égale à :

$$\Delta\nu^2[4s'_1] = \Delta\nu^2_N + \Delta\bar{V}_S(^{22}\text{Ne}) - \Delta\bar{V}_S(^{20}\text{Ne}) \quad (\text{V-35})$$

où  $\Delta\nu^2_N$  est la différence des effets de Bohr sur les deux transitions. Le niveau de départ étant le même pour les deux transitions, le déplacement isotopique spécifique du niveau métastable n'intervient pas dans cette formule.

On déduit de (V-34), (V-35) et des résultats concernant le déplacement isotopique normal donnés au début de ce paragraphe, le tableau suivant où nous reproduisons les résultats théoriques et expérimentaux (ces derniers sont tirés du Tableau V-2).

---

\* Un calcul utilisant des fonctions d'onde hydrogénoïdes avec  $Z_{\text{eff}} = 5,8$  pour les électrons  $2p$  et  $Z_{\text{eff}} = 1$  pour l'électron  $4d$  <sup>1</sup> donne :  $J^2(4d, 2p) = 1,2 \cdot 10^{-3}$

	calcul théorique (MHz)	résultat expérimental (MHz)
$\Delta^2\nu[4s'_1 (J = 1)]$	- 17,1	- 15,6 $\pm$ 4,6
$\Delta^2\nu[4s''_1 (J = 2)]$	+ 0,1	- 1 $\pm$ 5,6
$\Delta^2\nu[4s'''_1 (J = 2)]$	- 0,1	1,6 $\pm$ 3,6

Tableau (V-3)

On constate le très bon accord entre la théorie et l'expérience. Par contre, la comparaison entre les écarts du Tableau V-1 et les valeurs théoriques prédites en utilisant la méthode de Hartree-Fock est bien moins bonne. Cela est dû au fait que l'écart isotopique sur la transition à deux photons fait intervenir, outre l'interaction entre l'électron 4d et le coeur  $2p^5$ , l'interaction entre le coeur  $2p^5$  et les niveaux profonds de l'atome  $1s^2$  et  $2s^2$ , cela aussi bien dans le niveau excité que dans le niveau métastable\*. Or il semble<sup>20, 22</sup> que la méthode de Hartree-Fock, si elle donne d'excellents résultats à l'intérieur d'une configuration, décrit assez mal les "déformations" des couches profondes quand un électron est excité.

#### δ) Conclusion

Cette étude<sup>24</sup>, venant après les expériences d'O-dinstsov<sup>25</sup> sur les configurations  $2p^53s$  et  $2p^53p$ , et celles de Keller<sup>22</sup> sur les configurations  $2p^54p$  et  $2p^53d$ , fournit un ensemble d'informations assez dense sur les déplacements isotopiques du néon.

Cette expérience doit naturellement être poursuivie par l'étude des déplacements isotopiques des niveaux de la configuration  $2p^54d$  complète. On doit notamment vérifier que, pour les niveaux de  $J = 1$  de cette configuration, l'utilisation des fonctions d'onde du couplage intermédiaire fournit des résultats cohérents avec ceux que nous avons présentés.

---

\* Il faut également tenir compte dans l'état métastable de l'interaction entre le coeur  $2p^5$  et l'électron  $3s$ .

Cette première expérience démontre à l'évidence les possibilités que peut offrir la spectroscopie d'absorption à deux photons dans le domaine des déplacements isotopiques ; les résultats que nous avons présentés sont perfectibles, et il paraît raisonnable d'escompter dans les mois qui viennent une précision de l'ordre de 1 MHz. Dans ces conditions, si la méthode peut se généraliser à d'autres éléments, elle offre la possibilité de mesurer avec une grande précision de nombreux écarts isotopiques.

Le fait que la méthode s'affranchisse de l'effet Doppler est ici particulièrement intéressant car l'effet de Bohr varie comme

$$\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \sim \frac{\Delta}{M^2}$$

(où  $\Delta = M_2 - M_1$  est de l'ordre de quelques unités) alors que la largeur Doppler diminue seulement  $\frac{1}{\sqrt{M}}$ . On peut donc penser que les déplacements isotopiques, qui sont du même ordre de grandeur que la largeur Doppler dans le cas du néon, sont à fortiori plus petits que la largeur Doppler pour les éléments plus lourds. Ce raisonnement n'est pas absolument exact parce que le déplacement de masse n'a pas une variation monotone quand  $Z$  croît à cause du déplacement spécifique (la valeur de l'intégrale  $J(nl, n'l-1)$  peut subir des variations importantes). En outre, pour des éléments plus lourds, il faut tenir compte du déplacement de volume. Il est cependant probable que, pour un grand nombre d'éléments légèrement plus lourds que le néon, la méthode des transitions à deux photons peut apporter un grand nombre d'informations sur les déplacements isotopiques.

b) Etude de l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$

Il existe un autre isotope stable du néon, l'isotope 21. Cet isotope est bien moins abondant que les isotopes 20 et 22, c'est pourquoi on ne l'a pas observé dans une cellule de néon naturel. Par ailleurs, il a un spin nucléaire non nul ( $I = 3/2$ ), toute transition à deux photons se décompose donc en plusieurs composantes hyperfines (cf. paragraphe V-5). On peut cependant définir un centre de gravité pour l'ensemble des compo-

santes hyperfines \* .

Le position du centre de gravité des raies du  $^{21}\text{Ne}$  par rapport à la position des raies correspondant au  $^{20}\text{Ne}$  et au  $^{22}\text{Ne}$  peut donner une indication précieuse sur l'existence d'un effet isotopique de volume. Tous ces écarts sont mesurés sur la même transition à deux photons. Expérimentalement, nous avons fait cette comparaison sur la transition aboutissant au niveau  $4s_1''$  ( $J = 3$ ) <sup>26</sup>. Il convient de remarquer que la démarche est différente de celle du paragraphe (V-4-a) où nous comparions le même écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  pour diverses transitions. Ici nous comparons deux écarts isotopiques  $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne}$  et  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  pour la même transition. Dans la suite, afin de ne pas surcharger les notations, nous ne ferons pas explicitement référence à la transition, par exemple  $\nu(^{20}\text{Ne})$  est la fréquence de la transition  $1s_5 \rightarrow 4s_1''$  ( $J = 3$ ) pour l'isotope  $^{20}\text{Ne}$ .

Dégageons d'abord l'intérêt qu'il y a à mesurer les écarts isotopiques pour trois isotopes de masse  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$ . Supposons d'abord qu'il n'y a pas de déplacement isotopique de volume, alors le seul déplacement isotopique dont il faut tenir compte est lié à l'effet de masse : or le déplacement des niveaux d'énergie est proportionnel à  $1/M$  (où  $M$  est la masse du noyau) aussi bien dans le cas du déplacement normal que dans le cas du déplacement spécifique, puisque l'opérateur responsable de cet effet (cf. paragraphe V-4-a) est  $\frac{1}{2M} (\sum_i \vec{\pi}_i)^2$ . Pour l'isotope de masse  $M$ , la fréquence de la transition entre deux niveaux est égale à :

$$h \nu(M) = \Delta E + \frac{\Delta \epsilon}{M} \quad (\text{V-36})$$

$\Delta E$  est l'énergie de la transition pour un isotope infiniment lourd et  $\frac{\Delta \epsilon}{M}$  est la différence entre les déplacements de masse des niveaux finaux et initiaux de la transition.

On déduit de (V-36) la relation suivante entre les écarts isotopiques :

---

\* Quand on fait cela, il faut bien faire attention à tenir compte de l'interaction hyperfine entre deux niveaux électroniques différents qui déplace les positions des composantes hyperfines (cf. paragraphe V-5 et <sup>6,26</sup>).

$$\frac{\nu(M_1) - \nu(M_3)}{\nu(M_1) - \nu(M_2)} = \frac{\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_3}}{\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}} \quad (V-37)$$

$$\frac{\nu(M_1) - \nu(M_3)}{\nu(M_1) - \nu(M_2)} = \frac{M_2 M_3 - M_1}{M_3 M_2 - M_1} \quad (V-38)$$

Tout écart par rapport à cette loi indiquera l'existence d'un déplacement isotopique de volume. Ce déplacement, comme chacun sait, est dû au fait que, le noyau n'étant pas ponctuel, le potentiel d'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron diffère du potentiel coulombien quand la distance entre l'électron et le noyau est de l'ordre de grandeur du rayon nucléaire. Le potentiel exact au niveau du noyau dépend de la distribution de charge des nucléons, et donc de l'isotope. Cet effet est particulièrement sensible pour les électrons s qui ont une probabilité de présence non nulle à l'intérieur du noyau. Il est à priori envisageable d'observer un effet de volume sur la transition  $2p^5 3s \rightarrow 2p^5 4d$  puisque l'électron optique passe d'une couche s à une couche d. Mais ce déplacement de volume doit être relativement petit : il est bien connu que cet effet croît rapidement avec la taille du noyau et qu'il est très inférieur à l'effet de masse pour les éléments légers ( $Z < 20$ ). En pratique, aucun effet de volume n'a jamais été mis en évidence sur le néon.

Remarquons d'ailleurs que ce que l'on mesure en comparant les écarts isotopiques  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  et  $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne}$  ce n'est pas un effet de volume, sur une transition, mais une fonction dépendant des différences des effets de volume. Précisons cette fonction : appelons  $v_i$  le déplacement isotopique de volume sur la transition considérée pour l'isotope  $M_i$ , la relation (V-37) est transformée en :

$$\frac{\nu(M_1) - \nu(M_3)}{\nu(M_1) - \nu(M_2)} = \frac{\Delta\varepsilon\left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_3}\right) + v_1 - v_3}{\Delta\varepsilon\left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}\right) + v_1 - v_2} \quad (V-39)$$

Pour les éléments légers, le déplacement de volume  $\nu_1 - \nu_3$  sur la transition est petit devant le déplacement de masse. On peut donc écrire :

$$\frac{\nu(M_1) - \nu(M_3)}{\nu(M_1) - \nu(M_2)} = \frac{M_2}{M_3} \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)} (1 + \Delta x_G) \quad (V-40)$$

où  $\Delta x_G$  est un paramètre caractérisant le déplacement du barycentre des raies dû à l'effet de volume. Sa valeur est peu différente de :

$$\Delta x_G \simeq \frac{\nu_1 - \nu_3}{\Delta \epsilon \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_3} \right)} - \frac{\nu_1 - \nu_2}{\Delta \epsilon \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right)} \quad (V-41)$$

Keller <sup>22</sup> a évalué l'écart isotopique dû à l'effet de volume entre les isotopes 20 et 22 du néon sur la transition considérée à  $\nu_1 - \nu_2 \sim 10$  MHz. Cette grandeur est à priori mesurable compte tenu de la précision de nos expériences. Cependant, ainsi que le montre la formule (V-41), on n'observe pas directement les quantités  $\nu_1 - \nu_2$ , mais une différence pondérée entre deux effets de volume. Il est, par exemple, parfaitement envisageable que les écarts  $\nu_1 - \nu_3$  et  $\nu_1 - \nu_2$  soient dans un rapport proche des écarts de masse, auquel cas  $\Delta x_G$  est nul.

L'expérience a été faite en utilisant une cellule de néon naturel pour les isotopes 20 et 22 et une cellule remplie avec de l'isotope 21 pratiquement pur (> 99%). Ces cellules ont des pressions très voisines ( $\sim 0,6$  torr). Nous changeons de cellule au cours du balayage. L'axe des fréquences est étalonné à l'aide du Fabry-Pérot plan focal de 75 MHz d'intervalle entre ordres.

Nous avons mesuré l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne}$  sur la transition aboutissant au niveau  $4s'_{1''}$  ( $J = 3$ ) <sup>26</sup> :

$$\nu(^{21}\text{Ne}) - \nu(^{20}\text{Ne}) = 1452,3 \pm 6,3 \text{ MHz}$$

La majeure partie de l'erreur est liée à l'imprécision des mesures de structure hyperfine (cf. paragraphe V-5).

La valeur de l'écart isotopique  $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$  pour la même transition est donnée dans le Tableau (V-1) :

$$\nu(^{22}\text{Ne}) - \nu(^{20}\text{Ne}) = 2780,2 \pm 1,6 \text{ MHz}$$

On en déduit :

$$\frac{\nu(^{21}\text{Ne}) - \nu(^{20}\text{Ne})}{\nu(^{22}\text{Ne}) - \nu(^{20}\text{Ne})} = 0,5224 \pm 0,0026$$

alors que la valeur trouvée en utilisant les masses données dans les tables <sup>27</sup>

$$M(^{20}\text{Ne}) = 19,9924$$

$$M(^{21}\text{Ne}) = 20,9940$$

$$M(^{22}\text{Ne}) = 21,9914$$

est égale à 0,5248.

Ce résultat ne prouve pas qu'il y ait un effet de volume résiduel décelable sur les isotopes du néon ; cependant, le fait que la valeur trouvée se situe à l'extrémité de la marge d'erreur nous incite à persévérer dans cette étude. Il s'avère d'ailleurs que, l'essentiel de l'incertitude sur cette mesure provenant de la nécessité d'une mesure préalable précise de la structure hyperfine de l'état excité, il serait plus astucieux de reprendre cette expérience sur un niveau dont le moment cinétique électronique dans l'état excité soit nul.

#### V - 5. MESURE DES STRUCTURES HYPERFINES DE L'ISOTOPE 21

Ainsi que nous l'avons annoncé dans le paragraphe précédent, nous avons également étudié la structure hyperfine du  $^{21}\text{Ne}$  dans les niveaux de la

sous-configuration  $4d'$ . En fait, nous n'avons fait jusqu'à présent des mesures que sur trois des quatre niveaux  $4s_1''$  ( $J = 2$ ),  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) et  $4s_1''''$  ( $J = 2$ ). Aucune mesure n'a encore été faite sur le niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) ; cela est dû au fait qu'une expérience sur ce niveau oblige à placer la cellule de résonance à l'intérieur d'une cavité Fabry-Pérot (cf. paragraphe V-3), or nous ne disposons pas, quand nous avons fait ces expériences, de cellule à isotope 21 pouvant entrer dans cette cavité.

Dans ce paragraphe, nous présentons les mesures de ces structures hyperfines, nous comparons ces résultats à des prévisions théoriques de S. Liberman<sup>10</sup> et nous montrons comment il est possible d'interpréter le désaccord. Toute cette partie est décrite en grand détail dans la thèse d'E. Giacobino, aussi serons-nous volontairement assez brefs sur ces points.

Dans le paragraphe suivant (V-6), nous montrons comment l'étude des intensités des composantes hyperfines sur les transitions aboutissant aux niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1''''$  dont le moment cinétique vaut, tout comme pour le métastable  $1s_5$ ,  $J = 2$ , permet de séparer la composante isotrope et la composante quadripolaire de l'excitation. Nous comparons ensuite les résultats trouvés à un calcul théorique.

En fait, il faut bien voir que les mesures des structures hyperfines sont extrêmement liées à l'étude des intensités des composantes hyperfines, le spectre ne pouvant clairement s'interpréter qu'à la condition que les composantes soient bien identifiées.

#### a) Etude expérimentale et résultats

Le dispositif expérimental est le même que pour les expériences précédentes ; nous avons juste remplacé la cellule de néon naturel par une cellule contenant essentiellement de l'isotope 21 (> 99%). La pression de néon dans la cellule est égale à 0,6 torr. On a porté sur la Figure (V-7) la reproduction de l'enregistrement expérimental du spectre d'excitation à deux photons aboutissant au niveau  $4s_1'''$  ( $J = 3$ )<sup>24</sup>. Chaque raie est

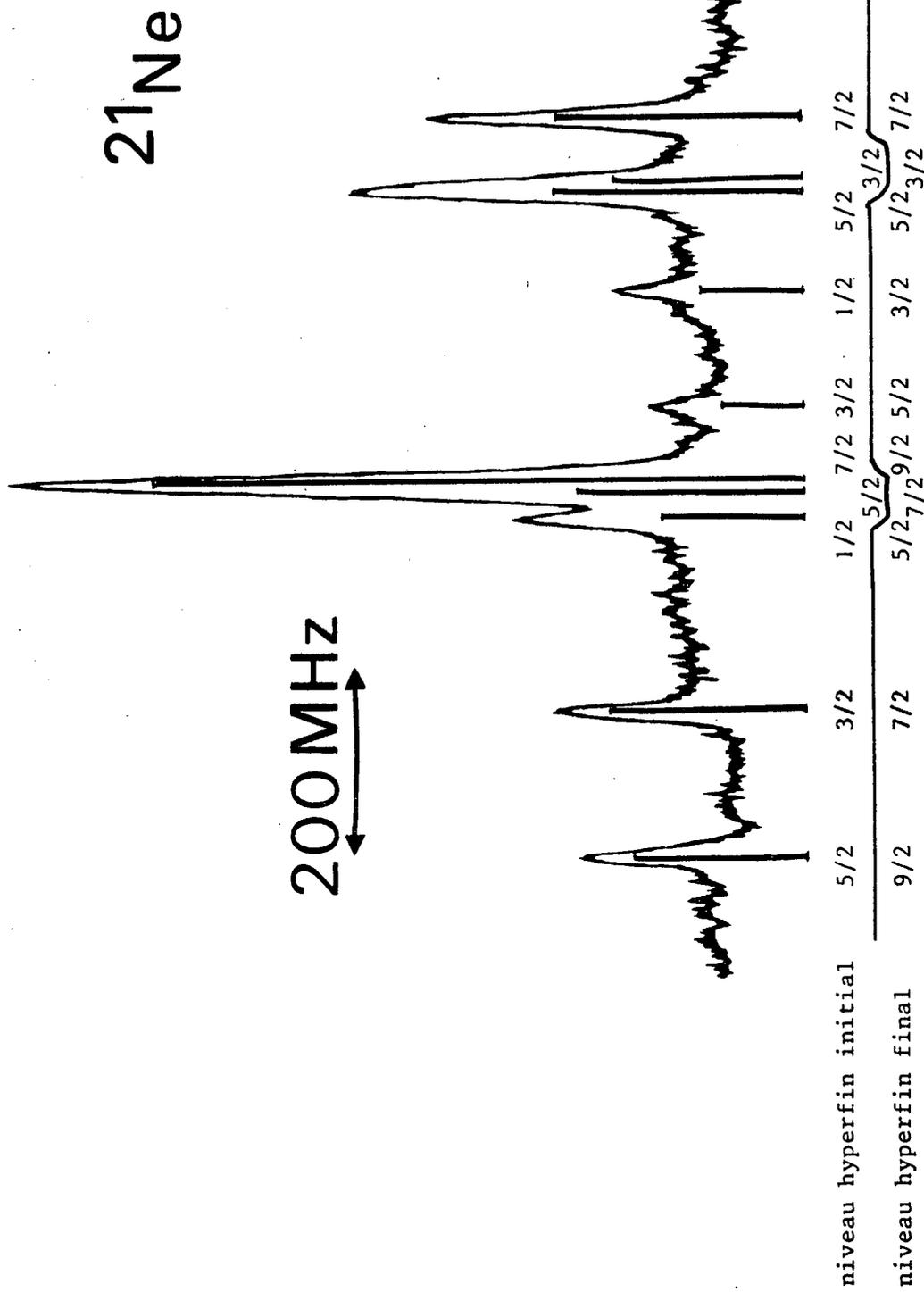


FIGURE V - 7

TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX  $1s_5$  ( $J = 2$ ) et  $4s''_1$  ( $J = 3$ ) DANS LE CAS DE L'ISOTOPE  $^{21}\text{Ne}$

identifiée par les nombres quantiques hyperfins des niveaux initiaux et finaux de la transition. L'intensité respective des composantes est facile à calculer dans ce cas parce que la transition est purement quadripolaire, le niveau métastable  $1s_5$  ( $J = 2$ ) et le niveau excité  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) ayant des moments cinétiques différents. Dans le cas des niveaux  $4s_1''$  ( $J = 2$ ) et  $4s_1''''$  ( $J = 2$ ), ce problème des intensités est plus complexe parce que l'opérateur excitation à deux photons contient, en polarisation linéaire, une partie quadripolaire et une partie isotrope (cf. paragraphe V-6). La reproduction des enregistrements expérimentaux pour ces niveaux est présentée dans le paragraphe V-6 (Fig. V-8 et V-9).

Le dépouillement des spectres expérimentaux nécessite que l'on tienne compte du fait que *l'interaction de structure hyperfine peut coupler les divers niveaux  $4s_1'$  ( $J = 1$ ),  $4s_1''$  ( $J = 2$ ),  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) et  $4s_1''''$  ( $J = 2$ ) de la sous-configuration  $4d'$ , l'interaction hyperfine n'étant pas très petite devant les intervalles de structure fine. Les divers sous-niveaux hyperfins des niveaux excités sont ainsi plus ou moins déplacés par rapport aux positions qui seraient les leurs si on supposait que l'interaction hyperfine magnétique et l'interaction quadripolaire électrique n'agissent qu'à l'intérieur du niveau  $4s_1^{(i)}$  considéré. En se limitant à cette partie diagonale de l'interaction, soit  $P_i \mathcal{H} P_i$  où  $P_i$  est le projecteur sur l'état  $4s_1^{(i)}$  et  $\mathcal{H}$  le hamiltonien d'interaction hyperfine, on obtient pour la position du sous-niveau F du niveau  $4s_1^{(i)}$  :*

$$E_{i,J,F} = \frac{1}{2} A_i C_F + \frac{B_i}{8} \frac{3C_F(C_F+1) - 4I(I+1) J_i(J_i+1)}{I(2I-1) J_i(2J_i-1)} \quad (V-42)$$

$$\text{avec } C_F = F(F+1) - I(I+1) - J_i(J_i+1) \quad (V-43)$$

On tient compte de la partie non diagonale  $P_i \mathcal{H} P_j$  de cette interaction en utilisant la théorie des perturbations au second ordre. Le détail de ces calculs figure dans la thèse d'E. Giacobino<sup>6</sup>. On montre par exemple que, pour le niveau  $4s_1'''$ , les niveaux  $F = 3/2$ ,  $F = 5/2$  et  $F = 7/2$  sont déplacés respectivement de  $-27$  MHz,  $-54$  MHz et  $-54$  MHz. Par contre, le niveau  $F = 9/2$  n'est

pas déplacé, ce qui est normal puisque le hamiltonien d'interaction hyperfine est scalaire et qu'il ne couple donc que des niveaux de même  $F$  ; or il n'y a qu'un seul niveau de  $F = 9/2$  dans la sous-configuration  $4d'$ .

Les paramètres de structure hyperfine  $A_i$  et  $B_i$  ainsi mesurés sont portés sur le Tableau V-4. On a également porté les valeurs théoriques prévues par S. Liberman<sup>10</sup>. L'unité choisie est le MHz.

	$A_{\text{exp}}$ (MHz)	$A_{\text{théor}}^{10}$ (MHz)	$B_{\text{exp}}$ (MHz)	$B_{\text{théor}}^{10}$ (MHz)
$4s_{1/2}''$ (J = 2)	$231,4 \pm 1,6$	206,1	$2 \pm 6$	6
$4s_{1/2}'''$ (J = 3)	$- 235,9 \pm 0,5$	- 234	$11 \pm 9$	8
$4s_{1/2}''''$ (J = 2)	$- 355,4 \pm 1,4$	- 327,3	$8 \pm 5$	7

Tableau (V-4)

On peut constater que, pour la structure hyperfine magnétique, l'accord entre théorie et expérience est assez bon pour le niveau  $4s_{1/2}'''$ , mais qu'il est nettement moins bon pour les niveaux  $4s_{1/2}''$  et  $4s_{1/2}''''$ . Nous esquissons une interprétation possible de ce désaccord dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne la partie quadripolaire électrique de l'interaction hyperfine, compte tenu des marges d'erreur, on ne peut évidemment que constater un accord peu significatif.

On peut également noter que l'on mesure simultanément la structure hyperfine du niveau métastable, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de Grosf et coll.<sup>28</sup> obtenus par une méthode de type Rabi, mais nos résultats sont moins précis.

b) Esquisse d'une interprétation possible des résultats

Pour faire ses calculs de constantes de structure hyperfine <sup>10</sup>, Liberman a utilisé pour les niveaux de la sous-configuration 4d' des fonctions d'ondes qui diffèrent peu d'états purs du couplage de Racah. Cela résulte en particulier d'une des conclusions de son calcul sur ordinateur, à savoir que la constante de structure fine de l'électron externe est négligeable. On peut cependant remarquer que, si cette interaction spin-orbite existait, elle pourrait légèrement mélanger les fonctions d'onde des niveaux 4s<sub>1</sub><sup>''</sup> (J = 2) et 4s<sub>1</sub><sup>'''</sup> (J = 2) puisque l'interaction spin-orbite de l'électron externe a une partie non diagonale non nulle entre deux états purs du couplage de Racah de même J. Comme les niveaux 4s<sub>1</sub><sup>''</sup> et 4s<sub>1</sub><sup>'''</sup> sont proches en énergie, même une interaction relativement faible pourrait les coupler.

Pour comprendre comment ce couplage peut modifier les structures hyperfines, nous rappelons l'origine de cette structure hyperfine. Pour des configurations où l'électron externe est dans un niveau très excité de moment orbital non nul, le hamiltonien hyperfin est dû à l'interaction entre le coeur 2p<sup>5</sup> et le noyau. Nous ne considérons que des niveaux du coeur de même moment cinétique j<sub>1</sub> : dans ces conditions, nous écrivons l'interaction hyperfine magnétique

$$V = a \vec{I} \cdot \vec{j}_1 \quad (V-44)$$

Nous avons besoin dans la suite des éléments de matrice de  $\vec{j}$  dans la base  $|4d' [K]; J\rangle$  que nous noterons plus simplement  $|K, J\rangle$ .

$$\begin{aligned} \langle K, J | | \vec{j}_1 | | K', J' \rangle &= (-1)^{j_1 + 1 + s + K + K' + J'} \sqrt{(2K+1)(2K'+1)(2J+1)(2J'+1)} \quad \times \\ &\times \begin{pmatrix} j_1 & K & 1 \\ K' & j_1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K & J & s \\ J' & K' & 1 \end{pmatrix} \langle j_1 | | \vec{j}_1 | | j_1 \rangle. \end{aligned} \quad (V-45)$$

Dans cette expression j<sub>1</sub> vaut 1/2, 1 est égal à 2 et s à 1/2.

Nous calculons dans un premier temps quelle est l'interaction hyperfine magnétique dans un état pur du couplage de Racah. Soit

$$V(K,J) = A(K,J) \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (V-46)$$

En appliquant le théorème de Wigner-Eckart à la partie électronique des opérateurs (V-44) et (V-46), on trouve :

$$A(K,J) = \frac{a \langle KJ || \vec{j}_1 || KJ \rangle}{\langle KJ || \vec{J} || KJ \rangle} \quad (V-47)$$

On transforme cette expression en utilisant la relation (V-45) pour l'élément de matrice réduit de  $\vec{j}_1$  et la relation suivante bien connue pour l'élément de matrice réduit de  $\vec{J}$  :

$$\langle KJ || \vec{J} || KJ \rangle = \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \quad (V-48)$$

d'où :

$$A(K,J) = (-1)^{2K+J+1} \frac{\sqrt{2J+1}}{(2K+1)\sqrt{J(J+1)}} \begin{pmatrix} 1/2 & K & 2 \\ K & 1/2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K & J & 1/2 \\ J & K & 1 \end{pmatrix} a \langle j_1 || \vec{j}_1 || j_1 \rangle \quad (V-49)$$

Si on suppose que les niveaux de la sous-configuration  $4d'$  sont des états purs de Racah, on peut donc simplement relier leurs structures hyperfines. Par exemple, si on prend  $A(5/2,3) = -235$  MHz, on en déduit  $A(5/2,2) = 329$  MHz et  $A(3/2,2) = 211,5$  MHz. Ces valeurs diffèrent légèrement de celles de S. Liberman (cf. Tableau V-4) parce que les états propres du hamiltonien ne sont pas exactement des états purs du couplage de Racah ; notamment, Liberman tient compte de l'interaction électrostatique qui couple les niveaux de la sous-configuration  $4d'$  aux autres niveaux de la configuration  $4d$ . Afin de simplifier la présentation, nous n'introduisons pas ce mélange dans le calcul, et nous supposons simplement que les niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1'''$  sont très légèrement couplés :

$$\begin{aligned}
 |4s_1''\rangle &= |3/2, 2\rangle + \epsilon |5/2, 2\rangle \\
 |4s_1''''\rangle &= |5/2, 2\rangle - \epsilon |3/2, 2\rangle
 \end{aligned}
 \tag{V-50}$$

On déduit de ces fonctions d'onde la valeur de l'interaction hyperfine :

$$A(4s_1'') = \frac{a}{\sqrt{J(J+1)}(2J+1)} [\langle 3/2, 2 || \vec{j}_1 || 3/2, 2 \rangle + 2\epsilon \langle 3/2, 2 || \vec{j}_1 || 5/2, 2 \rangle] \tag{V-51}$$

$$A(4s_1'''' ) = \frac{a}{\sqrt{J(J+1)}(2J+1)} [\langle 5/2, 2 || \vec{j}_1 || 5/2, 2 \rangle - 2\epsilon \langle 3/2, 2 || \vec{j}_1 || 5/2, 2 \rangle] \tag{V-52}$$

(les éléments de matrice réduit  $\langle 3/2, 2 || \vec{j}_1 || 5/2, 2 \rangle$  et  $\langle 5/2, 2 || \vec{j}_1 || 3/2, 2 \rangle$  sont égaux). On constate que ce couplage entre les niveaux déplace les valeurs des structures hyperfines dans des sens opposés. Ce résultat est cohérent avec nos observations expérimentales puisque la structure hyperfine du niveau  $4s_1''$  est plus grande que prévue alors que celle du niveau  $4s_1''''$  est plus petite. Pour préciser l'ordre de grandeur de  $\epsilon$ , nous développons les éléments de matrice réduit de  $\vec{j}_1$  en utilisant la relation (V-45) et celui de  $\vec{J}$  en utilisant (V-48) ; il vient :

$$A(4s_1'') = A(3/2, 2) - 2 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \epsilon a \frac{\langle j_1 || \vec{j}_1 || j_1 \rangle}{\sqrt{30}} \tag{V-53}$$

$$A(4s_1'''' ) = A(5/2, 2) + 2 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \epsilon a \frac{\langle j_1 || \vec{j}_1 || j_1 \rangle}{\sqrt{30}}$$

A l'aide de la relation (V-49) on exprime  $a \langle j || \vec{j} || j \rangle$  en fonction de  $A(3/2, 2)$  :

$$a \langle j_1 || \vec{j}_1 || j_1 \rangle = -10 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} A(3/2, 2) \tag{V-54}$$

$$\text{d'où : } A(4s_1'') = A(3/2, 2) + \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \epsilon A(3/2, 2)$$

$$A(4s_1'''' ) = A(5/2, 2) - \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \epsilon A(3/2, 2) \tag{V-55}$$

Pour tenir compte des autres interactions que nous avons ignorées et qui sont contenues dans le calcul de Liberman, nous écrivons :

$$\begin{aligned} A(4s_1'') &= A_L(4s_1'') + \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \varepsilon A(3/2, 2) \\ A(4s_1''') &= A_L(4s_1''') - \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \varepsilon A(3/2, 2) \end{aligned} \quad (\text{V-56})$$

où  $A_L(4s_1'')$  et  $A_L(4s_1''')$  sont les valeurs calculées par Liberman. Soient  $A_{\text{exp}}(4s_1'')$  et  $A_{\text{exp}}(4s_1''')$  les valeurs mesurées :

$$A_{\text{exp}}(4s_1'') - A_L(4s_1'') = 25,3 \pm 1,6 \text{ MHz}$$

$$A_{\text{exp}}(4s_1''') - A_L(4s_1''') = -28,1 \pm 1,4 \text{ MHz}$$

Notons que l'hypothèse d'un couplage entre les niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1'''$  est cohérente avec ces résultats expérimentaux ; en effet, les structures hyperfines des niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1'''$  sont déplacées par rapport aux valeurs théoriques de Liberman de quantités à peu près égales en module et opposées en signe. On en déduit :

$$\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} A(3/2, 2) \varepsilon \simeq 27 \text{ MHz}$$

soit  $\varepsilon \simeq 0,12$ .

Si on suppose que le couplage entre les niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1'''$  est dû à un terme d'interaction spin-orbite de l'électron externe

$$\xi_2 \vec{l}_2 \vec{s}_2$$

Le coefficient de couplage  $\varepsilon$  est égal à :

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{6}/5 \xi_2}{E(4s_1'') - E(4s_1''')}$$

En utilisant les énergies des niveaux que nous avons mesurées (cf. Paragraphe V-3), on trouve que  $\xi_2$  vaut environ  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Il ne faut pas accorder une trop grande confiance à la valeur numérique obtenue, la valeur de  $\epsilon$  que l'on a trouvée étant assez importante pour que les termes d'ordre supérieurs en  $\epsilon$  doivent être inclus dans le calcul (voir paragraphe suivant). De toute façon cette interprétation du désaccord entre théorie et expérience sur les valeurs des structures hyperfines semble raisonnable. Mais elle doit être confirmée par des expériences annexes comme par exemple l'étude des croisements de niveau en champ fort <sup>5</sup>. Cette expérience devrait permettre de préciser la valeur du mélange des fonctions d'onde.

### c) Remarque sur le traitement de perturbation

Compte tenu de la valeur relativement importante de  $\epsilon$  on peut s'interroger sur la validité du traitement en perturbation. Cette interrogation n'est pas sans fondement, ainsi que nous le montrons ci-dessous. Au lieu des fonctions d'onde (V-50), nous prenons des fonctions d'onde normées suivantes :

$$|4s_1''\rangle = \cos\epsilon |3/2, 2\rangle + \sin\epsilon |5/2, 2\rangle \quad (\text{V-57})$$

$$|4s_1'''\rangle = -\sin\epsilon |3/2, 2\rangle + \cos\epsilon |5/2, 2\rangle$$

En utilisant ces fonctions d'onde, les formules (V-56) deviennent :

$$A(4s_1'') = A_L(4s_1'') - \sin^2\epsilon (A_L(4s_1'') - A_L(4s_1''')) + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} A(3/2, 2) \sin 2\epsilon \quad (\text{V-58})$$

$$A(4s_1''') = A_L(4s_1''') + \sin^2\epsilon (A_L(4s_1'') - A_L(4s_1''')) - \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} A(3/2, 2) \sin 2\epsilon$$

Ces équations ont la même structure que les équations (V-65) ; les deux niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1'''$  sont déplacés de quantités égales en module et opposées en signe. La résolution de ce système nécessite que l'on modifie légèrement les valeurs  $A_L$  pour tenir compte du fait que le paramètre effectif de l'interaction hyper-

fine dans la sous-configuration  $4d'$  est plus grand que celui prévu par Liberman. On peut s'en rendre compte par exemple en comparant les résultats théoriques ( $A_{th} = -234$  MHz) et expérimentaux ( $A_{exp} = -235,9$  MHz) pour le niveau  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ).

En tenant compte de ces corrections (qui sont détaillées dans <sup>6</sup>), on trouve pour coefficient de couplage :

$$\text{tg}2\varepsilon \approx 0,42$$

On en déduit, en utilisant (V-57), que la projection des fonctions d'onde des niveaux  $4s_1''$  et  $4s_1'''$  sur les niveaux de  $j_1 = 1/2$  est égale à (il faut en principe rajouter les composantes de  $j_1 = 3/2$  <sup>10</sup>) :

$$|4s_1''\rangle \approx 0,98 |3/2,2\rangle + 0,20 |5/2,2\rangle \quad (\text{V-59})$$

$$|4s_1'''\rangle \approx -0,20 |3/2,2\rangle + 0,98 |5/2,2\rangle$$

Si on suppose que le mélange des fonctions d'onde est dû à l'interaction spin-orbite de l'électron externe, on a :

$$\text{tg}2\varepsilon = \frac{2\sqrt{6}}{5} \frac{\xi_2}{E'(4s_1'') - E'(4s_1''')} \quad (\text{V-60})$$

$E'(4s_1'')$  et  $E'(4s_1''')$  sont les énergies des niveaux quand on tient compte uniquement de la partie diagonale de l'interaction spin-orbite.

En reliant  $E'(4s_1'')$  et  $E'(4s_1''')$  aux énergies réelles, on obtient en résolvant l'équation (V-60) où l'inconnue est  $\xi_2$  :

$$\xi_2 = 0,8 \text{ cm}^{-1}$$

V - 6. ETUDE DES PARTIES ISOTROPE ET QUADRIPOLAIRE DE  
 L'EXCITATION A DEUX PHOTONS EN UTILISANT LES  
 INTENSITES DES COMPOSANTES DE STRUCTURE HYPERFINE

Les expériences que nous décrivons ci-dessous ont été réalisées en utilisant l'effet Faraday comme isolateur optique ; de cette façon, les faisceaux aller et retour ont dans la cellule de résonance *la même polarisation linéaire*. Ce point est particulièrement intéressant parce que l'opérateur excitation contient dans ce cas une partie isotrope et une partie quadripolaire (cf. Tableau III-2) dans le cas de la transition vers les niveaux  $4s''$  et  $4s'''$ .

a) Résultats expérimentaux

La cellule de  $^{21}\text{Ne}$  contient environ 0,6 torr de néon. A cette pression, les processus de relaxation dans l'état excité ne sont pas négligeables, et il n'est pas possible de calculer l'effet de fluorescence comme dans le cas du sodium en négligeant toute interaction dans l'état excité. Par ailleurs, pour faire un calcul exact, il faudrait connaître les constantes de relaxation de l'alignement et de la population de chaque niveau hyperfin ainsi que les coefficients de transfert de ces quantités d'une part vers les autres sous-niveaux hyperfins du même niveau, d'autre part vers les autres niveaux de la configuration parce que notre détection n'est pas suffisamment sélective pour différencier les raies provenant des niveaux  $4s''$ ,  $4s'''$  et  $4s''''$ . Compte tenu du fait que les temps de relaxation de l'alignement sont généralement plus courts que les temps de relaxation de la population, et que dans un transfert entre deux niveaux l'alignement se perd de façon évidente plus rapidement que la population, nous avons comparé les spectres de fluorescence à l'intensité des raies d'absorption. C'est à dire que nous procédons comme si les collisions dépolarisaient totalement le niveau excité. Nous avons d'ailleurs vérifié que l'intensité des composantes ne varie pas de manière sensible quand on utilise une cellule contenant du néon sous une pression plus forte (1 torr).

Dans le cas des niveaux  $4s_1'$  et  $4s_1''$ , le moment cinétique dans l'état excité étant différent du moment cinétique dans l'état métastable, la transition est purement quadripolaire et l'intensité des raies d'absorption est donnée par la formule (III-31) que nous adaptons ici :

$$J_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = \frac{J_o}{(2I+1)} (2F_g+1)(2F_e+1) \begin{pmatrix} J_e & J_g & 2 \\ F_g & F_e & I \end{pmatrix}^2 \quad (V-61)$$

où  $J_o$  est l'intensité de la même transition pour un isotope sans spin nucléaire et  $I$  est le spin nucléaire du noyau, soit pour le  $^{21}\text{Ne}$  :  $I = 3/2$ .

On a porté sur la Figure (V-7) la reproduction de l'enregistrement expérimental du spectre d'excitation à deux photons du niveau  $4s_1''$  ( $J = 3$ ) à partir du métastable  $1s_5$  ainsi que les intensités théoriques calculées à partir de la formule (V-61). On peut constater que l'accord entre l'expérience et le calcul est bon.

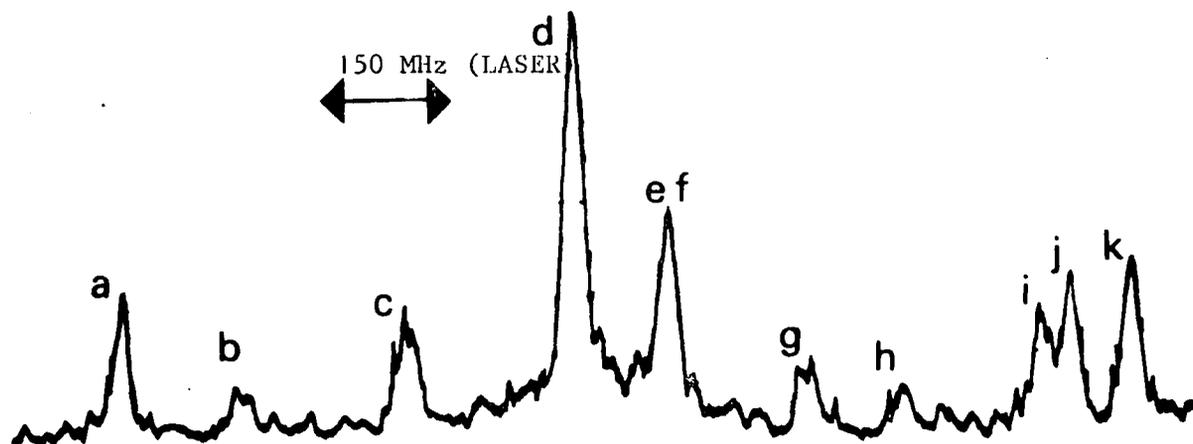
Dans le cas des niveaux  $4s_1''$  ( $J = 2$ ) et  $4s_1'''$  ( $J = 2$ ), il faut tenir compte de la partie isotrope et de la partie quadripolaire de l'excitation puisque les ondes aller et retour sont polarisées linéairement (on obtiendrait un spectre différent si les polarisations étaient différentes par exemple circulaire). L'intensité de chaque composante s'obtient à partir des formules (III-26) et (III-28) :

$$J_{J_g F_g \rightarrow J_e F_e} = A \frac{(2F_g+1)(2F_e+1)}{(2I+1)} \sum_{k=0,2} \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ F_g & F_e & I \end{pmatrix}^2 \frac{|<eJ_e||Q^k||gJ_g>|^2}{2k+1} (\sum_q |a_q^k|^2)$$

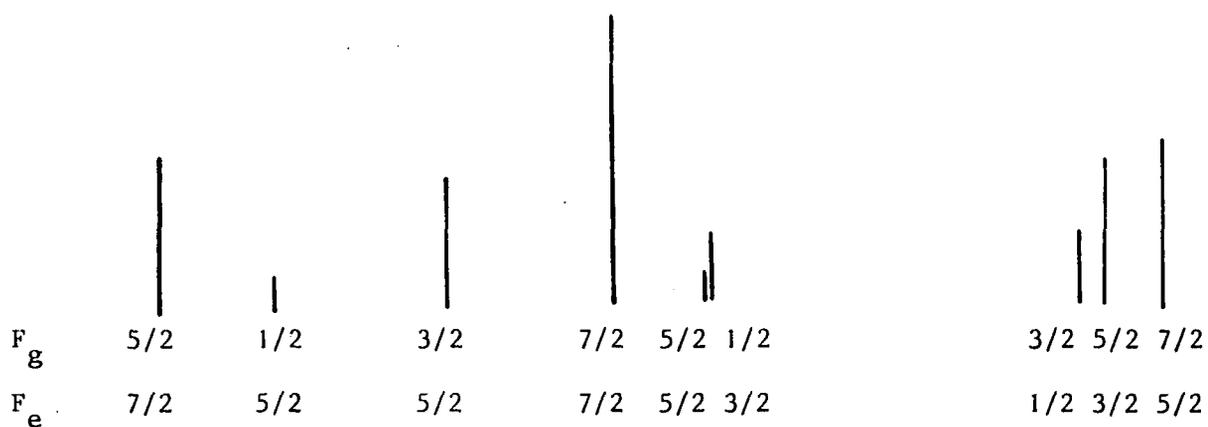
où  $A$  est égal à  $\frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_o^2 \Gamma_e (2J_g+1)} n_o$

Dans le cas d'une polarisation linéaire  $\sum_q |a_q^k|^2$  vaut  $1/3$  pour  $k = 0$  et  $2/3$  pour  $k = 2$  (cf. Chapitre III, Tableau III-1).

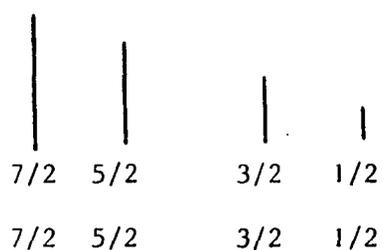
On a porté sur les Figures (V-8) et (V-9) les enregistrements expérimentaux pour les transitions à deux photons aboutissant aux niveaux  $4s_1'''$  et  $4s_1''$ .



Spectre d'Excitation Expérimental



Spectre théorique d'absorption quadripolaire.



Spectre Théorique d'Absorption Isotrope

FIGURE V - 8

TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX  $1s_5$  ( $J = 2$ ) et  $4s''_1$  ( $J = 2$ )  
DANS LE CAS DE L'ISOTOPE 21

Analysons d'abord le spectre d'excitation pour la transition aboutissant au niveau  $4s_1'''$  ( $J = 2$ ). Le spectre n'est pas purement quadripolaire, comme le prouve l'existence des résonances g et h (cf. Fig. V-8). Ces transitions  $F = 1/2 \rightarrow F' = 1/2$  et  $F = 3/2 \rightarrow F' = 3/2$  sont en effet impossibles dans une excitation purement quadripolaire. Pour la première transition, l'interdiction est évidente, un opérateur de rang 2 ne pouvant coupler deux moments cinétiques  $1/2$  ; pour la seconde, elle résulte de la nullité "accidentelle" du coefficient "6j"  $\begin{Bmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 3/2 & 3/2 & 3/2 \end{Bmatrix}$ . Des intensités mesurées, on peut déduire le rapport entre les contributions isotrope et quadripolaire. Soit :

$$R(1s_5, 4s_1''') = \frac{|\langle 4s_1''' (J=2) || Q^0 || 1s_5 (J=2) \rangle|^2}{|\langle 4s_1''' (J=2) || Q^2 || 1s_5 (J=2) \rangle|^2} \quad (V-62)$$

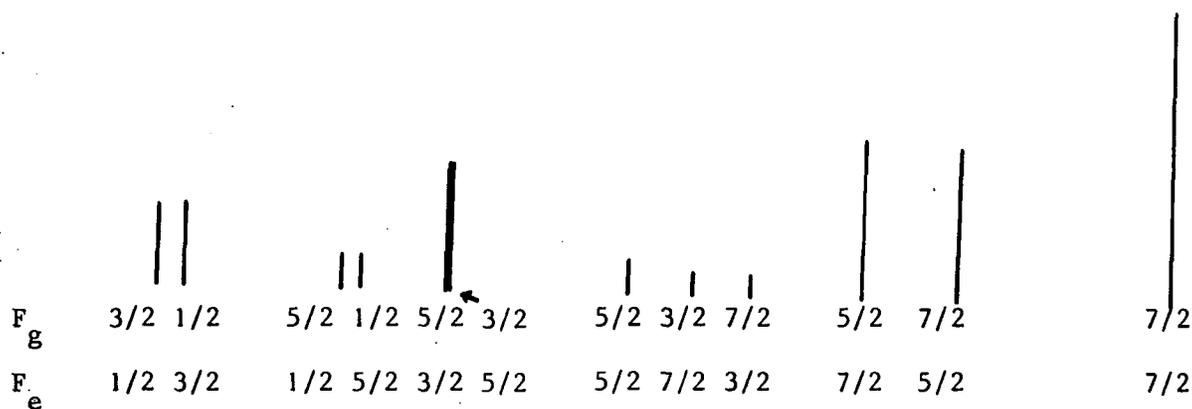
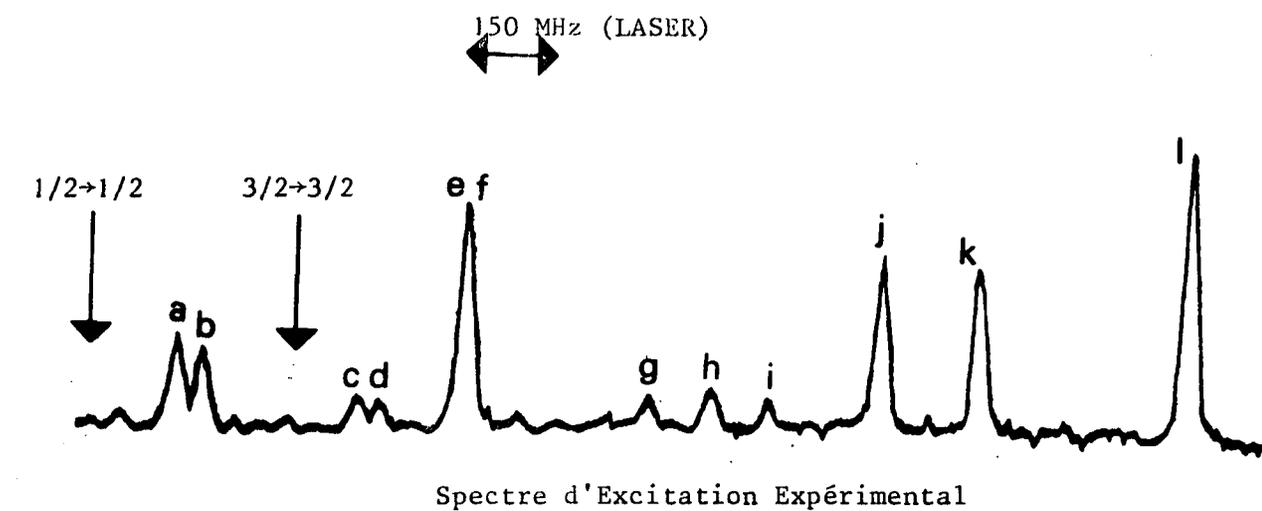
On mesure :

$$R(1s_5, 4s_1''') = 0,38 \pm 0,16$$

Etudions maintenant le spectre d'excitation pour la transition aboutissant au niveau  $4s_1''$  ( $J = 2$ ) (cf. Fig. V-9). Dans ce cas, le spectre apparaît comme étant dû exclusivement à une excitation quadripolaire. En particulier, les résonances correspondant aux transitions  $F = 1/2 \rightarrow F' = 1/2$  et  $F = 3/2 \rightarrow F' = 3/2$  sont absentes du spectre (leur position prévue est indiquée par une flèche). On en déduit la majoration expérimentale suivante pour le coefficient  $R(1s_5, 4s_1'')$  :

$$R(1s_5, 4s_1'') < 0,10$$

Dans le paragraphe suivant, nous présentons un calcul théorique des coefficients  $R(1s_5, 4s_1''')$  et  $R(1s_5, 4s_1'')$ , et nous montrons que les résultats trouvés sont en bon accord avec les déterminations expérimentales.



Spectre Théorique Quadripolaire

FIGURE V - 9

TRANSITION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX  $1s_5$  ( $J = 2$ ) et  $4s_1'$  ( $J = 2$ )  
DANS LE CAS DE L'ISOTOPE 21

b) Etude théorique

Dans ce paragraphe, outre les quantités  $R(1s_s, 4s_1^{(i)})$ , nous calculons également les probabilités d'excitation à deux photons pour les divers niveaux de la sous-configuration  $4d'$ . En effet, ainsi que nous le montrons ci-dessous, ces calculs sont extrêmement voisins. Une partie des calculs a été reportée dans l'Appendice VII afin de clarifier l'exposé.

Le calcul des éléments de matrice réduit des opérateurs  $Q^2$  et  $Q^0$  pour les transitions aboutissant aux niveaux  $4s_1'$  ( $J = 1$ ),  $4s_1''$  ( $J = 2$ ) et  $4s_1'''$  ( $J = 2$ ) nécessitent que l'on tienne compte des interférences entre les chemins passant par les divers niveaux relais possibles. Si on se limite au niveau relais correspondant au plus petit défaut d'énergie ( $2p_4$ ), on commet une très grosse erreur. Un calcul sérieux doit tenir compte au moins des niveaux  $2p_2$ ,  $2p_4$ ,  $2p_5$  (cf. Fig. V-4). Il est même prudent de tenir compte des niveaux  $2p_6$ ,  $2p_7$ ,  $2p_8$  et  $2p_{10}$  si l'on veut être sur de limiter l'erreur à moins de 5%. De toute façon l'introduction de ces niveaux ne complique pas les calculs.

Nous calculons les éléments de matrice réduits des opérateurs  $Q^2$  et  $Q^0$  en utilisant la formule (III-33), les fonctions d'onde des niveaux considérés étant déduites des données de S. Liberman<sup>10</sup> \*.

Le niveau métastable et les niveaux de la sous-configuration  $4d'$  sont, avec une excellente approximation, des états purs du couplage de Racah. Nous faisons dans la suite les calculs avec des états purs du couplage de Racah pour ces niveaux. Nous montrons à la fin de ce calcul comment le mélange des fonctions d'onde entre les niveaux  $4d'[3/2]2$  et  $4d'[5/2]2$  (cf. V-59) peut modifier le résultat. Dans le cas des niveaux de la configuration  $2p^53p$ , il est par contre impératif de décrire leurs fonctions d'onde avec précision. En effet la transition entre un niveau métastable dont le moment cinétique

---

\* Les facteurs de phase que nous avons pris sont différents de ceux de Liberman<sup>10</sup>, ils sont par contre identiques à ceux de Decoms<sup>1</sup>. La plupart des signes sont en fait concordants quand on remarque que Liberman a choisi de coupler les moments cinétiques du coeur dans l'ordre  $S_1L_1$ . Il reste cependant une incohérence dans le cas des niveaux  $2p_2$  et  $2p_{10}$ . Ce problème n'est pas purement académique parce que la modification de ces signes conduit à des interférences différentes. Nos résultats expérimentaux sont en parfait accord avec notre détermination des signes.

du coeur  $j_1$  vaut  $3/2$  et un niveau excité pour lequel  $j_1$  est égal à  $1/2$  n'est possible que si les niveaux relais ne sont pas des états purs du couplage de Racah.

Nous décomposons les fonctions d'onde des niveaux de la configuration  $2p^5 3p$  sur la base des états de Racah (Tableau V-5) :

---


$$\begin{aligned}
 |2p_2\rangle &= 0,88 |3p' [1/2] ; J = 1\rangle - 0,47 |3p [1/2] ; J = 1\rangle \\
 |2p_{10}\rangle &= 0,47 |3p' [1/2] ; J = 1\rangle + 0,88 |3p [1/2] ; J = 1\rangle \\
 |2p_5\rangle &= 0,82 |3p' [3/2] ; J = 1\rangle + 0,57 |3p [3/2] ; J = 1\rangle \\
 |2p_7\rangle &= -0,57 |3p' [3/2] ; J = 1\rangle + 0,82 |3p [3/2] ; J = 1\rangle \\
 |2p_4\rangle &= 0,90 |3p' [3/2] ; J = 2\rangle + 0,41 |3p [3/2] ; J = 2\rangle - 0,15 |3p [5/2] ; J = 2\rangle \\
 |2p_6\rangle &= -0,33 |3p' [3/2] ; J = 2\rangle + 0,87 |3p [3/2] ; J = 2\rangle + 0,37 |3p [5/2] ; J = 2\rangle \\
 |2p_8\rangle &= 0,28 |3p' [3/2] ; J = 2\rangle - 0,28 |3p [3/2] ; J = 2\rangle + 0,92 |3p [5/2] ; J = 2\rangle
 \end{aligned}$$


---

Tableau V-5

De manière générale, on posera :

$$|2p_i ; J_i\rangle = \sum_{j_p k} \alpha_i(j_1, K) |3p ; j_1 [K] ; J_i\rangle \quad (V-63)$$

Nous avons omis les états  $2p_1$  et  $2p_3$  dont le moment cinétique  $J$  est nul et qui ne sont pas couplés au métastable ainsi que l'état  $2p_9$  qui est un état pur de Racah de  $j_1 = 3/2$  et qui n'est donc que très faiblement couplé aux niveaux de la configuration  $4d'$ .

Dans la suite, nous aurons également besoin du défaut d'énergie  $\hbar(\omega - \omega_i)$  où  $\hbar\omega$  est l'énergie d'un photon et  $\hbar\omega_i$  est la différence d'énergie entre le niveau  $2p_i$  et le métastable. Ces résultats sont rassemblés sur le Tableau V-6 pour chaque niveau  $2p_i$  et pour chaque énergie de photon.

correspondant à une absorption à deux photons vers un niveau de la sous-configuration 4d'. Les écarts sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ .

niveau résonnant à deux photons	$4s'_1$ (J=1)	$4s''_1$ (J=2)	$4s'''_1$ (J=3)	$4s''''_1$ (J=2)
$2p_2$	- 113,7	- 119,1	- 119,6	- 120,1
$2p_{10}$	2667,1	2661,7	2661,2	2660,7
$2p_5$	152,7	147,3	146,8	146,3
$2p_7$	803,2	797,8	797,3	796,8
$2p_4$	66,3	60,9	60,4	59,9
$2p_6$	609,0	603,6	603,1	602,6
$2p_8$	1100,6	1095,2	1094,7	1094,2

Tableau V-6

En utilisant (III-33) et (V-63) on trouve :

$$\langle e; j_e [K_e]; J_e || Q^k || g; j_g [K_g]; J_g \rangle = (-1)^{J_g + J_e} e^{\sqrt{2k+1}} \sum_{\substack{i, j_1, K \\ j'_1, K'}} \alpha_i(j_1, K) \alpha_i(j'_1, K') \times \\ \times \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_i \end{pmatrix} \frac{\langle e; j_e [K_e]; J_e || \vec{d} || 3p; j_1 [K]; J_i \rangle \langle 3p; j'_1 [K']; J_i || \vec{d} || g; j_g [K_g]; J_g \rangle}{h(\omega - \omega_i)} \quad (\text{V-64})$$

On transforme l'élément de matrice réduit en découplant K et s puis j et l à l'aide d'une formule du type (III-27) :

$$\langle e; J_e [K_e]; J_e || \vec{d} || 3p; j_1 [K]; J_i \rangle = (-1)^{J+K+\frac{1}{2}+1} \sqrt{2J_e+1} \sqrt{2J_i+1} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_i \\ K & \frac{1}{2} & K_e \end{pmatrix} \times$$

$$\langle e; j_e K_e || \vec{d} || 3p; j_1 K \rangle$$

et

$$\langle e; j_e K_e || \vec{d} || 3p; j_1 K \rangle = \delta_{j_1 j_e} (-1)^{K_e+j_e+1+1} \sqrt{2K_e+1} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} K & 1 & K_e \\ 1_e & j_e & 1 \end{pmatrix} \langle e || \vec{d} || 3p \rangle$$

Cette formule suppose évidemment que le hamiltonien d'interaction avec le rayonnement ne modifie pas le moment cinétique du coeur. Par ailleurs,  $1$  et  $1_e$  sont égaux respectivement à  $1$  et  $2$ .

D'où :

$$\langle e; j_e [K_e]; J_e || \vec{d} || 3p; j_1 [K]; J_i \rangle = \delta_{j_1 j_e} (-1)^{J_i+2K_e+j_e+\frac{3}{2}} \sqrt{2J_e+1} \sqrt{2J_i+1} \sqrt{2K_e+1} \times$$

$$\times \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} J_e & 1 & J_i \\ K & \frac{1}{2} & K_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K & 1 & K_e \\ 1_e & j_e & 1 \end{pmatrix} \langle e || \vec{d} || 3p \rangle$$

On en déduit la valeur du coefficient  $\langle e || q^k || g \rangle$  défini par :

$$\langle e || q^k || g \rangle = \frac{\langle e; j_e [K_e]; J_e || q^k || g; j_g [K_g]; J_g \rangle}{\sqrt{(2k+1)} \langle e || \vec{d} || 3p \rangle \langle 3p || \vec{d} || g \rangle} \quad (V-65)$$

$$|\langle e || q^k || g \rangle|^2 = (2J_e+1)(2J_g+1)(2K_e+1)(2K_g+1) \left| \sum_{i,K,K'} (-1)^{J_i+2K'} \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ 1 & 1 & J_i \end{pmatrix} \right| \times$$

$$\times \frac{\alpha_i(j_e, K) \alpha_i(j_g, K')}{h(\omega - \omega_i)}$$

$$\times \frac{1}{(2J_i+1) \sqrt{(2K+1)(2K'+1)}} \begin{pmatrix} J_e & J_i & 1 \\ K & K_e & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & J_g & 1 \\ K_g & K' & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \times$$

$$\times \left| \begin{pmatrix} K_e & K & 1 \\ 1 & 1_e & j_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K' & K_g & 1 \\ 1_g & 1 & j_g \end{pmatrix} \right|^2 \quad (V-66)$$

Les calculs de ces quantités dans le cas des niveaux de la sous-configuration  $4d'$  sont détaillés dans l'Appendice VII ; on trouve (l'unité est le  $\text{cm}^2$ ) :

$$|\langle 4d' [3/2] 1 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 22 \cdot 10^{-8}$$

$$|\langle 4d' [3/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 80 \cdot 10^{-8} \quad |\langle 4d' [3/2] 2 || q^0 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 0,1 \cdot 10^{-8}$$

$$|\langle 4d' [5/2] 3 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 224 \cdot 10^{-8}$$

$$|\langle 4d' [5/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 28 \cdot 10^{-8} \quad |\langle 4d' [5/2] 2 || q^0 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 14 \cdot 10^{-8}$$

On pourrait penser, par analogie avec le cas du sodium, que seule la partie quadripolaire de l'opérateur excitation à deux photons pourrait coupler l'état métastable aux états de la sous-configuration  $4d'$ , l'électron optique effectuant une transition d'un niveau  $s$  à un niveau  $d$ . *Il n'en est rien* : on peut constater que l'élément de matrice réduit de  $q^0$  est non nul entre les états  $3s [3/2] 2$  et  $4d' [5/2] 2$ . Cela est dû au fait que le défaut d'énergie de la transition à un photon est petit devant la structure fine de la configuration  $2p^5 3p$  (cf. Tableau V-6), et l'on ne peut définir le rang des opérateurs excitations que par rapport à  $\vec{J}$  (cf. paragraphe III-2-c).

Le calcul fait ci-dessus suppose que les niveaux de la sous-configuration  $4d'$  peuvent être représentés par des états purs du couplage de Racah. Or nous avons montré au paragraphe V-5 que les fonctions d'onde des niveaux  $4s''_1$  et  $4s'''_1$  apparaissent en fait comme un mélange de fonctions d'onde d'états de Racah  $4d' [5/2] 2$  et  $4d' [3/2] 2$ . En prenant les fonctions d'onde (V-57), on trouve :

$$\langle 4s''_1 || q^k || 1s_5 \rangle = \cos \epsilon \langle 4d' [3/2] 2 || q^k || 3s [3/2] 2 \rangle + \sin \epsilon \langle 4d' [5/2] 2 || q^k || 3s [3/2] 2 \rangle$$

$$\langle 4s'''_1 || q^k || 1s_5 \rangle = - \sin \epsilon \langle 4d' [3/2] 2 || q^k || 3s [3/2] 2 \rangle + \cos \epsilon \langle 4d' [5/2] 2 || q^k || 3s [3/2] 2 \rangle$$

En utilisant le mélange de fonctions d'onde (V-59) et les valeurs des paramètres  $\langle e || q^k || g \rangle$  (avec leur signe), on trouve :

$$|\langle 4s_1'' | |q^2| |1s_5\rangle|^2 = 60.10^{-8} \quad |\langle 4s_1'' | |q^0| |1s_5\rangle|^2 = 0,6.10^{-8}$$

$$|\langle 4s_1''' | |q^2| |1s_5\rangle|^2 = 48.10^{-8} \quad |\langle 4s_1''' | |q^0| |1s_5\rangle|^2 = 14.10^{-8}$$

On en déduit les valeurs théoriques des coefficients  $R(1s_5, 4s_1^{(i)})$  définis par V-62 et mesurés dans la partie précédente :

$$R(1s_5, 4s_1^{(i)}) = \frac{|\langle 4s_1^{(i)} | |q^0| |1s_5\rangle|^2}{|\langle 4s_1^{(i)} | |q^2| |1s_5\rangle|^2}$$

	valeur expérimentale	valeur théorique	valeur niveau relais $2p_4$
$R(1s_5, 4s_1'')$	< 0,1	0,01	2,9
$R(1s_5, 4s_1''')$	$0,38 \pm 0,16$	0,29	2,9

Tableau V-7

Les valeurs expérimentales sont en assez bon accord avec le calcul théorique.

On a également porté sur le Tableau V-7 la valeur théorique que l'on obtient en se limitant dans le calcul au niveau relais au défaut d'énergie le plus petit, à savoir le niveau  $2p_4$ , on peut constater que cette valeur est en très net désaccord avec la valeur expérimentale (on obtient d'ailleurs exactement le même résultat pour  $R = 2,9$  si on prend comme *seul* niveau relais dans le calcul le niveau  $2p_2$  ou le niveau  $2p_5$ ). *Les effets d'interférence sont donc extrêmement importants dans cette expérience.*

## V - 7. LES EFFETS DE PRESSION

La plupart des expériences présentées jusqu'ici ont été réalisées à des pressions de néon de l'ordre de 0,6 torr. Cependant, chaque fois que cela a été possible, nous avons utilisé des cellules à des pressions différentes afin de contrôler nos mesures et pouvoir faire une extrapolation à pression nulle. Il est bien connu en effet que, sous l'influence des collisions, une transition optique s'élargit et son centre se déplace. Nous avons d'ailleurs montré expérimentalement dans le cas du sodium <sup>29</sup> que la méthode des transitions à deux photons se révèle extrêmement intéressante pour ce genre d'études. Par ailleurs, pour la transition aboutissant au niveau  $4s_1'''$  ( $J = 2$ ), on peut s'interroger sur la forme de raie d'absorption. En effet l'opérateur transition à deux photons est dans ce cas la superposition d'un opérateur isotrope et d'un opérateur quadripolaire, et nous avons montré au Chapitre III qu'il est alors possible que la raie d'absorption ait deux constantes d'élargissement (et de déplacement) correspondant aux élargissements du scalaire optique et du quadripole optique. Nous rassemblons les résultats expérimentaux dans un premier paragraphe, puis nous les commentons dans un second paragraphe.

### a) Résultats expérimentaux

Nous avons étudié les effets de pression dans des cellules de néon naturel sur la raie correspondant au <sup>20</sup>Ne. Nous considérons d'abord le cas de la transition aboutissant au niveau  $4s_1'''$  ( $J = 2$ ). Un exemple d'enregistrement obtenu pour une pression de 2 torr est présenté sur la Figure V-10. On peut comparer la raie d'absorption à une lorentzienne, on constate qu'elle en diffère très peu ; il semble donc qu'il y ait une seule constante d'élargissement identique pour le quadripole optique et pour le scalaire optique. Les autres transitions étant soit purement quadripolaire soit quasiment quadripolaire (niveau  $4s_1''$  ( $J = 2$ )), il n'y a qu'une seule constante d'élargissement.

$^{20}\text{Ne}$

2 Torr

$1s_5 \rightarrow 4s_1''''$

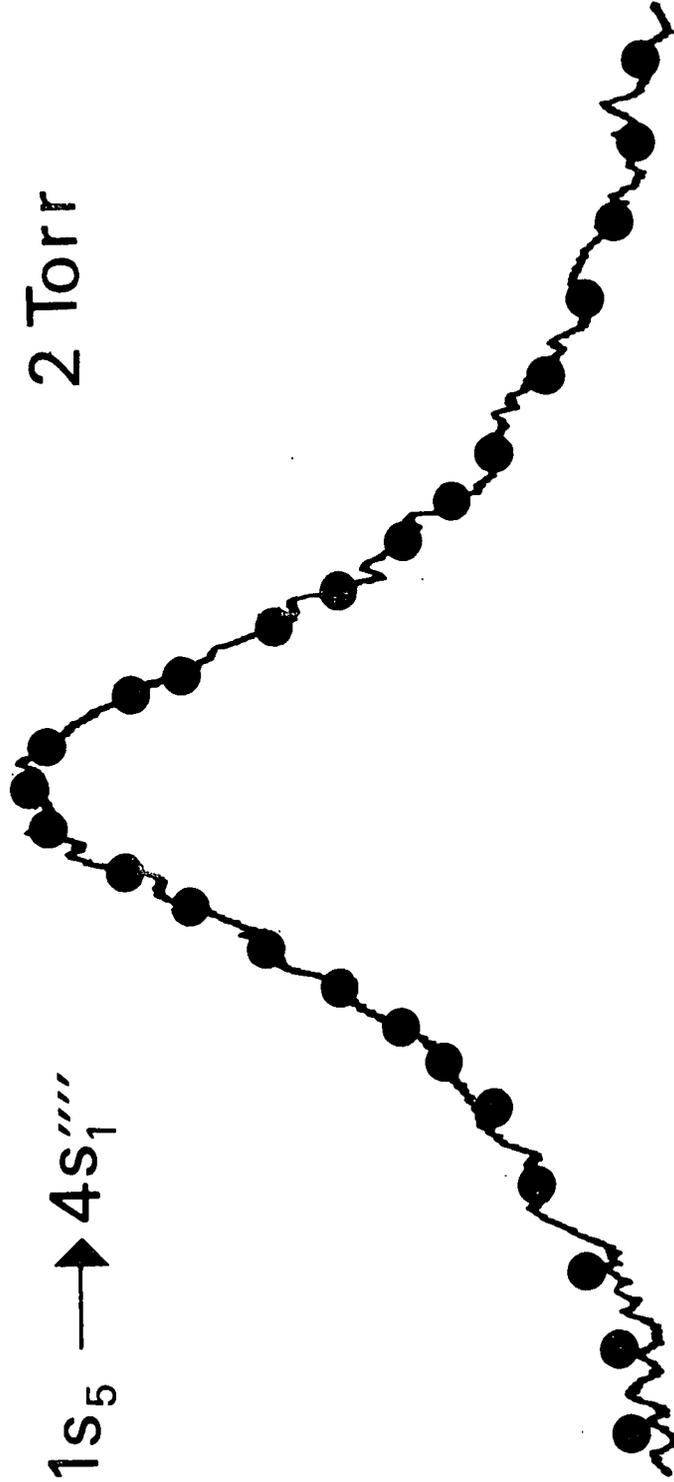


FIGURE V - 10

COMPARAISON ENTRE LA RAIE D'ABSORPTION EXPERIMENTALE A DEUX PHOTONS ABOUTISSANT AU NIVEAU  $4s_1''''$   
ET UNE LORENTZIENNE

On a porté sur la Figure V-11 la largeur des raies en fonction de la pression.

Les résultats concernant l'élargissement et le déplacement de ces transitions sont reportés sur le Tableau V-8. Nous n'avons pas pu faire une étude systématique sur la transition aboutissant au niveau  $4s_1'$  ( $J = 1$ ) à cause du rapport signal/bruit insuffisant. Cependant une mesure faite à 0,6 torr avec une cellule placée dans un Fabry-Pérot montre que la largeur de cette transition est plus large que la raie aboutissant au niveau  $4s_1'''$  ( $J = 3$ ) d'environ 10 MHz.

	élargissement (MHz/torr)	déplacement (MHz/torr)
$1s_5 \rightarrow 4s_1''$	$28 \pm 2$	$- 8 \pm 3$
$1s_5 \rightarrow 4s_1'''$	$29 \pm 4$	$- 6 \pm 2$
$1s_5 \rightarrow 4s_1''''$	$28 \pm 2$	$- 5 \pm 3$

Tableau V-8

Ces élargissements et déplacements sont mesurés sur l'énergie de la transition. On peut constater que, pour les trois transitions envisagées, l'élargissement et le déplacement sont les mêmes aux incertitudes expérimentales près. Par rapport aux mesures antérieures faites sur le sodium<sup>29</sup>, la précision sur le déplacement est bien moins bonne : cela tient au fait que, dans le cas des expériences sur le sodium, le faisceau LASER était divisé en deux, de manière qu'une partie du faisceau traversait une cellule de sodium pur, tandis que l'autre traversait une cellule contenant du sodium et le gaz rare à une pression variable. L'enregistrement *simultané* des raies d'absorption à deux photons sur les deux cellules permettait de mesurer avec une grande précision les petits déplacements. Dans le cas du néon, l'échelle des fréquences est étalon-

les largeurs sont repérées par rapport  
à l'énergie des niveaux (x 2 fréquence du LASER)

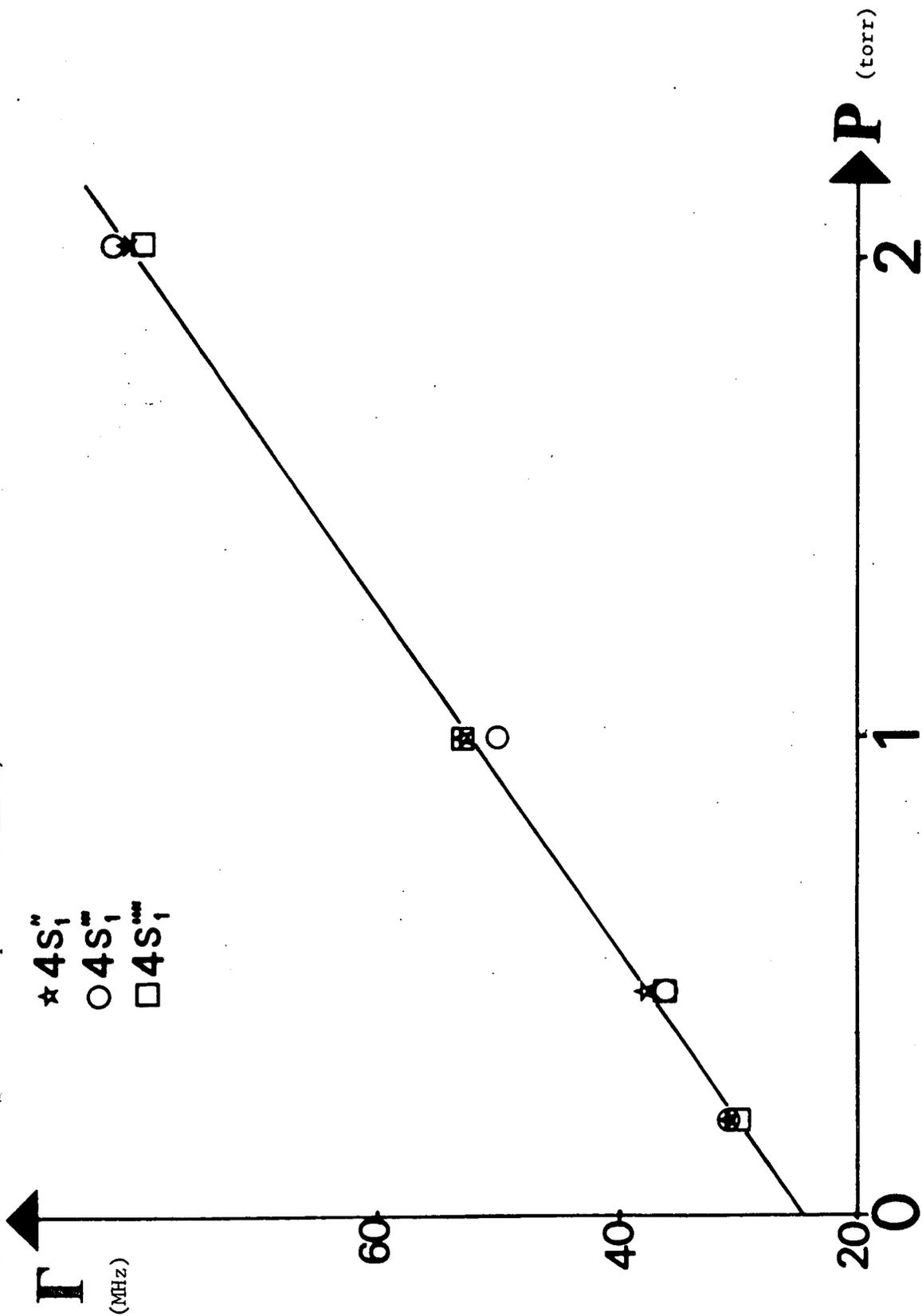


FIGURE V - 11

LARGEUR DES RAIES D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS EN FONCTION DE LA PRESSION

née par le Fabry-Pérot de 75 MHz d'intervalle entre ordres et la position des résonances est repérée par rapport aux pics de ce Fabry-Pérot. L'inconvénient de ce système est que le Fabry-Pérot dérive à cause des effets de température, et ce sont les non-linéarités à moyen terme de ces dérives qui limitent la précision des mesures. Il aurait été évidemment bien meilleur d'employer un système à deux cellules, comme pour le sodium, mais cela aurait nécessité une duplication longue et coûteuse du montage expérimental. Nous pensons qu'il est plus rentable pour la suite de ces expériences de thermostatier le Fabry-Pérot de mesure, de façon à limiter ses dérives à moins de 1 MHz.

#### b) Interprétation qualitative de ces résultats

Nous nous limitons dans ce paragraphe à quelques remarques qualitatives qui permettent d'interpréter certains des résultats observés. Il est clair que tout argument quantitatif nécessite la connaissance au moins sommaire des courbes de potentiel d'interaction électrostatique Ne (excité) - Ne (fondamental).

Pour tous les niveaux de la sous-configuration  $4d'$ , à l'exception du  $4s'_1$  ( $J = 1$ ), les collisions Ne (excité) - Ne (fondamental) ne sont pas résonnantes\* puisque le moment cinétique du néon dans le niveau fondamental est nul alors qu'il diffère de 1 pour tous les niveaux envisagés. Au contraire, le niveau  $4s'_1$  ( $J = 1$ ) est directement couplé au niveau fondamental, et il faut envisager pour ce niveau simultanément les collisions résonnantes et les collisions non résonnantes. Il apparaît de toute façon clairement que c'est ce couplage direct au niveau fondamental par une transition dipolaire électrique qui rend la largeur de la raie correspondant au  $4s'_1$  différente de celles des autres niveaux de la sous-configuration  $4d'$ . N'ayant fait qu'une seule mesure à 0,6 torr, nous ne pouvons pas séparer dans cette largeur supplémentaire la part qui revient à la largeur naturelle et la part qui revient aux collisions résonnantes.

---

\* Cela veut dire que le potentiel d'interaction diffère d'un potentiel en  $\frac{1}{r^3}$

Nous essayons maintenant d'expliquer pourquoi la raie d'absorption à deux photons aboutissant au niveau  $4s''''$  ( $J = 2$ ) est lorentzienne, c'est à dire pourquoi les élargissements du scalaire et du quadripole optique sont les mêmes.

L'élargissement du multipole optique d'ordre  $k$  reliant les niveaux  $J_g$  et  $J_e$  est égal à (cf. Appendice IV, formule App(IV-21)) :

$$G_{eg}(k) = \{egJ_e J_g | \phi(k) | egJ_e J_g\} + \frac{1}{2} (\Gamma_e + \Gamma_g) \quad (V-67)$$

avec

$$\phi(k) = 2\pi N_p \int_0^{+\infty} f(v) dv \int_0^{+\infty} \Pi^{(k)}(b,v) b db$$

$N_p$  représente le nombre d'atomes de néon dans l'état fondamental,  $f(v)$  est la fonction de distribution des vitesses, et  $\Pi^{(k)}(b,v)$  est égal à (cf. formule App (IV-6)) :

$$\{egJ_e J_g | \Pi^{(k)}(b,v) | egJ_e J_g\} = 1 - \sum_{\chi, \sigma} (-1)^{k+\chi+J_e+J_g} \begin{pmatrix} J_e & J_e & \chi \\ J_g & J_g & k \end{pmatrix} S_{\sigma}^{\chi}(eJ_e, eJ_e) \quad x$$

$$x \quad S_{\sigma}^{\chi}(gJ_g, gJ_g)^* \quad (V-68)$$

$S_{\sigma}^{\chi}(\alpha J_{\alpha}, \beta J_{\beta})$  est la composante de la matrice de collision  $S$  (occorrespondant à un paramètre d'impact  $b$  et à une vitesse relative  $v$ ) sur la base standard de l'espace de Liouville.

Pour la transition considérée, remarquons que le potentiel d'interaction électrostatique est bien plus grand dans l'état excité que dans le métastable. En effet, les dimensions de l'atome dans l'état excité sont bien plus grandes et la polarisabilité croit en conséquence. Pratiquement, sur une très grande plage de paramètre d'impact, la collision désoriente l'état excité alors qu'elle n'a aucun effet sur l'état métastable. Dans ces conditions, tout se passe comme si le potentiel d'interaction était nul dans l'état métastable, auquel cas seul la partie isotrope  $S_{\sigma}^0(gJ_g, gJ_g)$  est non nulle :

$$S_{\sigma}^{\chi}(gJ_g, gJ_g) \sim \delta_{\chi^0} \delta_{\sigma^0} \quad (V-69)$$

En portant cette valeur dans l'expression (V-68) donnant  $\Pi^{(k)}$ , on constate que la somme se limite au terme  $\chi = 0$  :

$$\{egJ_e J_g | \Pi^{(k)}(b, v) | egJ_e J_g\} \sim 1 - \frac{S_o^0(eJ_e, eJ_e)}{\sqrt{(2J_g+1)(2J_e+1)}} \quad (V-70)$$

Cette expression ne dépendant pas de l'ordre  $k$  du multipole, *tous les multipoles optiques doivent présenter le même déplacement et le même élargissement.*

Un argument de même nature permet de suspecter pourquoi les élargissements et les déplacements sont pratiquement les mêmes pour les trois niveaux envisagés. On peut, en première approximation, considérer que le terme prédominant dans l'interaction électrostatique entre un atome excité et un atome dans l'état fondamental est dû à l'électron optique de l'atome excité : c'est à dire que l'on assimile le coeur de l'atome excité à une charge positive ponctuelle. Cette approximation est sans doute assez bonne pour les collisions à moyenne et longue distance. Elle doit par contre être mauvaise pour les collisions à courte distance. Compte tenu de la valeur de la section efficace d'élargissement de la transition à deux photons déduite du Tableau V-8 qui est de l'ordre de  $450 \text{ \AA}^2$ , on peut penser que l'influence des collisions à courte distance est relativement petite. Dans ces conditions, il suffit de calculer la matrice de collision  $S$  pour un électron externe sans spin, puis de coupler le moment cinétique  $l_e$  de cet électron avec le "spin" du coeur  $j_e$  puis avec le spin électronique  $s$ . Un calcul très simple montre alors que :

$$\frac{S_o^0(e, j_e, l_e, s(J_e); e, j_e, l_e, s(J_e))}{\sqrt{2J_e + 1}} = \frac{S_o^0(e l_e, e l_e)}{\sqrt{2l_e + 1}} \quad (V-71)$$

En comparant cette expression avec (V-70), on constate que l'effet des collisions sur le déplacement et l'élargissement de la transition doit être le même pour les transitions aboutissant aux deux niveaux de  $J = 2$  et au niveau de  $J = 3$ . Dans le cas du niveau de  $J = 1$ , ce calcul n'est pas complet car il ne

tient pas compte des collisions résonnantes.

Il est difficile d'être plus précis si l'on ne connaît pas le potentiel d'interaction dans l'état excité. Notons simplement que, si on fait l'hypothèse d'une interaction de Van der Waals sans partie anisotrope, on peut calculer exactement le déplacement et l'élargissement de la raie <sup>30</sup>. Avec ce type de potentiel, on trouve :

34 MHz/torr pour l'élargissement

- 12 MHz/torr pour le déplacement

Le résultat pour le déplacement diffère sensiblement de la valeur expérimentale, montrant ainsi que ce modèle est insuffisant.

Une remarque probablement plus intéressante peut être faite en comparant les données du néon à celle que l'on a trouvée précédemment pour les collisions sodium - néon <sup>29</sup>. Les valeurs trouvées pour l'élargissement et le déplacement de la transition à deux photons sur la raie 3S-4D étant fort peu différentes de celles obtenues pour le néon, cela semble confirmer que les hypothèses que nous faisons sur l'influence respective de l'état excité et de l'état métastable d'une part, de l'électron optique et du coeur de l'autre sont réalistes.

Il semblerait intéressant de prolonger cette comparaison, d'autant plus qu'il existe des calculs de courbe de potentiel pour les couples sodium - gaz rares <sup>31</sup>. Des calculs faits à partir de ces courbes ont probablement plus de sens que la comparaison avec un hypothétique potentiel de Van der Waals qui paraît difficile à justifier. On peut d'ailleurs avoir un test encore plus fin des potentiels en étudiant non seulement la relaxation des multiples optiques, mais également celles des observables de l'état excité (orientation, alignement etc...).

Le domaine est vaste ... Il sera étudié dans la thèse de F. Biraben.

## C O N C L U S I O N

En résumé, les principaux résultats de notre travail sont les suivants :

- Mise en évidence de la suppression de l'élargissement Doppler des résonances d'absorption à deux photons dans une onde stationnaire.
- Application de la méthode à la mesure de structures fines et hyperfines de niveaux excités du sodium et du néon.
- Application de la méthode à la mesure d'écarts isotopiques dans le cas du néon.
- Développement d'un formalisme théorique pour interpréter les intensités des raies d'excitation à deux photons.

Nous espérons que ces premiers résultats auront convaincu le lecteur de l'intérêt que peut présenter la spectroscopie d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler.

Nous avons volontairement limité notre étude à quelquesunes des possibilités de la méthode (mesures de structure et hyperfine, mesures d'é-

cartes isotopiques) mais, avec un peu plus de temps, il aurait été possible d'accéder à d'autres paramètres : facteurs de Landé, mesure absolue des différences d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental (le néon est un étalon secondaire de longueurs d'onde). En outre, nous n'avons pas approfondi les résultats concernant les effets de pression.

En fait, notre étude avait d'abord un but démonstratif : montrer que l'on peut éliminer l'élargissement Doppler dans une transition à deux photons et poser les bases théoriques pour interpréter les spectres d'absorption à deux photons. Ce n'est que dans un second temps, et essentiellement à propos du néon, que nous avons cherché à exploiter la méthode pour mesurer des paramètres dans les états excités des atomes.

Les résultats obtenus sont d'ailleurs encourageants à deux titres :

- Nous avons pu mesurer un grand nombre de paramètres en un laps de temps relativement court, ce qui prouve la puissance de la méthode.
- Les résultats obtenus ont parfois été en net désaccord avec les prévisions théoriques. Cela montre que l'étude de ces niveaux très excités n'est pas dénuée d'intérêt et que les mécanismes de couplage dans ces niveaux n'ont pas toujours été évalués avec la précision suffisante.

Les prolongements de ces expériences sont multiples. A court terme, nous envisageons d'étudier systématiquement les configurations  $2p^54d$  et  $2p^55s$  du néon ; nous aurons ainsi une base expérimentale plus riche pour l'étude des écarts isotopiques et pour celle du mélange des fonctions d'onde.

Nous envisageons également de faire une étude plus sérieuse des effets de pression. Dans un premier temps, nous étudierons les déplacements et l'élargissement des raies d'absorption  $3S - 4D$  et  $3S - 5S$  du sodium par collision contre des atomes de gaz rares, ainsi que la relaxation des multipôles de l'état excité. Ces expériences devraient se poursuivre dans un second temps par l'étude des collisions dans les états de Rydberg du rubidium (que l'on peut atteindre aisément à deux photons).

A plus long terme, il y a dans le domaine des transitions à deux photons des possibilités de recherche réellement séduisantes : l'étude des transitions entre les niveaux 1S et 2S de l'hydrogène et du positronium ou la mise au point d'étalons de longueur basés sur cette méthode sont des exemples de tels sujets.



## A P P E N D I C E I

TRANSITION A DEUX PHOTONS : VALIDITE DE L'APPROXIMATION  
D'UN SEUL NIVEAU RELAIS

Nous cherchons dans cette partie à trouver une majoration de l'erreur que l'on commet sur la probabilité de transition en se limitant au seul niveau  $r_0$  dans le calcul de cette probabilité. Ainsi que nous l'avons remarqué dans le Chapitre I, la convergence de la série (l'indice de la série  $r$  correspond au niveau relais  $r$ ) est plus rapide quand on choisit la formule obtenue à partir du hamiltonien  $-\vec{D}\vec{E}$ . C'est pourquoi nous cherchons la majoration sur cette série de préférence à celle obtenue à partir du hamiltonien  $-\vec{P}\vec{A}$ . Après avoir établi ces majorations, nous testerons la validité de l'approximation d'un seul niveau relais sur le cas de la transition  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  du sodium, puis sur une transition du calcium ionisé. Sur ce dernier exemple, nous montrerons que, dans le cadre de cette approximation, les résultats obtenus à partir du hamiltonien  $-\vec{D}\vec{E}$  sont bien meilleurs que ceux obtenus à partir du hamiltonien  $-\vec{P}\vec{A}$ .

a) Majoration de l'erreur commise en se limitant à un seul niveau relais

La probabilité de transition à résonance  $\overline{\Gamma}_g$  est égale à (cf. (I-7) et (I-9)) :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 h^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} \right|^2 \frac{1}{\Gamma_e} \quad \text{App(I-1)}$$

Dans la somme sur r nous séparons le terme lié à  $r_0$  des autres :

$$\begin{aligned} \overline{\Gamma}_g = & \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 h^2 \Gamma_e} \left[ \left| \frac{\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle \langle r_0 | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_0 g}} \right|^2 \right. \\ & + \left| \sum_{r \neq r_0} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} \right|^2 \\ & \left. + 2 \operatorname{Re} \frac{\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle \langle r_0 | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_0 g}} \sum_{r \neq r_0} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} \right] \end{aligned} \quad \text{App(I-2)}$$

Si l'approximation d'un seul niveau relais  $r_0$  est justifiée, le premier terme correctif est le terme croisé

$$2 \operatorname{Re} \frac{\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle \langle r_0 | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_0 g}} \sum_{r \neq r_0} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}}$$

L'erreur commise  $\Delta \overline{\Gamma}_g$  en se limitant au seul niveau  $r_0$  est égale à

$$\Delta \overline{\Gamma}_g = \frac{2n^2 \omega^2}{\epsilon_0^2 h^2 \Gamma_e} \left| \frac{\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle \langle r_0 | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_0 g}} \right| \left| \sum_{r \neq r_0} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} \right| \quad \text{App(I-3)}$$

Soit  $\overline{\Gamma}_g(r_0)$  la probabilité de transition obtenue en se limitant au seul niveau  $r_0$  :

$$\overline{\Gamma}_g(r_o) = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_o^2 \hbar^2 \Gamma_e} \left| \frac{\langle e | D_\lambda | r_o \rangle \langle r_o | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_o g}} \right|^2 \quad \text{App(I-4)}$$

d'où, en comparant  $\overline{\Gamma}_g$  App(I-3) et  $\overline{\Gamma}_g(r_o)$  App(I-4) :

$$\frac{\Delta \overline{\Gamma}_g}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} = \frac{2 \left| \sum_{r \neq r_o} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r g}} \right|}{\left| \frac{\langle e | D_\lambda | r_o \rangle \langle r_o | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_o g}} \right|} \quad \text{App(I-5)}$$

L'approximation qui consiste à ne conserver que le terme croisé n'est évidemment valable qu'à la condition :

$$\frac{\Delta \overline{\Gamma}_g}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} < 1$$

On transforme l'équation App(I-5) en une inégalité :

$$\frac{\Delta \overline{\Gamma}_g}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} \leq 2 \sum_{r \neq r_o} \frac{\left| \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r g}} \right|}{\left| \frac{\langle e | D_\lambda | r_o \rangle \langle r_o | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_o g}} \right|}$$

Soit  $(\Delta \omega_r)_{\min}$  le plus petit des dénominateurs d'énergie différent de  $\Delta \omega_{r_o}$

$$\frac{\Delta \overline{\Gamma}_g}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} \leq 2 \frac{\Delta \omega_{r_o}}{(\Delta \omega_r)_{\min}} \frac{\sum_{r \neq r_o} |\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle|}{|\langle e | D_\lambda | r_o \rangle \langle r_o | D_\lambda | g \rangle|}$$

On transforme cette inégalité en utilisant l'inégalité du produit scalaire (ou inégalité de Schwarz) :

$$\frac{\overline{\Delta\Gamma}_g}{\overline{\Gamma}_g(r_0)} \leq 2 \frac{\Delta\omega_{r_0}}{(\Delta\omega_r)_{\min}} \frac{\sqrt{\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2} \sqrt{\sum_{r \neq r_0} |\langle r | D_\lambda | g \rangle|^2}}{|\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle \langle r_0 | D_\lambda | g \rangle|} \quad \text{App(I-6)}$$

On transforme de manière différente (en vue des applications) chacune des racines carrées. Considérons d'abord  $\sqrt{\sum_{r \neq r_0} |\langle r | D_\lambda | g \rangle|^2}$ . En utilisant la formule (I-10) de définition des forces d'oscillateur, on trouve :

$$\begin{aligned} |\langle r | D_\lambda | g \rangle|^2 &= |\langle r J_r || r || g J_g \rangle|^2 \frac{|\langle J_r 1 m_r \lambda | J_g m_g \rangle|^2}{(2J_g + 1)} \\ |\langle r | D_\lambda | g \rangle|^2 &= \frac{3 h}{2m\omega_{rg}} f_{gr} |\langle J_r 1 m_r \lambda | J_g m_g \rangle|^2 \end{aligned} \quad \text{App(I-7)}$$

Très fréquemment, tous les Clebsch-Gordan intervenant dans ces formules seront les mêmes. Par exemple, pour une transition entre un niveau  $S_{1/2}$  et un niveau  $4D_{5/2}$  d'un alcalin, les seuls niveaux relais possibles sont des  $nP_{3/2}$ . De manière plus générale, pour une transition entre des niveaux S et D ou S et S des alcalins, les seuls niveaux relais envisageables sont les niveaux  $nP$  (il faut prendre alors les forces d'oscillateurs en L comme nous l'avons fait au Chapitre IV dans le cas de la transition  $3S - 5S$ ). Dans ces conditions, on obtient :

$$\sum_{r \neq r_0} |\langle r | D_\lambda | g \rangle|^2 \leq \frac{3 h}{2m(\omega_{rg})_{\min}} |\langle J_r 1 m_r \lambda | J_g m_g \rangle|^2 \sum_{r \neq r_0} f_{gr} \quad \text{App(I-8)}$$

où  $h(\omega_{rg})_{\min}$  est la plus petite différence d'énergie entre le niveau fondamental et les niveaux relais  $r$  différents de  $r_0$ . Par ailleurs, toutes les forces d'oscillateur issues du niveau fondamental sont positives. En appliquant la règle de Reiche-Thomas-Kuhn <sup>1</sup>, on trouve pour un atome à  $Z$  électrons :

$$\sum_{r \neq r_0} f_{gr} = Z - f_{gr_0} \quad \text{App(I-9)}$$

d'où :

$$\frac{\sqrt{\sum_{r \neq r_0} |\langle r | D_\lambda | g \rangle|^2}}{|\langle r_0 | D_\lambda | g \rangle|} \leq \sqrt{\frac{\omega_{r_0 g}}{(\omega_{r g})_{\min}}} \sqrt{\frac{Z - f_{gr_0}}{f_{gr_0}}} \quad \text{App(I-10)}$$

Considérons maintenant l'autre terme  $\frac{\sqrt{\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2}}{|\langle r_0 | D_\lambda | g \rangle|}$ , une majoration analogue à la précédente peut présenter des problèmes parce que  $(\omega_{er})_{\min}$  peut être très petit ; par ailleurs, toutes les forces d'oscillateurs ne sont pas de mêmes signes si les niveaux  $r$  sont situés de part et d'autre de  $e$ . *Si tous les niveaux relais (y compris  $r_0$ ) sont situés au-dessus de  $e$* , alors il est possible d'appliquer la même majoration que App(I-10) ; on obtient :

$$\frac{\sqrt{\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2}}{|\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle|} \leq \sqrt{\frac{\omega_{r_0 e}}{(\omega_{re})_{\min}}} \sqrt{\frac{Z - f_{er_0}}{f_{er_0}}} \quad \text{App(I-11)}$$

Remarquons que l'on a pris les forces d'oscillateurs en absorption à partir du niveau  $e$ . Ce résultat suppose aussi qu'il n'y a pas de niveau situé en-dessous de  $e$  et qui soit couplé à  $e$  et non à  $g$ . Si cela était le cas, il faudrait remplacer  $Z - f_{er_0}$  par une autre majoration en appliquant par exemple les règles de sommation partielle sur les forces d'oscillateur (cf. Kuhn <sup>2</sup> p. 68). *Si tous les niveaux relais sont situés au-dessus de  $g$  et  $e$ , la majoration de  $-\frac{\Delta \bar{\Gamma}_g}{\bar{\Gamma}_g(r_0)}$  (App I-6) devient :*

$$\frac{\Delta \bar{\Gamma}_g}{\bar{\Gamma}_g(r_0)} \leq 2 \frac{(\Delta \omega_{r_0})}{(\Delta \omega_r)_{\min}} \sqrt{\frac{\omega_{r_0 g} \omega_{r_0 e}}{(\omega_{r g})_{\min} (\omega_{re})_{\min}}} \sqrt{\frac{(Z - f_{gr_0})(Z - f_{er_0})}{f_{gr_0} f_{r_0 e}}} \quad \text{App(I-12)}$$

Si les conditions précédentes ne sont pas vérifiées, on ne peut appliquer la majoration (App I-11). Nous transformons alors de manière différente

$$\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2 :$$

$$\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2 \leq \sum_r |\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | e \rangle|$$

La dépendance angulaire de  $\langle e | D_\lambda | r \rangle$  et de  $\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle$  sera en général la même. En introduisant la valeur moyenne du carré du rayon de l'atome  $\langle r^2 \rangle_e$  dans l'état  $e$ , on en déduit :

$$\frac{\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2}{|\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle|^2} \leq \frac{(2J_e + 1) \langle r^2 \rangle_e}{|\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle|^2} \quad \text{App(I-13)}$$

En introduisant la force d'oscillateur  $f_{r_0 e}$ , on obtient :

$$\frac{\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2}{|\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle|^2} \leq \frac{2 m \omega_{er_0}}{3 \hbar} \frac{2 J_e + 1}{2 J_{r_0} + 1} \frac{\langle r^2 \rangle_e}{f_{r_0 e}} \quad \text{APP(I-14)}$$

On transforme cette expression en utilisant le rayon de Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me}$  et l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène  $E_I = \frac{e}{2a_0}$  ; il vient :

$$\frac{\sum_{r \neq r_0} |\langle e | D_\lambda | r \rangle|^2}{|\langle e | D_\lambda | r_0 \rangle|^2} \leq \frac{(2J_e + 1)}{3(2J_{r_0} + 1) f_{er_0}} \frac{\hbar \omega_{er_0}}{E_I} \frac{\langle r^2 \rangle_e}{a_0^2} \quad \text{App(I-15)}$$

On en déduit, en utilisant les formules App(I-6) et App(I-10) la majoration suivante de  $\frac{\Delta \bar{\Gamma}_g}{\bar{\Gamma}_g}$  :

$$\frac{\Delta \bar{\Gamma}_g}{\bar{\Gamma}_g(r_0)} < 2 \frac{\Delta \omega_{r_0}}{(\Delta \omega)_r \min} \sqrt{\frac{\omega_{r_0 g}}{(\omega_{rg}) \min} \frac{(Z - f_{gr_0})}{f_{gr_0}} \frac{(2J_e + 1)}{3(2J_{r_0} + 1) f_{er_0}} \frac{\hbar \omega_{er_0}}{E_I} \frac{\langle r^2 \rangle_e}{a_0^2}}$$

App(I-16)

En utilisant les nombres quantiques effectifs  $n_e^*$  et  $n_{r_0}^*$  des états  $e$  et  $r$ , on peut donner une forme moins rigoureuse, mais plus maniable, de cette majoration :

$$\hbar \omega_{er_0} = E_I \left( \frac{1}{n_{r_0}^{*2}} - \frac{1}{n_e^{*2}} \right)$$

$$\langle r^2 \rangle_e \lesssim \frac{5}{2} n_e^{*4} a_0^2$$

$$\frac{\Delta\bar{\Gamma}_g}{\bar{\Gamma}_g(r_o)} \leq \frac{\Delta\omega_{r_o}}{(\Delta\omega_r)_{\min}} \frac{n_e^*}{n_{r_o}^*} \sqrt{\frac{n_e^{*2} - n_{r_o}^{*2}}{10 \frac{2J_e + 1}{3} \frac{\omega_{r_o g}}{2J_{r_o} + 1} \frac{(Z - f_{gr_o})}{(\omega_{rg})_{\min} f_{gr_o} f_{r_o e}}} \quad \text{App(I-17)}$$

b) Approximation d'un seul niveau relais dans le cas de la transition  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  du sodium

Nous appliquons la formule App(I-17) avec les valeurs suivantes prises ou déduites des tables du N.B.S. <sup>3</sup>, le niveau relais  $r_o$  étant comme dans le Chapitre I le niveau  $3P_{3/2}$  :

$$\Delta\omega_{r_o} = 301 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\Delta\omega_r)_{\min} = 12998 \text{ cm}^{-1}$$

$$n_e^* = 3,99$$

$$n_{r_o}^* = 2,18$$

$$\omega_{r_o g} = 16973 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\omega_{rg})_{\min} = 30273 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{correspond au niveau } 4P_{3/2})$$

$$f_{gr_o} = 0,63$$

$$f_{r_o e} = 0,09$$

Par ailleurs on peut dans cette expression remplacer  $(Z - f_{gr_o})$  par  $(\frac{2}{3} - f_{gr_o})$  ; en effet, on considère le sodium comme un atome à un électron <sup>\*</sup> et on remarque que les niveaux  $nP_{1/2}$  ne peuvent pas servir de niveau relais. On trouve :

$$\frac{\Delta\bar{\Gamma}_g}{\bar{\Gamma}_g(r_o)} \leq 0,14$$

\* Cela n'est pas en toute rigueur exact, la somme des forces d'oscillateurs  $\sum_{p=3} f_{3S, np}$  étant très légèrement supérieure à 1 <sup>4</sup>.

L'utilisation de l'approximation d'un seul niveau relais  $r_0$  est donc parfaitement applicable au cas de la transition  $3S_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$ . Un calcul analogue montre que cette approximation est également valable dans le cas de la transition aboutissant au niveau 5S.

c) Comparaison entre les résultats donnés par les hamiltoniens  
 $\vec{DE}$  et  $\vec{PA}$  sur l'exemple de  $Ca^+$

Nous avons choisi l'exemple de  $Ca^+$  parce qu'il illustre de façon très convaincante les dangers qu'il y a à prendre l'approximation d'un seul niveau relais à partir de la formule donnée par le hamiltonien  $\vec{PA}$ .

Les niveaux d'énergie du  $Ca^+$  sont représentés sur la Figure (A I-1) ; on envisage une éventuelle transition à deux photons entre les niveaux  $4S_{1/2}$  et  $3D_{5/2}$ . Nous prenons le niveau  $4P_{3/2}$  comme niveau relais prépondérant  $r_0$ . Nous calculons d'abord l'erreur commise en utilisant un seul terme dans la formule obtenue à partir du hamiltonien  $\vec{DE}$ . Pour cela nous utilisons la majoration App(I-12) qui est parfaitement adaptée, tous les niveaux relais possibles étant situés au-dessus des niveaux de départ et d'arrivée de la transition à deux photons. Les valeurs numériques nécessaires au calcul sont déduites des tables du N.B.S. <sup>3</sup> et des mesures de Gallagher <sup>5</sup>

$$\Delta\omega_{r_0} = 18406 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\Delta\omega_r)_{\min} = 53653 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{correspond au niveau } 5P_{3/2})$$

$$\omega_{r_0g} = 25414 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{r_0e} = 11703 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\omega_{rg})_{\min} = 60613 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{correspond au niveau } 5P_{3/2})$$

$$(\omega_{re})_{\min} = 46902 \text{ cm}^{-1}$$

$$f_{gr_0} = 0,66 \pm 0,02$$

$$f_{er_0} = 0,05$$

En assimilant par ailleurs l'atome de  $Ca^+$ , comme l'atome de sodium dans le

# Ca<sup>+</sup>

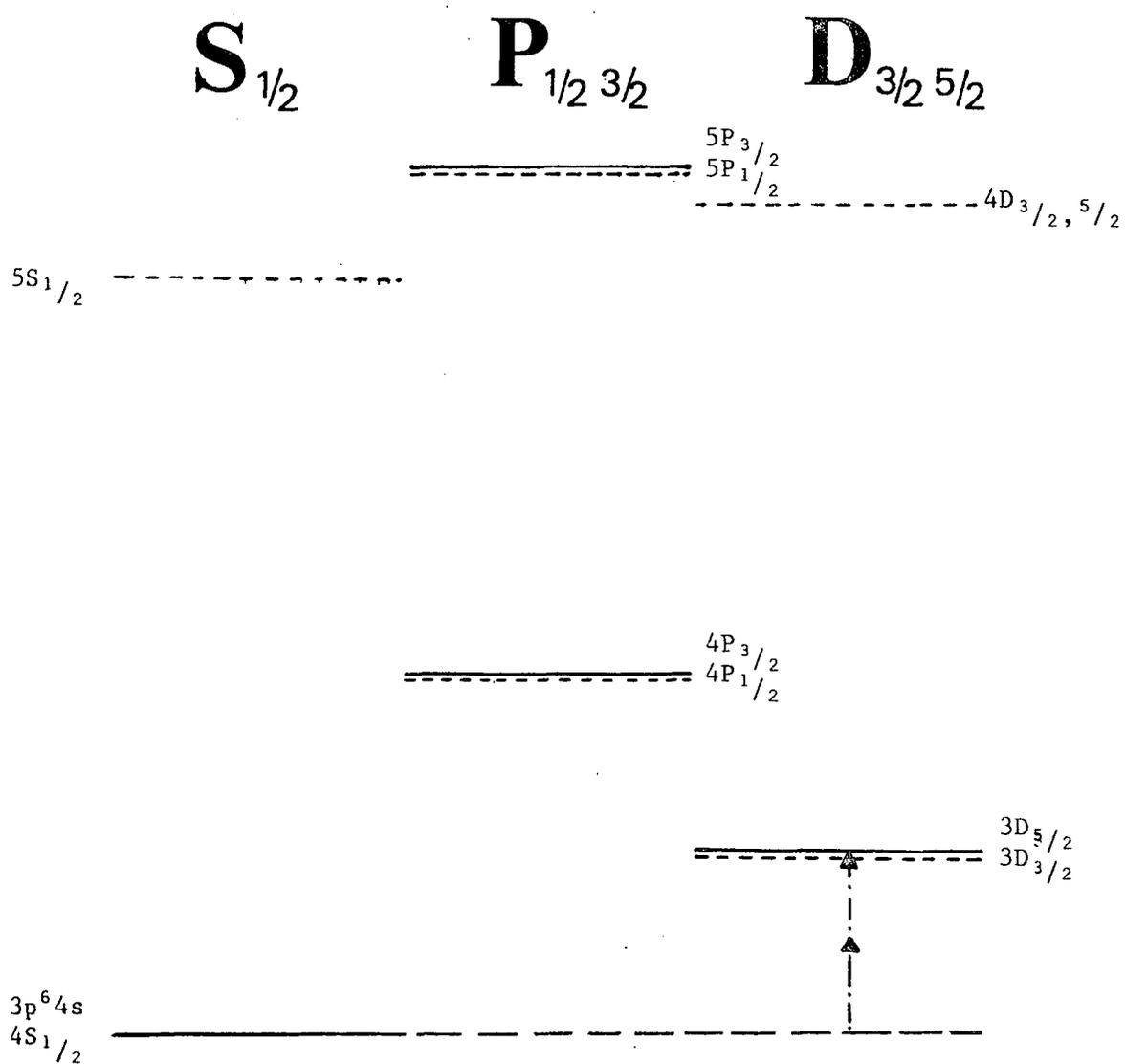


FIGURE A - I - 1

NIVEAUX D'ENERGIE DU CALCIUM IONISE

paragraphe précédent, à un atome à un électron, on déduit :

$$\frac{\Delta \overline{\Gamma}_g}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} < 0,2 \quad \text{App(I-18)}$$

L'approximation du seul niveau relais se révèle donc bonne si on utilise la formule obtenue à partir du hamiltonien -  $\vec{D}\vec{E}$ .

Comparons cette valeur de  $\overline{\Gamma}_g(r_o)$  à celle  $\overline{\Gamma}'_g(r_o)$  obtenue en faisant la même approximation sur la formule obtenue à partir du hamiltonien -  $\vec{P}\vec{A}$  :

$$\overline{\Gamma}'_g = \overline{\Gamma}_g = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_o^2 \hbar^2 \Gamma_e} \left| \sum_r \frac{\omega_{er} \omega_{rg}}{\omega^2} \frac{\langle e | D_\lambda | r \rangle \langle r | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{rg}} \right|^2 \quad \text{App(I-19)}$$

$$\overline{\Gamma}'_g(r_o) = \frac{n^2 \omega^2}{\epsilon_o^2 \hbar^2 \Gamma_e} \left| \frac{\omega_{e r_o} \omega_{r_o g}}{\omega^2} \frac{\langle e | D_\lambda | r_o \rangle \langle r_o | D_\lambda | g \rangle}{\omega - \omega_{r_o g}} \right|^2 \quad \text{App(I-20)}$$

On constate immédiatement, en comparant App(I-4) et App(I-20)

$$\frac{\overline{\Gamma}'_g(r_o)}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} = \left| \frac{\omega_{e r_o} \omega_{r_o g}}{\omega^2} \right|^2 \quad \text{App(I-21)}$$

soit, en utilisant les valeurs numériques utilisées ci-dessus :

$$\frac{\overline{\Gamma}'_g(r_o)}{\overline{\Gamma}_g(r_o)} = 36,6$$

La comparaison de ce résultat et de la majoration App(I-18) montre que, dans ce cas précis, l'approximation d'un seul niveau relais sur la formule App(I-19) obtenue au moyen du hamiltonien -  $\vec{P}\vec{A}$  conduit à un résultat près de trente fois plus grand que le résultat exact.

Cet exemple justifie notre méfiance à l'égard d'approximations hâtives sur les formules obtenues à partir du hamiltonien d'interaction  $-\vec{P}\vec{A}$ . En ce qui concerne la formule obtenue à partir du hamiltonien  $-\vec{D}\vec{E}$ , il semble que l'approximation d'un seul niveau relais puisse être utilisée avec prudence, les majorations App(I-12) et App(I-16) que nous avons démontrées pouvant à l'occasion servir à se rassurer sur la validité de l'approximation.

## A P P E N D I C E    I I

ETUDE DES PROCESSUS D'ABSORPTION DE DEUX PHOTONS  
DANS LA THEORIE DE "L'ATOME HABILLE"

Les calculs que nous développons ci-dessous sont inspirés de la théorie de l'atome habillé <sup>1</sup>, et plus particulièrement de l'application de cette théorie au pompage optique qui est exposée dans la thèse de J. Dupont-Roc <sup>2</sup>.

I - RAPPELS SUR L'ATOME HABILLE

Nous appelons  $\mathcal{H}_R$  le hamiltonien du rayonnement. Ses états propres sont les états  $|n_1, n_2\rangle$  où  $n_1$  et  $n_2$  désignent les nombres des photons dans les modes 1 et 2 :

$$\mathcal{H}_R |n_1, n_2\rangle = (n_1 \hbar \omega_1 + n_2 \hbar \omega_2) |n_1, n_2\rangle \quad \text{App(II-1)}$$

$\mathcal{H}_R$  ne tient compte que des modes "remplis" du champ de rayonnement.

Pour tenir compte des modes vides du champ électromagnétique qui sont responsables de la durée de vie finie des niveaux excités, nous ajoutons à l'énergie  $\hbar \omega_j$  d'un niveau excité une partie imaginaire  $i \hbar \frac{\Gamma_j}{2}$ .  $\Gamma_j$  est l'inverse de la durée de vie naturelle du niveau  $j$ . Nous appelons  $\mathcal{H}_0$  le "hamiltonien" de l'atome libre, son action sur les états  $|g\rangle$ ,  $|r\rangle$ ,  $|e\rangle$  s'écrit :

$$\mathcal{H}_0 |g\rangle = \hbar \omega_g |g\rangle$$

$$\mathcal{H}_0 |r\rangle = \hbar \left( \omega_r + i \frac{\Gamma_r}{2} \right) |r\rangle$$

$$\mathcal{H}_0 |e\rangle = \hbar \left( \omega_e + i \frac{\Gamma_e}{2} \right) |e\rangle$$

Les états propres de  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R$  sont les états  $|r\rangle \otimes |n_1, n_2\rangle$  que nous notons plus simplement  $|r, n_1, n_2\rangle$ .

En fait le hamiltonien du système total "atome + photons optiques" est la somme de  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R$  et d'un hamiltonien d'interaction entre l'atome et le champ. Ce dernier terme est lui-même la somme de deux termes  $\mathcal{V}_1$  et  $\mathcal{V}_2$  (cf. (II-9)).  $\mathcal{V}_1$  (res.  $\mathcal{V}_2$ ) est un opérateur qui couple les niveaux  $g$  et  $e$  à des niveaux  $r$  de parité différente avec absorption ou émission d'un photon du mode 1 (res. du mode 2). C'est parce que  $\mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2$  peut au second degré mélanger  $|g, n_1, n_2\rangle$  avec, par exemple,  $|e, n_1-1, n_2-1\rangle$  que le niveau fondamental acquiert une durée de vie finie. C'est le calcul de cette durée de vie du niveau fondamental perturbé par le champ électromagnétique que nous présentons maintenant.

II - PROBABILITE D'ABSORPTION DE DEUX PHOTONS

Calculons les états propres de  $\mathcal{H}$  dans les conditions définies précédemment, en employant la théorie des perturbations appliquée à un niveau non dégénéré ( $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R$  étant le hamiltonien principal,  $\delta_1 + \delta_2$  la perturbation). Il peut sembler paradoxal de considérer  $|g, n_1, n_2\rangle$  et  $|e, n_1-1, n_2-1\rangle$  comme étant non dégénérés alors que ces niveaux ont mêmes énergies lorsque  $\delta\omega$  est nul. En fait, comme nous avons ajouté des termes complexes à l'énergie des niveaux (cf. App(II-2)), il faut comparer les "énergies complexes" de ces niveaux<sup>3</sup>. Or celles-ci sont différentes parce que l'énergie du niveau  $|e, n_1-1, n_2-1\rangle$  contient un terme imaginaire, alors qu'il n'y en a pas pour  $|g, n_1, n_2\rangle$ . Dans ces conditions, comme l'a remarqué Lamb<sup>3</sup>, tant que le couplage entre deux niveaux de même énergie (réelle) est petit devant la différence des largeurs naturelles des niveaux, les fonctions d'onde des niveaux perturbés sont peu mélangées et il est justifié d'employer la théorie des perturbations de la même façon qu'à un niveau non dégénéré.

Pour simplifier l'exposé, nous supposons que les niveaux atomiques  $g$  et  $e$  sont non dégénérés. L'état propre  $\overline{|g, n_1, n_2\rangle}$  de  $\mathcal{H}$  a pour expression, en se limitant au 2e ordre de la série de perturbations :

$$\begin{aligned} \overline{|g, n_1, n_2\rangle} &= |g, n_1, n_2\rangle + \sum_r [\alpha_1(r) |r, n_1-1, n_2\rangle + \alpha_2(r) |r, n_1, n_2-1\rangle] + \\ &+ \frac{R_{12}}{\hbar(2\omega - \omega_{eg} - i\frac{\Gamma_e}{2})} |e, n_1-1, n_2-1\rangle + \frac{R_{11}}{\hbar(2\omega - 2kV_x - \omega_{eg} - i\frac{\Gamma_e}{2})} |e, n_1-2, n_2\rangle + \\ &+ \frac{R_{22}}{\hbar(2\omega + 2kV_x - \omega_{eg} - i\frac{\Gamma_e}{2})} |e, n_1, n_2-2\rangle + \frac{P_{12}}{2kV_x} |g, n_1+1, n_2-1\rangle + \frac{P_{21}}{(-2kV_x)} |g, n_1-1, n_2+1\rangle. \end{aligned}$$

App(II-3)

Les divers symboles  $\alpha_1(r)$ ,  $R_{12}$  etc... sont détaillés dans le Tableau A II-1 :

$$\begin{aligned}
\alpha_1(r) &= \frac{\langle r, n_1-1, n_2 | \vartheta_1 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
\alpha_2(r) &= \frac{\langle r, n_1, n_2-1 | \vartheta_2 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
R_{12} &= \sum_r \frac{\langle e, n_1-1, n_2-1 | \vartheta_1 | r, n_1, n_2-1 \rangle \langle r, n_1, n_2-1 | \vartheta_2 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
&\quad + \sum_r \frac{\langle e, n_1-1, n_2-1 | \vartheta_2 | r, n_1-1, n_2 \rangle \langle r, n_1-1, n_2 | \vartheta_1 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
R_{11} &= \sum_r \frac{\langle e, n_1-2, n_2 | \vartheta_1 | r, n_1-1, n_2 \rangle \langle r, n_1-1, n_2 | \vartheta_1 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
R_{22} &= \sum_r \frac{\langle e, n_1, n_2-2 | \vartheta_2 | r, n_1, n_2-1 \rangle \langle r, n_1, n_2-1 | \vartheta_2 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
P_{12} &= \sum_r \frac{\langle g, n_1+1, n_2-1 | \vartheta_1 | r, n_1, n_2-1 \rangle \langle r, n_1, n_2-1 | \vartheta_2 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \\
P_{21} &= \sum_r \frac{\langle g, n_1-1, n_2+1 | \vartheta_2 | r, n_1-1, n_2 \rangle \langle r, n_1-1, n_2 | \vartheta_1 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})}
\end{aligned}$$

Tableau A II-1

(Tous les dénominateurs d'énergie ont été remplacés par  $\hbar(\omega - \omega_{rg})$ , ce qui est justifié par l'hypothèse 1 du paragraphe II-3).

Le champ électromagnétique mélange la fonction d'onde du niveau  $|g, n_1, n_2\rangle$  à celle de divers autres états :

- le couplage avec les niveaux  $|r, n_1-1, n_2\rangle$  et  $|r, n_1, n_2-1\rangle$  est responsable du light-shift <sup>4</sup> .

- le couplage avec les niveaux  $|e, n_1-1, n_2-1\rangle$  et  $|e, n_1-2, n_2\rangle$  et  $|e, n_1, n_2-2\rangle$  introduit une durée de vie finie pour l'état  $|g, n_1, n_2\rangle$  . En effet, la pro-

babilité, le système étant dans l'état  $|g, n_1, n_2\rangle$ , de se trouver dans l'état atomique  $e$  est égale à :

$$P = \left| \frac{R_{12}}{\hbar(2\delta\omega - i\frac{\Gamma_e}{2})} \right|^2 + \left| \frac{R_{11}}{\hbar(2\delta\omega - 2kV_x - i\frac{\Gamma_e}{2})} \right|^2 + \left| \frac{R_{22}}{\hbar(2\delta\omega + 2kV_x - i\frac{\Gamma_e}{2})} \right|^2 \quad \text{App(II-4)}$$

La probabilité pour un système se trouvant dans l'état  $e$  de disparaître est égale à  $\Gamma_e$  pour une unité de temps. On en déduit que  $|g, n_1, n_2\rangle$  acquiert une durée de vie égale à  $1/\Gamma_g$  avec :

$$\Gamma_g = P \Gamma_e \quad \text{App(II-5)}$$

$$\Gamma_g = \Gamma_e \left[ \frac{|R_{12}|^2}{\hbar^2(4\delta\omega^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4})} + \frac{|R_{11}|^2}{\hbar^2[(2\delta\omega - 2kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}]} + \frac{|R_{22}|^2}{\hbar^2[(2\delta\omega + 2kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}]} \right] \quad \text{App(II-6)}$$

Remarquons que cette formule, tout comme le développement App(II-3) n'est valable que si les divers  $R_{ij}$  ( $i, j = 1$  ou  $2$ ) sont petits devant la largeur  $\hbar\Gamma_e$  du niveau excité. On retrouve ainsi la condition de Lamb et l'hypothèse 2 du paragraphe II-3 :

$$|R_{ij}| \ll \Gamma_e \rightarrow \Gamma_g \ll \Gamma_e \quad \text{App(II-6)}$$

On peut noter également que le champ électromagnétique couple  $|g, n_1, n_2\rangle$  à  $|g, n_1-1, n_2+1\rangle$  ; ceci correspond à un processus Raman stimulé où l'atome absorbe un photon se propageant dans un sens et émet un photon se propageant en sens inverse. Puisque la durée de vie de ces deux niveaux est identique, le couplage mélange complètement les niveaux lorsqu'ils ont même énergie, c'est à dire quand  $V_x$  est voisin de 0. On vérifie aisément que le développement App(II-3) n'est pas valable dans ce cas. C'est ce qui nécessite l'hypothèse (3) du paragraphe II-3.

Après avoir étudié le vecteur propre  $|g, n_1, n_2\rangle$ , nous étudions maintenant la valeur propre associée.

### III - EFFET STARK DYNAMIQUE (OU LIGHT-SHIFT)

Nous calculons la valeur propre associée à  $|g, n_1, n_2\rangle$  en faisant un calcul de perturbation au 4e ordre. Ce calcul est d'ailleurs relativement simple parce que seuls les termes d'ordres pairs du développement sont non nuls. Soit  $\overline{\hbar\omega_g}$  l'énergie perturbée du niveau

$$\overline{\omega_g} = \omega_g + n_1\omega_1 + n_2\omega_2 + \omega_g' + \omega_g'' - i \frac{\Gamma_g}{2} \quad \text{App(II-7)}$$

$\omega_g'$  est le light-shift calculé habituellement <sup>4</sup> :

$$\begin{aligned} \hbar\omega_g' = & \sum_r \frac{\langle g, n_1, n_2 | \vartheta_1 | r, n_1-1, n_2 \rangle \langle r, n_1-1, n_2 | \vartheta_1 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} + \\ & + \sum_r \frac{\langle g, n_1, n_2 | \vartheta_2 | r, n_1, n_2-1 \rangle \langle r, n_1, n_2-1 | \vartheta_2 | g, n_1, n_2 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{rg})} \end{aligned} \quad \text{App(II-8)}$$

La comparaison entre ce terme et la largeur du niveau excité est faite au paragraphe II-4.

$\omega_g''$  est la partie réelle du terme d'ordre 4 :

$$\hbar\omega_g'' = \frac{2 \delta\omega |R_{12}|^2}{4\delta\omega^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} + \frac{2 (\delta\omega - kV_x) |R_{11}|^2}{4(\delta\omega - kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} + \frac{2 (\delta\omega + kV_x) |R_{22}|^2}{4(\delta\omega + kV_x)^2 + \frac{\Gamma_e^2}{4}} + \frac{|P_{12}|^2 - |P_{21}|^2}{2kV_x} \quad \text{App(II-9)}$$

Il est facile de voir que ces termes sont toujours très petits. Le dernier terme est par exemple au plus de l'ordre de  $\frac{\omega_g'^2}{kV_x}$ , or ces calculs n'ont de sens que pour les atomes qui appartiennent aux classes de vitesses  $kV_x \gtrsim \Gamma_e$  (cf. hypothèse 3 du paragraphe II-3). On en conclut que ce dernier terme ne peut être plus grand que  $\Gamma_e$  que si  $\omega_g'$  est lui-même plus grand que  $\Gamma_e$ . Les autres termes sont tous plus petits que  $\frac{|R_{ij}|^2}{\Gamma_e}$ , c'est à dire (si les faisceaux 1 et 2 ont mêmes intensités) que ces termes sont au plus du même ordre de grandeur que  $\hbar\Gamma_g$  et donc plus petits que la largeur du niveau excité.

Quant à la partie imaginaire de  $\overline{\omega_g}$ , elle correspond à la durée de vie finie du niveau  $|g, n_1, n_2\rangle$  et sa valeur est celle calculée précédemment (App(II-5)).

Pour retrouver les formules du Chapitre II, on remplace  $\vartheta_1$  et  $\vartheta_2$  par leur valeur (II-9) dans les expressions trouvées dans cette partie.

## A P P E N D I C E    I I I

## ETUDE DU CAS OU LES DEUX PHOTONS EXCITATEURS

## ONT DES FREQUENCES DIFFERENTES

Nous étudions le cas où l'atome transite du niveau fondamental  $g$  au niveau excité  $e$  en absorbant deux photons de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  différentes. Un tel schéma expérimental a été utilisé par Bjorkholm et Liao<sup>1</sup> ; son intérêt est que l'on peut augmenter d'un grand facteur la probabilité de transition en se rapprochant d'un niveau relais ; son inconvénient est qu'il apparait alors un effet Doppler résiduel proportionnel à la différence ( $\omega_1 - \omega_2$ ).

Dans ce cas, la probabilité d'absorber deux photons est égale à :

$$\Gamma_g = \frac{n_1 \omega_1 n_2 \omega_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \left| \frac{\langle e | \vec{D} \epsilon_2 | r \rangle \langle r | \vec{D} \epsilon_1 | g \rangle}{\hbar (\omega_1 - \omega_r)} + \frac{\langle e | \vec{D} \epsilon_1 | r \rangle \langle r | \vec{D} \epsilon_2 | g \rangle}{\hbar (\omega_2 - \omega_r)} \right|^2 \quad \text{App(III-1)}$$

Les polarisations des photons sont  $\vec{\epsilon}_1$  et  $\vec{\epsilon}_2$  et le nombre de photons dans chaque mode est  $n_1$  et  $n_2$ . On a en outre pris la convention  $\omega_g = 0$ , comme dans le Chapitre III.

On définit  $Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_1)$  de manière analogue à la formule (III-1) :

$$Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_1) = \vec{D}_{\epsilon_2} \frac{1}{\hbar\omega_1 - \mathcal{H}_0} \vec{D}_{\epsilon_1} \quad \text{App(III-2)}$$

et l'opérateur transition à deux photons  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1, \omega_2)$  :

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} [Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_1) + Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_2)] \quad \text{App(III-3)}$$

On peut écrire  $\overline{\Gamma}_g$  sous la forme :

$$\overline{\Gamma}_g = \frac{4n_1\omega_1 n_2\omega_2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \left| \langle e | Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1, \omega_2) | g \rangle \right|^2 \quad \text{App(III-4)}$$

On définit l'opérateur symétrique  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(\omega_1, \omega_2)$  par :

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{4} [Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1) + Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_1) + Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_2) + Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_2)] \quad \text{App(III-5)}$$

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} [Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(\omega_1) + Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(\omega_2)] \quad \text{App(III-5bis)}$$

On peut vérifier que, si  $\omega_1 = \omega_2$ , on retrouve bien la définition (III-2) de  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$ . On définit de même un opérateur antisymétrique  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^A(\omega_1, \omega_2)$  :

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^A(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{4} [Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_1) - Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1) + Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_2) - Q_{\epsilon_2 \epsilon_1}(\omega_2)] \quad \text{App(III-6)}$$

Compte tenu de ces définitions, l'opérateur transition à deux photons  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1, \omega_2)$  se décompose sur un opérateur symétrique (tenseurs de rang 0 et 2) et sur un opérateur antisymétrique (tenseur de rang 1) :

$$Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1, \omega_2) = Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(\omega_1, \omega_2) + Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^A(\omega_1, \omega_2) \quad \text{App(III-7)}$$

Remarquons dès maintenant une propriété intéressante de  $Q$  : si les polarisations des ondes aller et retour sont identiques, alors l'opérateur antisymétrique est nul et  $Q$  se ramène à un opérateur symétrique exactement comme dans le cas des opérateurs étudiés dans le Chapitre III. Donc la plupart des résultats du Chapitre III peuvent donc être appliqués sans grandes modifications dans ce cas précis.

En particulier, si la transition se fait entre des niveaux extrêmes de moments cinétiques différents  $J_e \neq J_g$ , alors l'opérateur  ${}^e g Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}(\omega_1, \omega_2)$  est un opérateur quadripolaire. Les intensités relatives des composantes hyperfines d'une transition à deux photons seront donc les mêmes que l'on utilise des fréquences identiques ou des fréquences différentes, du moment que les polarisations des ondes aller et retour sont identiques. Par contre, l'intensité totale sera différente. Un résultat analogue peut être énoncé sur l'opérateur isotrope si la transition se fait entre des niveaux de même moment cinétique, le moment cinétique étant inférieur à 1 ( $J_e = J_g$  et  $J_g = 0$  ou  $1/2$ ).

Par contre, si la transition se fait entre des niveaux de même moment cinétique, le moment cinétique du fondamental étant supérieur ou égal à 1, les intensités relatives des composantes hyperfines varieront quand on change  $\omega_1$  ( $\omega_1 + \omega_2$  restant constants). Cela est dû au fait que les éléments de matrice réduit des opérateurs isotropes et quadripolaires peuvent varier de façon différente avec  $\omega_1$  (Par exemple, l'interférence destructive sur la partie isotrope de l'opérateur excitation dans la transition  $1s \rightarrow 4s''_1$  du Chapitre V disparaît si l'on utilise des fréquences légèrement différentes.)

En vue d'éventuels calculs, il est intéressant d'introduire les composantes standard  $Q_q^k(\omega_1)$  et  $Q_q^k(\omega_2)$  définis de manière analogue à III-4 :

$$Q_q^k(\omega_i) = \sum_{q_1 q_2} \langle kq | 11q_1 q_2 \rangle D_{q_1} \frac{1}{\hbar \omega_i - \mathcal{E}_0} D_{q_2} \quad (i = 1, 2) \quad \text{App(III-8)}$$

En inversant cette relation, on trouve :

$$D_{q_1} \frac{1}{\hbar\omega_i - \mathcal{H}_0} D_{q_2} = \sum_{k,q} \langle kq | 11q_1q_2 \rangle Q_q^k(\omega_i) \quad \text{App(III-8bis)}$$

Si les polarisations excitatrices sont des polarisations standard, on trouve :

$$Q_{q_1q_2}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \sum_{k,q} [\langle kq | 11q_2q_1 \rangle Q_q^k(\omega_1) + \langle kq | 11q_1q_2 \rangle Q_q^k(\omega_2)]$$

d'où, en utilisant les relations de symétrie des Clebsch-Gordon :

$$Q_{q_1q_2}(\omega_1, \omega_2) = \sum_{k,q} \langle kq | 11q_1q_2 \rangle \left[ \frac{(-1)^k}{2} Q_q^k(\omega_1) + \frac{1}{2} Q_q^k(\omega_2) \right] \quad \text{App(III-9)}$$

Si les polarisations  $\vec{\varepsilon}_1$  et  $\vec{\varepsilon}_2$  ne sont pas des polarisations standard, on les décompose sur ces polarisations et on trouve :

$$Q_{\varepsilon_1\varepsilon_2}(\omega_1, \omega_2) = \sum_{k,q} a_q^k \left[ \frac{(-1)^k}{2} Q_q^k(\omega_1) + \frac{1}{2} Q_q^k(\omega_2) \right] \quad \text{App(III-10)}$$

Les coefficients  $a_q^2$  et  $a_q^0$  sont les mêmes que ceux que l'on obtient dans le cas où les fréquences sont égales (les polarisations restant  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ ). Il faut en outre calculer les coefficients  $a_q^1$  (cf. fin du paragraphe).

La formule App(III-10) généralise la formule (III-5) et peut être utilisée pour calculer des intensités de composantes hyperfines. En effet, il est facile de voir que l'on peut généraliser les formules (III-16) et (III-19) en remplaçant  $Q^k$  par  $\frac{1}{2}[Q^k(\omega_2) + (-1)^k Q^k(\omega_1)]$  et les éléments de matrice réduits peuvent être calculés au moyen des formules (III-27) et (III-33).

Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs des coefficients  $a_q^1$  dans le cas des polarisations standard, ces valeurs complètent le Tableau (III-1).

onde 1	$\sigma^-$	$\pi$	$\sigma^+$
onde 2	$q_1 = -1$	$q_1 = 0$	$q_1 = 1$
$\sigma^-$ $q_2 = -1$	$a_q^1 = 0$	$a_q^1 = -\delta_{q, -1}\sqrt{\frac{1}{2}}$	$a_q^1 = -\delta_{q, 0}\sqrt{\frac{1}{2}}$
$\pi$ $q_2 = 0$	$a_q^1 = \delta_{q, -1}\sqrt{\frac{1}{2}}$	$a_q^1 = 0$	$a_q^1 = -\delta_{q, 1}\sqrt{\frac{1}{2}}$
$\sigma^+$ $q_2 = 1$	$a_q^1 = \delta_{q, 0}\sqrt{\frac{1}{2}}$	$a_q^1 = \delta_{q, 1}\sqrt{\frac{1}{2}}$	$a_q^1 = 0$

—•—•—•—

A P P E N D I C E    I V

---

ELARGISSEMENT PAR COLLISIONS DES RAIES

D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS

Nous rappelons d'abord brièvement les résultats dans le cas des transitions dipolaires classiques en utilisant le formalisme développé par Omont <sup>1</sup>, <sup>2</sup>, puis nous montrons comment ces résultats peuvent être généralisés dans le cas des transitions à deux photons. Nous nous contentons de dégager quelques résultats importants qui sont utiles dans la partie expérimentale; une étude plus approfondie de ces effets de collision sera développée dans la thèse de F. Biraben <sup>3</sup>.

Nous supposons vérifiées les conditions de validité de l'approximation d'impact et nous utilisons l'approximation de la trajectoire classique (paramètre d'impact  $\vec{b}$ , vitesse relative  $\vec{v}$ ). Nous supposons en outre que le perturbateur est un atome diamagnétique dont le niveau fondamental est

bien séparé des autres niveaux afin que l'état du perturbateur ne soit pas modifié à l'issue de la collision (nous pensons essentiellement au cas des gaz rares).

L'effet d'une collision de paramètres  $\vec{b}$  et  $\vec{v}$  est représenté par une matrice de collision  $S(\vec{b}, \vec{v})$  qui décrit l'évolution de l'atome a en représentation d'interaction sous l'effet de la collision :

$$|\Psi_f\rangle = S(\vec{b}, \vec{v}) |\Psi_i\rangle \quad \text{App(IV-1)}$$

où  $|\Psi_i\rangle$  et  $|\Psi_f\rangle$  sont respectivement l'état initial et l'état final de l'atome a.

La modification moyenne de la matrice densité des atomes a sous l'effet des collisions dont les modules des paramètres sont b et v est :

$$\Pi(b, v)\rho = \rho - \langle S(\vec{b}, \vec{v}) \rho S^\dagger(\vec{b}, \vec{v}) \rangle \quad \text{App(IV-2)}$$

Les crochets représentent une moyenne par rapport à tous les angles possibles de  $\vec{b}$  et de  $\vec{v}$ .

La matrice  $\Pi(b, v)$  représente une transformation linéaire de l'espace de Liouville (auquel appartient la matrice densité  $\rho$ ). A partir de cette matrice, il est facile de trouver la matrice de relaxation  $\Phi$  qui décrit l'évolution de  $\rho$  sous l'effet des collisions :

$$\left[ \frac{d\rho}{dt} \right]_{\text{coll}} \gg = - \Phi |\rho \gg \quad \text{App(IV-3)}$$

On obtient  $\Phi$  en multipliant  $\Pi(b, \vec{v})$  par le nombre de perturbateurs par unité de volume  $N_p$  et en moyennant sur le nombre de collisions. Le nombre de collisions par unité de temps pour lesquelles le module de la vitesse relative est v et le paramètre d'impact est b est égal à

$$N_p v d(\pi b^2)$$

On en déduit :

$$\Phi = 2 \pi N_p \int_0^{+\infty} f(v) v dv \int_0^{+\infty} \Pi(b,v) b db \quad \text{App(IV-4)}$$

$f(v)$  étant la fonction de distribution de probabilité de  $v$ . La distribution des vitesses  $\vec{v}$  étant isotrope, les opérateurs  $\Pi(b,v)$  et  $\Phi$  seront invariants par rotation : ce sont des opérateurs scalaires, on peut leur appliquer le théorème de Wigner-Eckart (les notations sont identiques à celles du Chapitre III, voir note p. 52) :

$$\langle\langle \gamma \delta J_{\gamma} J_{\delta} k' q' | \Pi | \alpha \beta J_{\alpha} J_{\beta} k q \rangle\rangle = \delta_{kk'} \delta_{qq'} \{ \gamma \delta J_{\gamma} J_{\delta} | \Pi(k) | \alpha \beta J_{\alpha} J_{\beta} \} \quad \text{App(IV-5)}$$

On peut calculer ces éléments de matrices réduits à partir de la formule App(IV-2) ; on trouve <sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} \{ \gamma \delta J_{\gamma} J_{\delta} | \Pi(k) | \alpha \beta J_{\alpha} J_{\beta} \} &= \delta_{\alpha\gamma} \gamma_{\beta\delta} \delta_{J_{\alpha} J_{\gamma}} \delta_{J_{\beta} J_{\delta}} - \\ &- \sum_{\chi\sigma} (-1)^{k+\chi+J_{\beta}+J_{\gamma}} \begin{pmatrix} J_{\gamma} & J_{\alpha} & \chi \\ J_{\beta} & J_{\delta} & k \end{pmatrix} S_{\sigma}^{\chi}(\alpha J_{\alpha} \gamma J_{\gamma}) S_{\sigma}^{\chi}(\beta J_{\beta} \delta J_{\delta})^* \end{aligned} \quad \text{App(IV-6)}$$

$S_{\sigma}^{\chi}(\alpha J_{\alpha} \gamma J_{\gamma})$  étant la composante de la matrice de collision  $S$  sur la base standard de l'espace de Liouville :

$$S = \sum_{\chi\sigma} S_{\sigma}^{\chi}(\alpha J_{\alpha} \beta J_{\beta}) T_{\sigma}^{\chi}(\alpha J_{\alpha} \beta J_{\beta}) \quad \text{App(IV-7)}$$

Pour tenir compte de l'émission spontanée, on introduit l'opérateur (scalaire)  $G$  :

$$G = \Phi + \Gamma \quad \text{App(IV-8)}$$

Il est bien connu que la raie d'absorption à un photon est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du dipole électrique ; en supposant par exemple l'onde incidente de polarisation parallèle à  $Oz$  :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \overline{[D_z(0) D_z(t)]} dt \quad \text{App(IV-9)}$$

Le crochet représente la trace par rapport à la matrice densité stationnaire  $\rho_a$  du système

$$\overline{[D_z(0) D_z(t)]} = \operatorname{Tr} \rho_a \overline{D_z(0) D_z(t)} \quad \text{App(IV-10)}$$

Quant au trait surmontant  $D_z(0) D_z(t)$ , il signifie que l'on a moyenné sur les collisions.

En l'absence de collisions et d'émission spontanée, on a simplement :

$$D_z(t) = e^{iL_0 t} D_z(0) \quad \text{App(IV-11)}$$

où  $L_0$  est l'opérateur de l'espace de Liouville qui correspond au hamiltonien  $\mathcal{H}_0$  de l'atome libre : pour n'importe quel opérateur  $X$ , on a par définition

$$L_0 |X\rangle\rangle = |[\mathcal{H}_0, X]\rangle\rangle \quad \text{App(IV-12)}$$

Il est facile de vérifier que (en absence de champ magnétique) les vecteurs  $|\alpha\beta J_\alpha J_\beta kq\rangle\rangle$  sont états propres de  $L_0$  associés aux valeurs propres  $\hbar(\omega_\alpha - \omega_\beta)$ .

On suppose dans la suite que  $G$  et  $L_0$  commutent ; cela sera vrai notamment dans deux cas importants : si les niveaux d'énergie considérés sont très éloignés, la relaxation ne pourra pas les coupler, par exemple l'élément de matrice  $\langle\langle\alpha\beta|G|\gamma\delta\rangle\rangle$  sera nul si  $\alpha$  et  $\gamma$  ou  $\beta$  et  $\delta$  ont des énergies très différentes. D'autre part un calcul immédiat montre que les éléments de matrice  $\langle\langle\alpha\beta|[G, L_0]|\gamma\delta\rangle\rangle$  sont pratiquement nuls si  $\omega_\gamma - \omega_\delta \simeq \omega_\alpha - \omega_\beta$ . On pourra donc considérer des niveaux quasiment dégénérés comme par exemple des sous-niveaux Zeeman d'un atome <sup>1</sup>.

En présence de collisions, la fonction de corrélation du dipole électrique devient :

$$\overline{[D_z(0) D_z(t)]} = \operatorname{Tr} \rho_a D_z e^{(iL_0 - G)t} D_z \quad \text{App(IV-13)}$$

On suppose le niveau fondamental non polarisé :

$$\rho_a = \frac{1}{2J_g + 1} P_g \quad \text{App(IV-14)}$$

où  $P_g$  est le projecteur sur le niveau fondamental et que les niveaux sont bien séparés de telle manière que les raies d'absorption ne se recouvrent pratiquement pas. Dans ces conditions, si l'on considère la transition entre le niveau  $g$  et le niveau  $e$  de projecteur  $P_e$ , il vient, en utilisant App(IV-9), App(IV-13) et App(IV-14) :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{+\infty} \frac{1}{2J_g + 1} \operatorname{Tr}_a P_g D_z P_e e^{i(L_0 - \omega)t} e^{-Gt} P_e D_z P_g dt \quad \text{App(IV-15)}$$

Or  $P_e D_z P_g$  est proportionnel à  $|egJ_e J_g 10\rangle\rangle$  d'où, en utilisant le théorème de Wigner-Eckart et en intégrant :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{G'_{eg}(1)}{G'_{eg}(1)^2 + (\omega_e - \omega + G''_{eg}(1) - \omega)^2} \frac{1}{2J_g + 1} \operatorname{Tr}_a P_g D_z P_e D_z \quad \text{App(IV-16)}$$

avec

$$G_{eg}(1) = G'_{eg}(1) + iG''_{eg}(1) = \{egJ_e J_g | \Phi(1) | egJ_e J_g \} + \frac{1}{2} (\Gamma_e + \Gamma_g) \quad \text{App(IV-17)}$$

Comme cela est bien connu, on trouve une raie d'absorption lorentzienne avec une constante d'élargissement  $G'_{eg}(1)$  correspondant à la seule relaxation du dipole électrique. Remarquons que notre raisonnement s'applique à des niveaux possédant une dégénérescence Zeeman en absence de champ magnétique.

Comme l'ont montré Fiutak et Van Kranendonk<sup>4</sup> dans le cas de l'effet Raman, si l'énergie des niveaux relais est suffisamment différente de l'énergie du photon excitateur, la relaxation dans le niveau relais  $r$  n'a pas le temps d'agir et l'on obtient la forme de raie en remplaçant le dipole électrique par le tenseur Raman. Dans le cas des expériences à deux photons, la forme de raie sera définie par la fonction de corrélation de l'opérateur  $Q^S$  défini

$\epsilon_1 \epsilon_2$

au Chapitre III.

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} e^{-2i\omega t} [Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^{S+}(0) Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S(t)] dt \quad \text{App(IV-18)}$$

Le calcul se développe de manière analogue à celui d'une raie d'absorption dipolaire électrique jusqu'à la formule App(IV-15) qui doit être remplacée par :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} \frac{1}{2J_g + 1} e^{g Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^{S+}} e^{i(L_0 - 2\omega)t} e^{-Gt} e^{g Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S} dt \quad \text{App(IV-19)}$$

en utilisant le développement (III-16) de  $e^{g Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S}$ , en appliquant le théorème de Wigner-Eckart et en intégrant, on trouve :

$$I(\omega) = \sum_{k=0, 2} \frac{1}{2\pi} \frac{G'_{eg}(k)}{[G'_{eg}(k)]^2 + (\omega_e - \omega + G''_{eg}(k) - 2\omega)^2} \frac{1}{2k + 1} \frac{|\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle|^2}{q} \sum_q |a_q^k|^2 \quad \text{App(IV-20)}$$

avec

$$G_{eg}(k) = G'_{eg}(k) + i G''_{eg}(k) = \{e g J_e J_g | \Phi(k) | e g J_e J_g\} + \frac{1}{2}(\Gamma_e + \Gamma_g) \quad \text{App(IV-21)}$$

La raie d'absorption se présente donc comme la somme de deux lorentziennes ayant des élargissements correspondant à la relaxation du quadripole optique ( $k = 2$ ) et du scalaire optique ( $k = 0$ ). Le poids respectif de ces lorentziennes dépend de la polarisation des faisceaux excitateurs par l'intermédiaire de  $\sum_q |a_q^k|^2$  et des éléments de matrice atomique par l'intermédiaire des éléments de matrice réduit  $\frac{|\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle|^2}{2k + 1}$ .

Ramarquons que, très souvent, à cause de la symétrie des niveaux envisagés,  $Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}^S$  ne contient que des termes de même rang (isotrope ou quadripolaire) et que, dans ce cas, il n'y a qu'une seule lorentzienne.

## A P P E N D I C E V

CALCUL DE L'INTENSITE DES RAIES DE FLUORESCENCE SUIVANT UNE  
EXCITATION A DEUX PHOTONS ENTRE LES NIVEAUX 3S ET 4D DE  
L'ATOME DE SODIUM

I - FORMALISME GENERAL

Nous présentons dans cette partie le calcul des éléments de la matrice densité de l'atome dans l'état excité immédiatement après le processus d'excitation à deux photons (matrice de pompage). Ces résultats sont utiles d'une part pour le calcul des intensités de fluorescence, d'autre part pour la résolution de problèmes de résonance hertzienne et de collisions dans l'état excité.

En développant l'opérateur d'évolution au second ordre, on trouve la matrice de pompage dans l'état excité en fonction de la matrice densité stationnaire  $\rho_g$  dans l'état fondamental :

$$\left(\frac{d\rho_e}{dt}\right)_p = \frac{4n_1 n_2 \omega^2}{\epsilon_0^2 \Gamma_e} \sigma_e \quad \text{App(V-1)}$$

$$\text{avec } \sigma_e = e g_{Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}}^S \rho_g e g_{Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}}^{S+} \quad \text{Ipp(V-2)}$$

En utilisant la décomposition de  $e g_{Q_{\epsilon_1 \epsilon_2}}^S$  en opérateurs tensoriels irréductibles (cf. (III-11)), on obtient :

$$\sigma_e = \sum_{\substack{k=0,2 \\ k'=0,2 \\ q,q'}} \frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^*}{\sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1}} a_q^k a_{q'}^{k'*} T_q^k(eJ_e gJ_g) \rho_g \quad \times \\ \times T_{q'}^{k'+} (eJ_e gJ_g) \quad \text{App(V-3)}$$

Or il est facile de constater (cf. définition des  $T_q^k(eJ_e gJ_g)$  (III-9) que :

$$T_{q'}^{k'+} (eJ_e gJ_g) = (-1)^{J_e - J_g + q'} T_{-q'}^{k'} (gJ_g eJ_e)$$

d'où on déduit :

$$\sigma_e = \sum_{\substack{k=0,2 \\ k'=0,2 \\ q,q'}} \frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^*}{\sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1}} (-1)^{J_e - J_g - q'} a_q^k a_{-q'}^{k'*} \quad \times \\ \times T_q^k(eJ_e gJ_g) \rho_g T_{q'}^{k'}(gJ_g eJ_e) \quad \text{App(V-4)}$$

Nous introduisons de nouvelles quantités  $^{kk'} \Phi_Q^K$  définies de la manière suivante :

$$^{kk'} \Phi_Q^K = \sum_{q,q'} (-1)^{k'-q'} a_q^k a_{-q'}^{k'*} \langle KQ | k k' q q' \rangle \quad \text{App(V-5)}$$

Ces quantités généralisent les coefficients  $\Phi_q^k$  de la matrice densité du rayonnement qui apparaissent dans le cas des transitions à un photon (voir Faroux <sup>1</sup> (Thèse, chapitre V)).

La formule App(V-4) s'écrit en employant les notations de l'espace de Liouville :

$$|\sigma_e\rangle\rangle = \sum_{\substack{kk' \\ KQ}} kk' \Phi_Q^K L_Q^K |\rho_g\rangle\rangle \quad \text{App(V-6)}$$

$kk' L_Q^K$  étant l'opérateur de l'espace de Liouville défini par :

$$kk' L_Q^K |\rho_g\rangle\rangle = \sum_{q,q'} (-1)^{k'+J_e-J_g} \frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^*}{\sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1}} \quad \times$$

$$\times \langle KQ | kk' qq' \rangle T_q^k (eJ_e gJ_g) \rho_g T_q^{k'} (gJ_g eJ_e) \quad \text{App(V-7)}$$

a) Cas où le niveau fondamental est non polarisé

Dans un premier temps, supposons que l'état fondamental n'est pas polarisé, la matrice densité du niveau fondamental est proportionnelle à l'opérateur isotrope  $T_o^0(gJ_g)$  (notation simplifiée pour  $T_o^0(gJ_g gJ_g)$ ) :

$$\rho_g = \frac{1}{\sqrt{2J_g+1}} T_o^0(gJ_g) = \frac{1}{2J_g+1} \sum_{mg} |J_g m_g\rangle \langle J_g m_g| \quad \text{App(V-8)}$$

En portant cette valeur de  $\rho_g$  dans la formule App(V-7), il vient :

$$kk' L_Q^K |\rho_g(is)\rangle\rangle = \sum_{q,q',m_g,m_e,m_e'} \frac{\langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^*}{\sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1}} \frac{1}{(2J_g+1)} \quad \times$$

$$\times \langle KQ | kk' qq' \rangle (-1)^{J_g+J_e-m_g-m_e'} \langle J_g J_g m_g -m_g | kq \rangle \langle J_g J_g m_g -m_e' | k'q' \rangle \quad \times$$

$$\times |eJ_e m_e\rangle \langle eJ_e m_e'| \quad \text{App(V-9)}$$

En inversant la formule (III-9), on trouve :

$$\langle eJ_e m_e \rangle \langle eJ_e m'_e | = (-1)^{J_e - m'_e} \sum_{k''q''} \langle J_e J_e m_e - m'_e | k''q'' \rangle T_{q''}^{k''}(eJ_e) \quad \text{App(V-10)}$$

En portant App(V-10) dans App(V-9) et en utilisant une des relations de définition des coefficients "6j" en fonction des coefficients de Clebsch-Gordon <sup>2</sup>, on obtient le développement de la matrice densité  $\sigma_e$  en fonction des opérateurs tensoriels irréductibles  $T_Q^K(eJ_e)$  :

$$\sigma_e = \sum_{K,Q} \overset{\sim}{\sigma}_Q^K T_Q^K(eJ_e) \quad \text{App(V-11)}$$

avec :

$$\overset{\sim}{\sigma}_Q^K = \sum_{k,k'} k k' \phi_Q^K \frac{(-1)^{J_e + J_g + k' + K}}{2J_g + 1} \begin{pmatrix} k & k' & K \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix} \langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^* \quad \text{App(V-12)}$$

b) Cas général : le niveau fondamental peut être polarisé

Supposons maintenant l'état fondamental polarisé et soit  $\rho_{q_g}^{k_g}$  la composante de la matrice densité du niveau fondamental sur les opérateurs tensoriels  $T_{q_g}^{k_g}(gJ_g)$

$$\rho_g = \sum_{k_g q_g} \rho_{q_g}^{k_g} T_{q_g}^{k_g}(gJ_g) = \sum_{k_g q_g} \rho_{q_g}^{k_g} |gJ_g; k_g q_g \rangle \rangle \quad \text{App(V-13)}$$

Décomposons de la même manière  $\sigma_e$  :

$$\sigma_e = \sum_{k_e q_e} \overset{\sim}{\sigma}_{q_e}^{k_e} T_{q_e}^{k_e}(eJ_e) = \sum_{k_e q_e} \overset{\sim}{\sigma}_{q_e}^{k_e} |eJ_e; k_e q_e \rangle \rangle \quad \text{App(V-14)}$$

En portant ces expressions dans la formule App(V-6), on trouve :

$$\overset{\sim}{\sigma}_{q_e}^{k_e} = \sum_{\substack{k,k' \\ K,Q \\ k_g q_g}} k k' \phi_Q^K \rho_{q_g}^{k_g} \langle \langle eJ_e; k_e q_e | \overset{\sim}{L}_Q^K | gJ_g; k_g q_g \rangle \rangle \quad \text{App(V-15)}$$

L'élément de matrice de  $\overset{\sim}{\sigma}_{q_e}^{k_e}$  se calcule sans difficulté. En utilisant l'algèbre des coefficients d'addition vectorielle, on trouve :

$$\langle\langle eJ_e; k_e q_e | \begin{matrix} k k' \\ L_Q \end{matrix} | gJ_g; k_g J_g \rangle\rangle = \sqrt{2K+1} \sqrt{2k_g+1} \langle k_g K q_g | k_e q_e \rangle \times$$

$$\times \begin{pmatrix} J_e & J_g & k \\ J_e & J_g & k' \\ k_e & k_g & K \end{pmatrix} \langle eJ_e || Q^k || gJ_g \rangle \langle eJ_e || Q^{k'} || gJ_g \rangle^* \quad \text{App(V-16)}$$

On pourrait prolonger cette partie en étudiant le pompage optique du niveau fondamental à deux photons. A l'absorption, on crée dans l'état fondamental des observables jusqu'à l'ordre 4. Les résonances sur ces observables pourront par exemple être observées sur la lumière de fluorescence ; en effet les  $\begin{matrix} k k' \\ \Phi_Q \end{matrix}$  couplent ces diverses observables à la population, l'orientation et l'alignement de l'état excité.

## II - TRANSITION ENTRE LES NIVEAUX 3S ET 4D DU SODIUM : INTENSITE

### EN CHAMP MAGNETIQUE NUL

Nous utilisons dans cette partie les résultats de Faroux <sup>1</sup> et de Omont <sup>3</sup> sur la matrice densité du rayonnement et sur le calcul des intensités de fluorescence.

Les composantes de la matrice densité du rayonnement  $\varphi_q^k$  après émission spontanée d'un niveau de moment cinétique  $J_e$  vers un niveau de moment cinétique  $J_r$  sont égales à (cf. Omont <sup>3</sup> rel (III-36))

$$\varphi_q^k = \frac{\rho_q^k(eJ_e)}{\rho_o^0(eJ_e)} (-1)^{J_e+J_r+1+k} \sqrt{2J_e+1} \begin{pmatrix} J_e & J_e & k \\ 1 & 1 & J_r \end{pmatrix} \quad \text{App(V-17)}$$

où les  $\rho_q^k(eJ_e)$  sont les composantes standard de la matrice densité du niveau excité. On remarque que la matrice densité du rayonnement est normalisée de manière que  $\varphi_o^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ .

Le système n'évolue dans l'état excité que sous l'influence de l'émission spontanée (il n'y a ni champ magnétique, ni collisions ...), par conséquent le rapport

$$\frac{\rho_q^k(eJ_e)}{\rho_o^0(eJ_e)}$$

est égal au rapport des termes de pompage calculés au paragraphe I de cet appendice (formule App(V-12) si l'on suppose le niveau fondamental non polarisé).

Dans le cas d'une transition entre des niveaux de moments cinétiques différents (cas de la transition 3S - 4D du sodium), seul l'opérateur quadripolaire ( $k = 2$ ) peut coupler ces niveaux. On en déduit\* :

$$\gamma_{\sigma_q}^k = \frac{{}^{22}\phi_q^k}{2J_g + 1} \frac{(-1)^{J_e + J_g + k}}{\begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix}} | \langle eJ_e || Q^2 || gJ_g \rangle |^2 \quad \text{App(V-18)}$$

$$\text{et } \frac{\rho_q^k(eJ_e)}{\rho_o^0(eJ_e)} = \frac{\gamma_{\sigma_q}^k}{\gamma_{\sigma_o}^0} = (-1)^k \frac{{}^{22}\phi_q^k}{\begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix}} \frac{\gamma_{\sigma_o}^0}{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix}} \quad \text{App(V-19)}$$

$$\text{En remplaçant le coefficient "6j" } \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix} \text{ par sa valeur } \frac{(-1)^{J_e + J_g}}{\sqrt{5} \sqrt{2J_e + 1}} \text{ et}$$

en utilisant App(V-17) et App(V-19), on trouve :

$$\varphi_q^k = (-1)^{J_r - J_g + 1} \sqrt{5} (2J_e + 1) \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_e & J_e & k \\ 1 & 1 & J_r \end{pmatrix} \frac{{}^{22}\phi_q^k}{\begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix}} \quad \text{App(V-20)}$$

Si la matrice densité de la détection (cf. Faroux p. 121) est  $\Lambda$ , le signal détecté est égal à :

\* L'expression obtenue est évidemment grandement simplifiée parce que seul l'opérateur quadripolaire couple les deux niveaux considérés. Dans le cas des transitions du néon (cf. Chapitre V)  $1s_5 \rightarrow 4s_1'$  et  $1s_5 \rightarrow 4s_1''$ , les expressions sont plus lourdes à cause de l'existence des deux opérateurs  $Q^2$  et  $Q^2$ .

$$I_D = A \sum_{kq} (-1)^q \Lambda_{-q}^k \varphi_q^k \quad \text{App(V-21)}$$

où A est une constante qui dépend de tous les paramètres qui ne sont pas les paramètres angulaires de la détection. Il faut notamment inclure dans A la population de l'état excité et le rapport de branchement entre les diverses désexcitations possibles.

Dans le cas d'une détection dans la direction Ox sans polariseur, les éléments non nuls de la matrice détection sont égaux à (cf. Faroux<sup>2</sup> p. 215) :

$$\Lambda_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\Lambda_0^2 = -\frac{1}{2\sqrt{6}}$$

App(V-22)

$$\Lambda_{\pm 2}^2 = -\frac{1}{4}$$

Il nous suffit donc de calculer  $\varphi_0^2, \varphi_2^2$  et  $\varphi_{-2}^2$ . Pour cela nous étudions les valeurs des coefficients  ${}^{22}\phi_q^2$  et  ${}^{22}\phi_0^0$  dans le cas d'une excitation en polarisation circulaire.

En utilisant la relation de définition des  ${}^{kk'}\phi_q^k$  (formule App(V-5) et la valeur des coefficients  $a_q^k$  dans le cas d'une polarisation circulaire (cf. Tableau III-1, seul  $a_2^2$  est non nul), il vient :

$${}^{22}\phi_q^k = \langle kq | 222-2 \rangle \quad \text{App(V-23)}$$

On en déduit que seuls les  ${}^{22}\phi_0^k$  sont différents de zéro :

$${}^{22}\phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$${}^{22}\phi_0^2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}$$

d'où, dans les conditions d'excitation définies plus haut,  $\varphi_q^k$  est égal à :

$$\varphi_0^2 = (-1)^{J_r - J_g + 1} 5 \sqrt{\frac{2}{7}} (2J_e + 1) \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ J_e & J_e & J_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_e & J_e & 2 \\ 1 & 1 & J_r \end{pmatrix} \quad \text{App(V-24)}$$

En remplaçant les "6j" par leurs valeurs <sup>4</sup>, on en déduit le tableau suivant où l'on a porté dans une direction : le niveau excité et dans l'autre : le niveau atteint par l'atome après émission spontanée. Les constantes A, A', A'' sont proportionnelles aux populations des niveaux excités et au rapport de branchement des émissions.

niveau excité détection vers le niveau	$4D_{3/2}$	$4D_{5/2}$
$3P_{1/2}$	$\varphi_0^2 = \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{3}}$ $I_D = \frac{A}{3} \frac{3}{4}$	$I_D = 0$
$3P_{3/2}$	$\varphi_0^2 = \frac{-2\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}$ $I_D = \frac{A'}{3} \frac{6}{5}$	$\varphi_0^2 = \frac{2\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}$ $I_D = \frac{A''}{3} \frac{4}{5}$

Le rapport de branchement entre les transitions issues du niveau  $4D_{3/2}$  peut se déduire de la formule (IV-9) ; en effet ce rapport est égal à :

$$\frac{I'(4D_{3/2}, 3P_{3/2})}{I'(4D_{3/2}, 3P_{1/2})} = \frac{\sum_{m,q} |\langle 3P, J'=3/2 || \vec{r} || 4D, J=3/2 \rangle|^2 \begin{pmatrix} 3/2 & 1 & 3/2 \\ m & q & m_0 \end{pmatrix}^2}{\sum_{m,q} |\langle 3P, J''=1/2 || \vec{r} || 4D, J=3/2 \rangle|^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ m & q & m_0 \end{pmatrix}^2}$$

d'où

$$\frac{I'(4D_{3/2}, 3P_{3/2})}{I'(4D_{3/2}, 3P_{1/2})} = \frac{|\langle 3P, J'=3/2 || \vec{r} || 4D, J=3/2 \rangle|^2}{|\langle 3P, J''=1/2 || \vec{r} || 4D, J=3/2 \rangle|^2} \quad \text{App(V-25)}$$

et, en utilisant la formule (IV-9) :

$$\frac{I(4D, J=3/2 \rightarrow 3P, J'=3/2)}{I(4D, J=3/2 \rightarrow 3P, J''=1/2)} = \frac{(2J' + 1)}{(2J'' + 1)} \frac{\begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ J & S & J' \end{pmatrix}^2}{\begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ J & S & J'' \end{pmatrix}^2} \quad \text{App(V-26)}$$

avec  $L = 2$ ,  $L' = 1$  et  $S = 1/2$ . En remplaçant les "6j" par leurs valeurs, on trouve :

$$\frac{I(4D, J=3/2 \rightarrow 3P, J'=3/2)}{I(4D, J=3/2 \rightarrow 3P, J'=1/2)} = \frac{1}{5}$$

### III - SPECTRE EN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

L'intensité des raies de fluorescence peut se calculer en utilisant le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles, mais, quand un seul sous-niveau Zeeman est excité, il est souvent aussi facile de faire un calcul direct.

Supposons l'atome excité dans un état  $|J_e m_e\rangle$ , l'intensité de la fluorescence dans la direction Ox (sans polariseur) sur la transition  $eJ_e \rightarrow rJ_r$  est égale à :

$$I = c \left| \sum_{m_r} |\langle J_r m_r | z | J_e m_e \rangle|^2 + \sum_{m_r} |\langle J_r m_r | y | J_e m_e \rangle|^2 \right| \quad \text{App(V-27)}$$

$c$  est une constante qui ne dépend pas des parties angulaires.

En employant le théorème de Wigner-Eckart,  $I$  devient :

$$I = \frac{c}{2(2J_e + 1)} \left| \langle J_r || \vec{r} || J_e \rangle \right|^2 \left| 1 + \sum_{m_r} (2J_e + 1) \begin{pmatrix} J_r & 1 & J_e \\ -m_r & 0 & m_e \end{pmatrix}^2 \right| \quad \text{App(V-28)}$$

On transforme cette expression en utilisant la formule (IV-9) sur l'élément de matrice réduit  $\langle J_r || \vec{r} || J_e \rangle$  :

$$I = \frac{c |\langle L_r || \vec{r} || L_e \rangle|^2}{2} (2J_r + 1) \left| \begin{pmatrix} L_r & 1 & L_e \\ J_e & S & J_r \end{pmatrix} \right|^2 \left| 1 + \sum_{m_r} (2J_e + 1) \begin{pmatrix} J_r & 1 & J_e \\ -m_r & 0 & m_e \end{pmatrix} \right|^2 \quad \text{App(V-29)}$$

Une application numérique montre que :

$$I(4D_{5/2}, m = 5/2 \rightarrow nP_{3/2}) = c |\langle L_r || \vec{r} || L_e \rangle|^2 \times 0,1$$

$$I(4D_{5/2}, m = 3/2 \rightarrow nP_{3/2}) = c |\langle L_r || \vec{r} || L_e \rangle|^2 \times 0,14$$

$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow nP_{3/2}) = c |\langle L_r || \vec{r} || L_e \rangle|^2 \times \frac{2}{75}$$

$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow nP_{1/2}) = c |\langle L_r || \vec{r} || L_e \rangle|^2 \times \frac{1}{12}$$

En fait, dans ces expériences, nous ne détectons pas sur la raie provenant du niveau 4D mais sur la raie provenant d'une cascade 4P→3S. Pour calculer le facteur de fluorescence, nous étudions la population des atomes dans le niveau intermédiaire sur les diverses composantes Zeeman, puis nous appliquons la formule App(V-29).

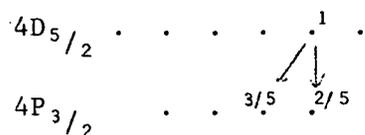
Désintégration du niveau 4D<sub>5/2</sub>, m = 5/2



On en déduit :

$$I(4D_{5/2}, m = 5/2 \rightarrow 4P_{3/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \frac{1}{6}$$

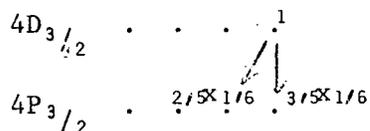
Désintégration du niveau 4D<sub>5/2</sub>, m = 3/2



$$I(4D_{5/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P_{3/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \left\{ \frac{1}{6} \frac{2}{5} + \frac{1}{6} \left(1 + \frac{2}{3}\right) \frac{3}{5} \right\}$$

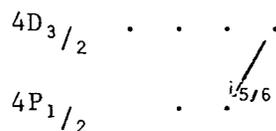
$$I(4D_{5/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P_{3/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \frac{1}{6} \frac{7}{5}$$

Désintégration du niveau  $4D_{3/2}, m = 3/2$



$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P_{3/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \left\{ \frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{3}{5} + \frac{1}{6} \left(1 + \frac{2}{3}\right) \frac{2}{5} \right\}$$

$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P_{3/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{19}{5}$$



$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P_{1/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \left\{ \frac{5}{6} \frac{1}{6} \left(1 + \frac{1}{3}\right) \right\}$$

$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P_{1/2} \Rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \frac{5}{6} \frac{1}{6} \frac{4}{3}$$

En fait, on détecte simultanément l'ensemble des raies provenant des niveaux  $4P_{1/2}$  et  $4P_{3/2}$ .

$$I(4D_{3/2}, m = 3/2 \rightarrow 4P \rightarrow 3S_{1/2}) = c |\langle L_g || \vec{r} || L_r \rangle|^2 \frac{1}{6} \frac{119}{90}$$

On en déduit que, par rapport à l'intensité des raies d'absorption, les raies de fluorescence sur la cascade venant du niveau 4P doivent être multipliées par les facteurs suivants :

raie provenant du sous-niveau	$4D_{5/2}, m = 5/2$	$4D_{5/2}, m = 3/2$	$4D_{3/2}, m = 3/2$
facteur multiplicatif	1	1,4	1,3

#### IV - CAS DES CHAMPS MAGNETIQUES FORTS

On étudie le cas où le champ magnétique est assez fort pour découpler la structure fine du niveau 4P, mais pas assez pour découpler celle des niveaux 4P (et à fortiori 3P)

Le niveau  $|m_L=2, m_S=1/2\rangle$  ne peut se désintégrer que vers le niveau  $|J=3/2, m_J=3/2\rangle$  en émettant un photon  $\sigma^+$ . Par contre, le niveau  $|m_L=2, m_S=-1/2\rangle$  a plusieurs voies de désintégration possibles :

- 1) en émettant un photon  $\sigma^+$  vers le niveau  $P_{3/2}$   
probabilité proportionnelle à  $|\langle J=3/2, m_J=1/2 | T_{-1}^1 | m_L=2, m_S=-1/2 \rangle|^2$
- 2) en émettant un photon  $\sigma^+$  vers le niveau  $P_{1/2}$   
probabilité proportionnelle à  $|\langle J=1/2, m_J=1/2 | T_{-1}^1 | m_L=2, m_S=-1/2 \rangle|^2$
- 3) en émettant un photon  $\pi$  vers le niveau  $P_{3/2}$   
probabilité proportionnelle à  $|\langle J=3/2, m_J=3/2 | T_0^1 | m_L=2, m_S=-1/2 \rangle|^2$

On décompose les états  $|J_r, m_r\rangle$  sur la base  $|L S m_L m_S\rangle$  :

$$|J_r, m_r\rangle = \sum_{m_L m_S} \langle L S m_L m_S | J_r m_r \rangle |L S m_L m_S\rangle$$

Or, pendant l'émission spontanée, le spin ne change pas (l'opérateur  $T_q^1$  ne couple que les variables orbitales). On en déduit que la probabilité d'émission d'un photon de polarisation  $q$  vers le niveau  $J_r m_r$  est proportionnelle à

$$|\langle L_r S m_L m_S = -\frac{1}{2} | J_r m_r \rangle|^2 \times |\langle L_r m_L | T_{-q}^1 | L_e, m_e=2 \rangle|^2$$

soit, en employant le théorème de Wigner-Eckart :

$$(2J_r + 1) \begin{pmatrix} L_r & S & J_r \\ m_L & -\frac{1}{2} & -m_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_r & 1 & 2 \\ -m_L & -q & 2 \end{pmatrix}^2$$

On en déduit immédiatement qu'il ne peut pas y avoir d'émission spontanée  $\pi$  vers le niveau  $P_{3/2}$ ,  $m = 3/2$ , en effet cet état a un nombre quantique magnétique de spin  $m_S = 1/2$ .

Une simple application numérique donne alors, pour les populations des niveaux :

$$|J_r = 3/2, m_r = 1/2\rangle : \frac{1}{3}$$

$$|J_r = 1/2, m_r = 1/2\rangle : \frac{2}{3}$$

L'application des résultats du paragraphe précédent montre que, si l'intensité des raies d'absorption est dans le rapport :

$$\frac{I_a(m_L=2, m_S = -1/2)}{I_a(m_L=2, m_S = 1/2)} = 1,$$

l'intensité des raies de fluorescence dans la cascade venant du niveau 4P est dans le rapport :

$$\frac{I_f(m_L=2, m_S = -1/2)}{I_f(m_L=2, m_S = 1/2)} = \frac{1}{3} \times \frac{5}{3} + \frac{2}{3} \times \frac{4}{3} = \frac{13}{9}$$

Les raies provenant des niveaux  $m_S = -1/2$  doivent donc être environ 40% plus intenses que celles provenant des niveaux  $m_S = 1/2$ , ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

## A P P E N D I C E    V I

## INFLUENCE DE LA FOCALISATION

## SUR LA PROBABILITE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS

On étudie dans cet appendice comment varie le nombre d'atomes excités par absorption de deux photons quand on focalise le faisceau LASER. On montre notamment qu'il est inutile d'utiliser une lentille de trop courte focale parce que le nombre d'atomes excités tend vers une valeur asymptotique quand on diminue la section du faisceau <sup>1</sup>. En outre, des effets parasites comme la saturation de la résonance et donc le déplacement de la résonance due au light-shift (cf. Chapitre II paragraphe 4) ou l'influence du temps de passage dans le faisceau deviennent importants.

On utilise dans la suite plusieurs formules sur les faisceaux gaussiens que l'on peut trouver dans l'article de Kogelnik et Li <sup>2</sup> ou dans l'ouvrage de Siegman <sup>3</sup>.

L'amplitude du champ électrique  $E(x,y,z,t)$  dans le mode gaussien fondamental a pour expression :

$$E(x,y,z,t) = E_0(z) \exp - \frac{(x^2+y^2)}{W^2(z)} \exp - i(kz - \omega t - \Phi(z)) \exp - i \frac{k(x^2+y^2)}{2R(z)}$$

App(VI-1)

Dans cette expression,  $W(z)$  est un paramètre qui caractérise la décroissance du champ électrique quand on s'éloigne de l'axe Oz. L'origine de l'axe Oz est prise au point où le "rayon" du faisceau  $W(z)$  passe par sa valeur minimum  $W_0$ .  $W(z)$  est relié à  $W_0$  et à  $z$  par la relation suivante :

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi W_0^2}\right)^2}$$

App(VI-2)

$\Phi(z)$  est un facteur de phase égal à :

$$\Phi(z) = \text{Arc tg} \frac{\lambda z}{\pi W_0^2}$$

App(VI-3)

$R(z)$  est le rayon de courbure du front d'onde qui coupe l'axe Oz au point d'abscisse  $z$ , sa valeur est :

$$R(z) = z \left[ 1 + \left(\frac{\pi W_0^2}{\lambda z}\right)^2 \right]$$

App(VI-4)

On a représenté sur la Figure A-VI-1 deux faisceaux gaussiens correspondant à deux sections du faisceau différentes. On peut constater que plus  $W_0$  est petit, plus la distance sur laquelle la section du faisceau varie peu est petite. Cette distance est de l'ordre de grandeur de :

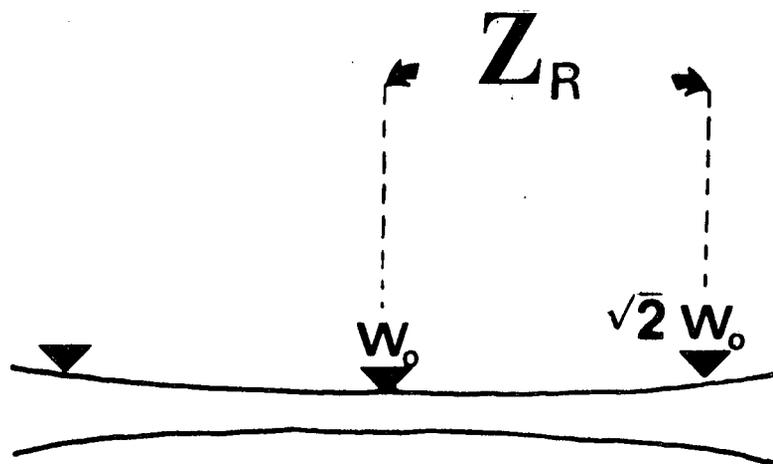
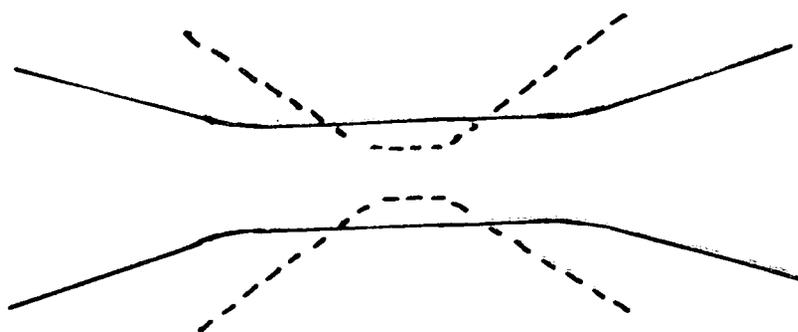
$$z_R = \frac{\pi W_0^2}{\lambda}$$

App(VI-5)

Cette distance  $z_R$  au bout de laquelle le "rayon"  $W$  est multiplié par  $\sqrt{2}$  (cf. App(VI-2)) est appelée longueur de Rayleigh<sup>3</sup>. En fonction de ce paramètre, on peut réécrire les égalités App(VI-2), App(VI-3) et App(VI-4) :

FIGURE A VI - 1

Mode gaussien fondamental

Longueur de Rayleigh  $Z_R$ 

Comparaison entre deux modes gaussiens fondamentaux  
de rayons différents

(les deux figures sont tirées de la référence <sup>3</sup>)

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad \text{App(VI-2bis)}$$

$$\phi(z) = \text{Arc tg } \frac{z}{z_R} \quad \text{App(VI-3bis)}$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left(\frac{z_R}{z}\right)^2 \right] \quad \text{App(VI-4bis)}$$

On peut enfin calculer  $E_0(z)$  en remarquant que la puissance lumineuse  $P$  qui traverse un plan d'abscisse  $z$  quelconque est constante,

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 c \iint dx dy |E(x,y,z,t)|^2 = P \quad \text{App(VI-6)}$$

soit

$$|E_0(z)|^2 \iint dx dy \exp - \frac{2(x^2+y^2)}{W^2(z)} = \frac{2}{\varepsilon_0 c} P$$

Après une intégration simple, on trouve pour  $|E_0(z)|^2$  :

$$|E_0(z)|^2 = \frac{2}{\varepsilon_0 c} \frac{2}{\pi} \frac{P}{W^2(z)} \quad \text{App(VI-7)}$$

#### Calcul de la section du faisceau dans nos expériences

Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, la lentille de focalisation se trouvait à plus de deux mètres du miroir de sortie du LASER. Dans ces conditions, le rayon de courbure  $R$  du faisceau au niveau de la lentille vaut au moins cette distance (cf. formule App(VI-4bis)).

Un mode gaussien fondamental de paramètres  $R$  et  $W$  est transformé par une lentille mince en un mode gaussien fondamental de paramètres  $R'$  et  $W'$

reliés à R et W par les relations (cf. Kogelnik et Li<sup>2</sup> p. 1555) :

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R} - \frac{1}{f} \quad \text{App(VI-8)}$$

$$W' = W \quad \text{App(VI-9)}$$

Nous avons utilisé des lentilles dont la distance focale f valait entre 10 et 20 cm. Le rayon de courbure R étant au moins égal à deux mètres, on obtient en utilisant App(VI-8) :

$$R' \sim -f \quad \text{App(VI-10)}$$

Le signe moins signifie que l'onde est convergente (ce qui est nécessaire si l'on veut focaliser).

En utilisant les données App(VI-9) et App(VI-10), on peut résoudre les équations App(VI-2) et App(VI-4) qui comportent deux inconnues z et  $W_0$ . z est la distance entre le point O de l'axe où la section du faisceau est minimum et la lentille.  $W_0$  est la section du faisceau au point O.

En élevant l'équation App(VI-2) au carré et en faisant le rapport avec App(VI-4), on trouve sans difficulté :

$$\frac{W'^2}{R'} = \frac{z}{z_R} \frac{\lambda}{\pi} \quad \text{App(VI-11)}$$

Soit, en utilisant App(VI-9) et App(VI-10) :

$$\frac{z}{z_R} \sim \frac{\pi W^2}{\lambda f} \quad \text{App(VI-12)}$$

Dans nos expériences W est de l'ordre du mm. On constate dans ces conditions que  $\frac{z}{z_R}$  est grand devant 1. En utilisant App(VI-4bis), on déduit alors sans difficulté :

$$z \sim -f \quad \text{App(VI-13)}$$

Ce résultat signifie que le point 0 où la section du faisceau est minimum n'est guère éloigné du foyer de la lentille.

On déduit sans difficulté de App(VI-12) :

$$W_0 \sim \frac{\lambda f}{\pi W} \quad \text{App(VI-14)}$$

En prenant  $W = 1 \text{ mm}$ ,  $f = 20 \text{ cm}$  et  $\lambda \sim 6.10^{-5} \text{ cm}$ , on trouve :

$$W_0 \sim 40 \mu$$

Il est possible de diminuer encore cette section en choisissant une focale plus petite. En fait, cela est inutile parce que l'on n'accroît plus le nombre d'atomes excités quand on focalise de trop, ainsi que nous le montrons ci-dessous.

#### Nombre d'atomes excités dans la transition à deux photons

La probabilité d'absorber deux photons varie comme le carré de l'intensité de la source lumineuse, c'est à dire comme la quatrième puissance de l'amplitude du champ électrique. Le nombre d'atomes excités dans le volume d'observation  $\vartheta$  est égal à :

$$N = C n \iiint_{\vartheta} dx dy dz |E(x,y,z,t)|^4 \quad \text{App(VI-15)}$$

$C$  est une constante que l'on peut retrouver en comparant cette expression aux formules du Chapitre I, et  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume.

En pratique, la zone d'observation sera de grandeur  $L$  le long de l'axe du faisceau. Sur les variables  $x$  et  $y$  on peut sommer de  $-\infty$  à  $+\infty$  à cause de la décroissance très rapide du champ électrique dès que l'on s'éloigne de l'axe.

En utilisant App(VI-1), App(VI-7) et App(VI-15), on trouve :

$$N = Cn \frac{16}{\pi^2 \epsilon_0^2 c^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dz \frac{p^2}{W^2(z)} \iint_{-\infty}^{+\infty} dx dy \exp - \frac{4(x^2+y^2)}{W^2(z)} \quad \text{App(VI-16)}$$

soit, en calculant l'intégrale double :

$$N = C n \frac{4}{\pi \epsilon_0^2 c^2} P^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{dz}{W^2(z)} \quad \text{App(VI-17)}$$

en utilisant l'expression App(VI-2) de  $W(z)$ , on trouve :

$$N = C n \frac{P^2}{2\epsilon_0^2 c^2} \frac{1}{\lambda} \text{Arc tg} \frac{\lambda L}{2\pi W_0^2} \quad \text{App(VI-18)}$$

On constate que, pour une longueur d'observation donnée  $L$ , le signal croit linéairement avec l'inverse de la surface  $\pi W_0^2$  tant que

$$\frac{\lambda L}{2\pi W_0^2} < 1 \quad \text{App(VI-19)}$$

On comprend simplement ce qui se passe quand on focalise de trop en observant la Figure A-VI-1 : quand  $W_0$  devient plus petit que la valeur limite donnée par l'équation App(VI-19), la section du faisceau est certes très petite au point de striction, mais par contre cette section est relativement grande sur les bords de la zone d'observation : le gain au centre est compensé par les pertes sur le bord.

Par ailleurs, si la section du faisceau devient trop petite, de nombreux effets parasites apparaissent : élargissement de la raie due au temps de passage<sup>4</sup>, saturation de la transition à deux photons ... Il est donc prudent de ne pas trop focaliser.

Dans les conditions de l'expérience, la zone d'observation est de l'ordre de 2 mm et on trouve comme volume limite de la section, en utilisant la relation App(VI-19) :

$$W_0 > 15 \mu$$

Dans les conditions de l'expérience, nous avons montré que  $W_0$  valait environ  $40 \mu$  ; la condition App(VI-19) est donc bien respectée.

On peut réécrire cette condition en introduisant la longueur de Rayleigh (cf. AppVI-5) :

$$L < 2z_R \qquad \text{App(VI-20)}$$

On peut interpréter cette condition de manière différente : pour une focalisation donnée, il est inutile d'observer sur une longueur beaucoup plus grande que la longueur de Rayleigh, le gain en signal au-delà étant assez faible.

Dans nos expériences, la longueur de Rayleigh est de l'ordre de quelques mm (8 mm si on considère que  $W_0$  vaut  $40 \mu$ ). Nous utilisons une longueur de détection  $L$  légèrement plus petite, 2 mm, pour les raisons que nous expliquons ci-dessous.

La détection se fait à l'aide d'un monochromateur HRS2 de Jobin-Yvon dont l'ouverture angulaire est  $1/6$  radian et pour lequel nous utilisons des fentes dont la largeur et la hauteur sont respectivement de l'ordre du mm et du cm. On comprend que, compte-tenu de la petite largeur de la zone d'interaction ( $\sim 100 \mu$ ), on a intérêt à agrandir l'image de cette zone d'interaction afin d'utiliser une ouverture angulaire plus grande à la détection (conservation de l'étendue du faisceau). Ce que l'on perd sur la longueur d'interaction  $L$  est largement compensé par le gain sur l'angle solide.

Remarquons enfin que, si la condition App(VI-19) est réalisée, on peut faire une approximation linéaire sur la fonction Arc tg de la formule App(VI-18) ; on trouve alors :

$$N = n \frac{C}{4\epsilon_0^2 c^2} L \pi W_0^2 \left[ \frac{P}{\pi W_0^2} \right]^2 \qquad \text{App(VI-21)}$$

$\frac{P}{\pi W_0^2}$  "représente" la puissance traversée par unité de surface et  $L \pi W_0^2$  le volume d'observation. On retrouve ainsi une formule analogue à celle obtenue dans le cas d'une onde plane (cf. Chapitre IV).

## A P P E N D I C E    V I I

CALCUL DE LA PROBABILITE D'EXCITATION A DEUX PHOTONS  
 VERS LES NIVEAUX DES SOUS-CONFIGURATIONS 4d' ET 5d'

Nous calculons les paramètres  $|\langle e || q^k || g \rangle|^2$  (cf. (V-65)) qui interviennent dans la formule donnant la probabilité de transition. Le calcul des coefficients est fait en utilisant la formule développée (V-66) ; on trouve ainsi pour la sous-configuration 4d' :

a) 4d' [3/2] J = 1

L'élément de matrice réduit de  $q^0$  est nul parce que les niveaux extrêmes de la transition n'ont pas même moment cinétique

$$|\langle 4d' [3/2] 1 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 20 \left[ \frac{1}{24\sqrt{5}} \left( \frac{\alpha_2(1/2, 1/2)\alpha_2(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_2)} + \frac{\alpha_{10}(1/2, 1/2)\alpha_{10}(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_{10})} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{120\sqrt{2}} \left[ \frac{\alpha_5(1/2, 3/2)\alpha_5(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_5)} + \frac{\alpha_7(1/2, 3/2)\alpha_7(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_7)} \right] \\
& + \frac{1}{200\sqrt{2}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \\
& - \frac{1}{600\sqrt{2}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right]^2 \text{App(VII).}
\end{aligned}$$

Avant de continuer ces calculs pour les autres niveaux, on peut remarquer que, si tous les défauts d'énergie étaient égaux, la probabilité de transition serait strictement nulle : en effet les sommes de produits

$$\sum_i \alpha_i(j_e, K)\alpha_i(j_g, K')$$

représentent un produit scalaire de deux vecteurs orthogonaux puisque la matrice de passage de la base des états propres du hamiltonien à la base des états propres des opérateurs  $j^2$  et  $K^2$  est unitaire. On retrouve ainsi le résultat que nous avons annoncé précédemment, à savoir que la transition à deux photons entre l'état métastable ( $j_g = 3/2$ ) et les états de la configuration  $4d'$  ( $j_e = 1/2$ ) n'est possible que parce que le défaut d'énergie est très petit devant la "structure fine" de la configuration  $2p^53p$  et que les états de cette configuration ne sont pas des états propres du couplage de Racah. (Si cette dernière assertion était vraie, un des deux coefficients  $\alpha_i(j_e, K)$  ou  $\alpha_i(j_g, K')$  serait nul).

b)  $4d' [3/2] J = 2$

Pour cet état, les opérateurs  $Q^2$  et  $Q^0$  ont à priori des éléments de matrice non nuls. Il faut, en effet, se méfier d'un raisonnement simpliste qui consisterait à dire que, l'électron optique effectuant une transition entre un niveau  $3s$  et un niveau  $4d$ , seul un opérateur quadripolaire pourrait avoir un élément de matrice non nul. Ce raisonnement est faux parce que le

défaut d'énergie de la première transition à un photon est petit devant la structure fine du "niveau" 3p, et l'on ne peut définir le rang de l'opérateur transition à deux photons que vis à vis de  $\vec{J}$  (cf. paragraphe III-2-c) On obtient pour  $q^0$  :

$$\begin{aligned}
 |\langle 4d' [3/2] 2 || q^0 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = & \frac{100}{3} \left| \frac{1}{12\sqrt{5}} \left[ \frac{\alpha_2(1/2, 1/2)\alpha_2(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_2)} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\alpha_{10}(1/2, 1/2)\alpha_{10}(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_{10})} \right] \right. \\
 & - \frac{1}{300\sqrt{2}} \left[ \frac{\alpha_5(1/2, 3/2)\alpha_5(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_5)} + \frac{\alpha_7(1/2, 3/2)\alpha_7(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_7)} \right] \\
 & - \frac{3}{100\sqrt{2}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \\
 & \left. + \frac{1}{100\sqrt{2}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \right|^2
 \end{aligned}$$

App(VII-2)

et pour  $q^2$  :

$$\begin{aligned}
 |\langle 4d' [3/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = & \frac{100}{3} \left| \frac{\sqrt{7}}{120} \left[ \frac{\alpha_2(1/2, 1/2)\alpha_2(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_2)} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\alpha_{10}(1/2, 1/2)\alpha_{10}(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_{10})} \right] \right. \\
 & - \frac{\sqrt{7}}{600\sqrt{10}} \left[ \frac{\alpha_5(1/2, 3/2)\alpha_5(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_5)} + \frac{\alpha_7(1/2, 3/2)\alpha_7(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_7)} \right] \\
 & + \frac{3\sqrt{7}}{200\sqrt{10}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \\
 & - \frac{\sqrt{7}}{200\sqrt{10}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \left. \right|^2
 \end{aligned}$$

App(VII-3)

c) 4d' [5/2] J = 3

On trouve :

$$\begin{aligned}
|\langle 4d' [5/2] 3 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 &= 70 \left| -\frac{\sqrt{2}}{50} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{2}}{150} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \right|^2
\end{aligned}$$

d) 4d' [5/2] J = 2

On obtient pour cet état :

$$\begin{aligned}
|\langle 4d' [5/2] 2 || q^0 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 &= 50 \left| -\frac{\sqrt{2}}{100} \left[ \frac{\alpha_5(1/2, 3/2)\alpha_5(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_5)} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\alpha_7(1/2, 3/2)\alpha_7(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_7)} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{2}}{100} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{2}}{300} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \right|^2
\end{aligned}$$

App(VII-5)

et :

$$\begin{aligned}
|\langle 4d' [5/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 &= 50 \left| -\frac{\sqrt{7}}{100\sqrt{10}} \left[ \frac{\alpha_5(1/2, 3/2)\alpha_5(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_5)} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\alpha_7(1/2, 3/2)\alpha_7(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_7)} \right] \right|^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\sqrt{7}}{100\sqrt{10}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \\
& + \frac{\sqrt{7}}{300\sqrt{10}} \left[ \frac{\alpha_4(1/2, 3/2)\alpha_4(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_4)} + \frac{\alpha_6(1/2, 3/2)\alpha_6(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_6)} + \frac{\alpha_8(1/2, 3/2)\alpha_8(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_8)} \right] \Bigg|^2
\end{aligned}$$

App(VII-6)

e) Résultats pour la sous-configuration 4d'

Pour évaluer ces éléments de matrice réduit, nous utilisons les données des Tableaux (V-5) et (V-6) ; il vient (l'unité est le cm !)

	$4s'_1$	$4s''_1, 4s'''_1, 4s''''_1$
$\sum_{n=2,10} \frac{\alpha_n(1/2, 1/2)\alpha_n(3/2, 1/2)}{\hbar(\omega - \omega_n)} =$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
$\sum_{n=5,7} \frac{\alpha_n(1/2, 3/2)\alpha_n(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_n)} =$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$\sum_{n=4,6,8} \frac{\alpha_n(1/2, 3/2)\alpha_n(3/2, 3/2)}{\hbar(\omega - \omega_n)} =$	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
$\sum_{n=4,6,8} \frac{\alpha_n(1/2, 3/2)\alpha_n(3/2, 5/2)}{\hbar(\omega - \omega_n)} =$	$- 2,0 \cdot 10^{-3}$	$- 2,2 \cdot 10^{-3}$

On en déduit la valeur des carrés des éléments de matrice réduit (en  $\text{cm}^2$ ) :

$$|\langle 4d' [3/2] 1 | |q^2| | 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 22 \cdot 10^{-8}$$

$$|\langle 4d' [3/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 80 \cdot 10^{-8} \quad |\langle 4d' [3/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 0,1 \cdot 10^{-8}$$

$$|\langle 4d' [5/2] 3 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 224 \cdot 10^{-8}$$

$$|\langle 4d' [5/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 28 \cdot 10^{-8} \quad |\langle 4d' [5/2] 2 || q^2 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 14 \cdot 10^{-8}$$

#### f) Discussion des résultats

On peut noter que les éléments de matrice réduit des opérateurs de rang 2 sont plus grands que ceux de rang 0. L'analyse des formules App (VII-2) et App(VII-3) d'une part, App(VII-5) et App(VII-6) de l'autre, montre que cela est dû à une interférence constructive entre les chemins les plus importants pour les opérateurs de rang 2, alors que cette même interférence est partiellement destructive pour les opérateurs de rang 0. (On peut d'ailleurs se rendre compte des résultats stupides que l'on aurait obtenus si on s'était limité au seul niveau relais  $2p_4$  : dans ces conditions, les éléments de matrice réduit des opérateurs de rang 2 et de rang 0 auraient été du même ordre de grandeur alors que, dans le cas de l'état  $4d' [3/2] 2$ , on a en fait un facteur 400 entre ces éléments de matrice réduit).

On peut d'ailleurs se poser plusieurs questions concernant les résultats précédents :

- Pourquoi l'interférence est-elle constructive pour les opérateurs de rang 2 et destructive pour ceux de rang 0 ?

- Pourquoi l'élément de matrice réduit de la partie isotrope de l'opérateur excitation à deux photons est-il plus petit lorsque la transition aboutit au niveau  $4d' [3/2] 2$  que lorsque cette transition aboutit au  $4d' [5/2] 2$  ?

Il semblerait en effet plus logique que cet élément de matrice réduit de l'opérateur isotrope soit important quand les états initiaux et finaux ont la symétrie la plus proche ; or les états  $3s [3/2] 2$  et  $4d' [3/2] 2$  ont le même nombre quantique K.

Pour répondre à ces questions, nous étudions les mêmes quantités  $q^k$  pour les états de la sous-configuration  $5d'$ . Ce calcul est relativement simple puisque l'on peut appliquer directement les formules App(VII-1) à App(VII-6) en modifiant seulement les défauts d'énergie  $h(\omega - \omega_i)$ .

g) Résultats pour la sous-configuration  $5d'$

Les défauts d'énergie qu'il faut prendre sont maintenant :

	$h(\omega - \omega_i)$ en $\text{cm}^{-1}$
$2p_2$	1127
$2p_{10}$	3907
$2p_5$	1393
$2p_7$	2043
$2p_4$	1307
$2p_6$	1849
$2p_8$	2341

On trouve alors (en  $\text{cm}^2$ ) :

$$|\langle 5d' [3/2] 1 | |q^2| |3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 2,9 \cdot 10^{-10}$$

$$|\langle 5d' [3/2] 2 | |q^2| |3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 2,4 \cdot 10^{-10} \quad |\langle 5d' [3/2] 2 | |q^0| |3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 50 \cdot 10^{-10}$$

$$|\langle 5d' [5/2] 3 | |q^2| |3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 6,7 \cdot 10^{-10}$$

$$|\langle 5d' [5/2] 2 | |q^2| |3s [3/2] 2 \rangle|^2 = 1,7 \cdot 10^{-10} \quad |\langle 5d' [5/2] 2 | |q^0| |3s [3/2] 2 \rangle|^2 < 10^{-11}$$

On constate que, pour cette sous-configuration, il y a une interférence constructive pour la partie isotrope de l'opérateur excitation aboutissant à l'état  $5d' [3/2] 2$ , alors que cette même interférence est destructive pour l'opérateur quadripolaire.

On remarque également que l'interférence est pratiquement complètement destructive pour la partie isotrope de l'opérateur excitation quand la transition aboutit à l'état  $5d' [5/2] 2$ .

Il se trouve donc que, pour les niveaux de la sous-configuration 5d', on obtient des résultats qui sont sans rapport avec ceux obtenus pour les niveaux de la sous-configuration 4d'. Il semble donc difficile de dégager des règles basées sur des arguments de symétrie qui permettraient de prévoir ces interférences.

On peut cependant préciser dans quelles conditions la partie isotrope de l'opérateur excitation à deux photons est isotrope par rapport à  $\vec{K}$  et justifier ainsi certains des résultats obtenus dans les sous-configurations 4d' et 5d'.

h) Etude de la partie isotrope de l'opérateur excitation à deux photons

Pour étudier dans quelle mesure la partie isotrope de l'opérateur excitation est isotrope par rapport à  $\vec{K}$ , nous rappelons la matrice représentant le hamiltonien à l'intérieur de la configuration  $2p^53p$  pour les niveaux de  $J = 1$  et de  $J = 2$  (voir Decomps, thèse p. 142 et p. 147 ;  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont les constantes de structure fine du coeur et de l'électron externe).

	$p'[1/2]; J=1$	$p[1/2]; J=1$	$p'[3/2]; J=1$	$p[3/2]; J=1$
$p'[1/2]; J=1$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{3} - F_0$	$-5\sqrt{2} F_2$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \xi_2$	0
$p[1/2]; J=1$	$-5\sqrt{2} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_2}{6} - 5F_2 - F_0$	0	$\frac{\sqrt{5}}{3} \xi_2$
$p'[3/2]; J=1$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \xi_2$	0	$\xi_1 - \frac{5}{6}\xi_2 - F_0$	$\sqrt{5} F_2$
$p[3/2]; J=1$	0	$\frac{\sqrt{5}}{3} \xi_2$	$\sqrt{5} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_2}{3} + 4F_2 - F_0$

	$p' [3/2] ; J=2$	$p [3/2] ; J=2$	$p [5/2] ; J=2$
$p' [3/2] ; J=2$	$\xi_1 + \frac{\xi_2}{2} + 4G_2 - F_0$	$-\frac{4G_2}{\sqrt{5}} + \sqrt{5} F_2$	$-\frac{12}{\sqrt{5}} G_2$
$p [3/2] ; J=2$	$-\frac{4G_2}{\sqrt{5}} + \sqrt{5} F_2$	$-\frac{\xi_1}{2} + \frac{\xi_2}{5} + \frac{4}{5}G_2 + 4F_2 - F_0$	$\frac{3}{5}\xi_2 + \frac{12}{5} G_2$
$p [5/2] ; J=2$	$-\frac{12}{\sqrt{5}} G_2$	$\frac{3}{5}\xi_2 + \frac{12}{5} G_2$	$-\frac{\xi_1}{2} - \frac{7\xi_2}{10} + \frac{36}{5}G_2 - F_2 - F_0$

On constate qu'en absence de termes d'échange de l'interaction électrostatique ( $G_2 = 0$ ) et d'interaction de structure fine de l'électron externe ( $\xi_2 = 0$ ) :

- 1) K est un bon nombre quantique : le hamiltonien ne mélange pas des niveaux de K différent.
- 2) Le hamiltonien est le même pour les niveaux de  $K = 3/2$  dans la multiplicité de  $J = 1$  et dans celle de  $J = 2$ . Cela veut dire qu'à la limite de cette approximation, la position des niveaux d'énergie et le mélange des fonctions d'onde est exactement le même dans la multiplicité de  $J = 1$  que dans celle de  $J = 2$ .

Dans ces conditions, il est facile de voir, en utilisant la formule App(VII-5), que l'élément de matrice réduit de  $q^0$  entre l'état  $3s[3/2]2$  et un état d'  $[5/2]2$  est toujours nul, la partie provenant des niveaux de  $J = 1$  compensant exactement celle provenant des niveaux de  $J = 2$ . C'est parce que les autres termes du hamiltonien séparent les niveaux  $2p_4$  et  $2p_5$  d'une part,  $2p_6$  et  $2p_7$  de l'autre (et introduisent un mélange différent de fonctions d'onde comme on peut le constater sur le Tableau V-5) que l'élément de matrice réduit de l'opérateur isotrope est non nul. En d'autres termes, cet élément de matrice réduit est non nul tant que l'écart à résonance  $\hbar\Delta\omega_r$  est de l'ordre de grandeur de la distance entre les niveaux  $2p_4$  et  $2p_5$ , dès que cet écart devient nettement plus grand que cette séparation, comme c'est le cas pour les niveaux  $5d' [5/2]2$ , on peut considérer que la partie isotrope de l'opérateur transition à deux photons est isotrope par rapport à  $\vec{k}$  et l'élé-

ment de matrice réduit de  $q^0$  tend vers zéro. Dans le cas du niveau  $4d' [5/2] 2$ , l'écart à résonance étant comparable à la distance entre les niveaux  $2p_4$  et  $2p_5$ , cet argument n'est plus valable et l'interférence entre les divers chemins n'a plus de raison d'être entièrement destructive.

Dans le cas des transitions vers les niveaux  $d' [3/2] 2$ , les nombres quantiques  $K$  étant égaux dans l'état initial et dans l'état final, il n'y a pas de raison a priori pour que l'interférence soit destructive. Si on trace la valeur de  $|\langle nd' [3/2] 2 || q^0 || 3s [3/2] 2 \rangle|^2$  en fonction d'une énergie variable pour le niveau  $nd' [3/2] 2$ , on constate que les variations de cette fonction sont régulières sauf quand l'absorption à un photon à partir du métastable est pratiquement résonnante, auquel cas l'élément de matrice réduit tend vers  $+\infty$  ou  $-\infty$ . Entre deux telles asymptotes, cet élément de matrice réduit présente des noeuds "accidentels" : c'est à cause de l'existence d'un tel noeud que l'excitation isotrope vers l'état  $4d' [3/2] 2$  est pratiquement nulle.

BIBLIOGRAPHIE - Introduction

- <sup>1</sup> J. BROSSEL et F. BITTER - Phys. Rev. 83 (1952) 210
- <sup>2</sup> F.D. COLEGROVE, P.A. FRANKEN, R.R. LEWIS et R.H. SANDS - Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 420
- <sup>3</sup> P. JACQUINOT - Atomic Physics 4, p. 615, Plenum Press, New-York et Londres (1975) et références incluses
- <sup>4</sup> P. TOSCHEK - Comptes-Rendus du Colloque d'Aussois : Méthodes de Spectroscopie Sans Largeur Doppler de Niveaux Excités de Systèmes Moléculaires Simples, p. 14, Editions du C.N.R.S. Paris (1974) et références incluses
- <sup>5</sup> B. CAGNAC - Laser Spectroscopy p. 165, Lecture Notes in Physics 43 (1975), Springer Verlag ; Ann. Physique (à paraître 1976) et références incluses
- <sup>6</sup> M. GOPPERT-MAYER - Ann. Phys. 9 (1931) 273
- <sup>7</sup> L.S. VASILENKO, V.P. CHEBOTAYEV et A.V. SCHISHAEV - JETP Lett. 12 (1970) 161
- <sup>8</sup> F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 643
- <sup>9</sup> F. BIRABEN - Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle Paris (1974)
- <sup>10</sup> M.D. LEVENSON et N. BLOEMBERGEN - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 645
- <sup>11</sup> T.W. HANSCH, K. HARVEY, G. MEISEL et A.L. SCHAWLOW - Opt. Comm. 11 (1974) 50

## BIBLIOGRAPHIE - Chapitre I

---

- <sup>1</sup> M. GOPPERT-MAYER - Ann. Phys. 9 (1931) 273
- <sup>2</sup> R. SALOMAA et S. STEINHOLM - J. Phys. B : Atom. and Mol. 8 (1975) 1795
- <sup>3</sup> voir par exemple B.W. SHORE et P.H. MENZEL - Principles of Atomic Spectra (J. Wiley and Sons) 1968
- <sup>4</sup> B. CAGNAC, G. GRYNBERG et F. BIRABEN - J. Physique 34 (1973) 845
- <sup>5</sup> C.E. MOORE - Atomic Energy Levels (vol. I) N.S.R.D.S. (National Bureau of Standards)
- <sup>6</sup> W.L. WIESE, M.W. SMITH et B.M. GLENNON - Atomic Transition Probabilities (vol. I) N.S.R.D.S. (National Bureau of Standards)
- <sup>7</sup> F. KARTENSEN et J. SCHRAMM - Z. Physik. 195 (1970) 360  
D. KAISER - Phys. Lett. 51A (1975) 375
- <sup>8</sup> C. COHEN-TANNOUJJI - Cours au Collège de France 1974-1975
- <sup>9</sup> F.V. BUNKIN - J.E.T.P. 23 (1966) 1121
- <sup>10</sup> J. KRASINSKI, S. CHUDZYNSKI, W. MAJEWSKI et M. GLODZ - Opt. Comm. 12 (1974) 304  
voir aussi : C. LECOMPTE, G. MAINFRAY, C. MANUS et F. SANCHEZ - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 265 et Phys. Rev. A 11 (1975) 1009
- <sup>11</sup> voir par exemple M. SARGENT III et M.O. SCULLY - Laser Handbook p. 45, N.H.P.C. Amsterdam (1972) et références incluses
- <sup>12</sup> V. HUGHES et L. GRABNER - Phys. Rev. 79 (1950) 314, 819  
J. BROSSEL, B. CAGNAC et A. KASTLER - J. Phys. et Rad. 15 (1954) 6  
P. KUSCH - Phys. Rev. 93 (1954) 1022 et 101 (1956) 627  
J.M. WINTER - Thèse Paris (1958) - Ann. Physique 4 (1959) 745
- <sup>13</sup> voir par exemple A.M. BONCH-BRUEVICH et V.A. KHODOVOI - Usp. Fiz. Nauk. 85 (1965) 3  
A. GOLD - Cours de l'Ecole Enrico Fermi (Varenne 1967)  
J.M. WOLLOCK - Laser Handbook p. 1323, N.H.P.C. Amsterdam (1972) et références incluses
- <sup>14</sup> P. AGOSTINI, G. BARJOT, G. MAINFRAY, C. MANUS et J. THEBAUT - IEEE J. Quant. Elect. Q.E.6 (1970) 782  
B. HELD, G. MAINFRAY, C. MANUS et J. MORELLEC - Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 130  
B. HELD, G. MAINFRAY, C. MANUS, J. MORELLEC et F. SANCHEZ - Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 423
- <sup>15</sup> I.D. ABELLA - Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 453
- <sup>16</sup> A.M. BONCH-BRUEVICH, V.A. KHODOVOI et V.V. KHRONOV - JETP Lett. 14 (1971) 333
- <sup>17</sup> P. AGOSTINI, P. BENSOUSSAN et J.C. BOULASSIER - Opt. Comm. 5 (1972) 293  
P. BENSOUSSAN - Thèse Paris (1975) et Phys. Rev. A 11 (1975) 1787

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre II

---

- 1 L.S. VASILENKO, V.P. CHEBOTAYEV et A.V. SHISHAEV - JETP Lett. 12 (1970) 161
- 2 B. CAGNAC - Séminaire interne du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S. (1971) non publié
- 3 R.G. BREWER, M.J. KELLY, A. JAVAN - Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 559  
T.W. HANSCH, M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW - Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 946  
T.W. HANSCH, I.S. SHAHIN et A.L. SCHAWLOW - Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 707  
et Nature 235 (1972) 63  
M. OUHAYOUN et C. BORDE - C.R. Acad. Sc. 274 (1972) 411  
J.L. HALL - Atomic Physic 3 p. 615, Plenum Press, New-York et Londres (1973)
- 4 E.V. BAKLANOV et V.P. CHEBOTAYEV - JETP 34 (1972) 490  
S. HAROCHE et F. HARTMANN - Phys. Rev. A 6 (1972) 1280
- 5 C. COHEN-TANNOUDJI - Cargese Lectures in Physics vol 2, p. 347, Gordon and Breach, New-York (1968)  
S. HAROCHE - Thèse Paris (1971) - Ann. Physique 6 (1971) 189, 327
- 6 C. COHEN-TANNOUDJI - Thèse Paris (1961) - Ann. Physique 7 (1962) 423
- 7 B. CAGNAC, G. GRYNBERG et F. BIRABEN - J. Physique 34 (1973) 845
- 8 E.B. ALEXANDROV, A.M. BONCH-BRUEVICH, N.N. KOSTIN et V.A. KHODOVOI - JETP Lett. 3 (1966) 53  
P. PLATZ - Appl. Phys. Lett. 14 (1969) 168  
C. COHEN-TANNOUDJI et J. DUPONT-ROC - Phys. Rev. A 5 (1972) 968
- 9 P. AVEN, C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et C. FABRE (J. Physique à paraître)
- 10 P.F. LIAO et J.E. BJORKHOLM - Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1  
(voir également errata Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1540)
- 11 J. WIEDER et W.E. LAMB - Phys. Rev. 107 (1957) 125  
J.C. PEBAY-PEROULA - Thèse Paris (1959) - J. Physique Rad. 20 (1959) 629, 721  
O. NODELEC - Thèse Grenoble (1966)  
J.P. DESCOUBES - Thèse Paris (1967)
- 12 A. KASTLER - Thèse - Ann. Physique 6 (1936) 663
- 13 C. LHUILLIER - Thèse Paris (1976) et références incluses
- 14 R. GUPTA, S. CHANG, C. TAI et W. HAPPER - Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 695  
R. GUPTA, W. HAPPER, L.K. LAM et S. SVENBERG - Phys. Rev. A 8 (1972) 2792  
R.H. LIAO, R. GUPTA et W. HAPPER - Phys. Rev. A 8 (1972) 2811
- 15 S. SVANBERG, P. TSEKERIS et W. HAPPER - Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 817  
S. SVANBERG et G. BELIN - J. Phys. B : Atom. and Mol. Phys. 7 (1974) L82  
S. SVANBERG et P. TSEKERIS - Phys. Rev. A 11 (1975) 1125
- 16 S. HAROCHE, M. GROSS et M.P. SILVERMAN - Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1063  
C. FABRE, M. GROSS et S. HAROCHE - Opt. Comm. 13 (1975) 393

## (Chapitre II)

- <sup>17</sup> H.T. DUONG, S. LIBERMAN, J. PINARD et J.L. VIALLE - Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 339  
W. HARTIG, V. WILKE et H. WALTHER - Opt. Comm. 14 (1975) 244
- <sup>18</sup> F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - C.R. Acad. Sc. 279B (1974) 51
- <sup>19</sup> C.K. HARVEY, R.T. HAWKINS, G. MEISEL et A.L. SCHAWLOW - Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 307
- <sup>20</sup> F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - J. Physique Lett. 36 (1975) L41
- <sup>21</sup> A.C.G. MITCHELL et M.W. ZEMANSKY - Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge University Press (2nd ed. 1961)  
J. BUTEAUX - Thèse Paris (1972)
- <sup>22</sup> T.W. HANSCH, S.A. LEE, R. WALLENSTEIN et C. WIEMAN - Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 307  
S.A. LEE, R. WALLENSTEIN et T.W. HANSCH - Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1262
- <sup>23</sup> K.F. CANTER, A.P. MILLS Jr. et S. BERKO - Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 7
- <sup>24</sup> J. DUPONT-ROC (communication privée)
- <sup>25</sup> V.P. CHEBOTAYEV - Laser Spectroscopy p. 150, Lecture Notes in Physics, Springer Verlag (1975)
- <sup>26</sup> C. BORDE - Thèse Paris (1972)  
J.L. HALL - Comptes-Rendus du Colloque d'Aussois (1973) "Methodes de Spectroscopie Sans Largeur Doppler de Niveaux Excités de Systèmes Moléculaires Simples" p. 105, Edition du C.N.R.S.

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre III

- <sup>1</sup> A. OMONT - Progress in Quantum Electronics (à paraître 1976)
- <sup>2</sup> P. BENSOUSSAN - Thèse Paris (1975)
- <sup>3</sup> F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 643
- <sup>4</sup> M.D. LEVENSON et N. BLOEMBERGEN - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 645
- <sup>5</sup> F. BIRABEN - Thèse 3e Cycle Paris (1974)
- <sup>6</sup> N. BLOEMBERGEN et M.D. LEVENSON (à paraître 1976)
- <sup>7</sup> A. MESSIAH - Mécanique Quantique tome II, Dunod (1964)
- <sup>8</sup> L. LANDAU et E. LIFCHITZ - Physique Théorique tome III Mécanique Quantique, Editions Mir Moscou (1967)
- <sup>9</sup> J.P. FAROUX - Thèse Paris (1969) et références incluses
- <sup>10</sup> P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 76 (1949) 647
- <sup>11</sup> M. BARANGER - Phys. Rev. 111 (1958) 481, 494 et Phys. Rev. 112 (1958) 855
- <sup>12</sup> J. FIUFAK et J. VAN KRANENDONK - Can. J. Phys. 40 (1962) 1085

## BIBLIOGRAPHIE - Chapitre IV

---

- 1 F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 643
- 2 F. BIRABEN - Thèse de 3e Cycle Paris (1974).
- 3 D. PRITCHARD, J. APT et T.W. DUCAS - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 641
- 4 M.D. LEVENSON et N. BLOEMBERGEN - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 645
- 5 T.W. HANSCH, K. HARVEY, G. MEISEL et A.L. SCHAWLOW - Opt. Comm. 11 (1974) 50
- 6 P. KUSCH, S. MILLMAN et I. RABI - Phys. Rev. 35 (1939) 1176
- 7 P.K. SHENCK et H.S. PILLOFF - Communication à l'Atomic Physic Symposium Whashington (1975)
- 8 L. LANDAU et E. LIFCHITZ - Physique Théorique tome III Mécanique Quantique, Editions Mir, Moscou (1967)
- 9 H. KOPFERMAN - Nuclear Moments, Academic Press, New-York (1958)
- 10 R. GUPTA, W. HAPPER, L.K. LAM et S. SVANBERG - Phys. Rev. A 8 (1972) 2792
- 11 I. LINDGREN - Atomic Physics 4 p. 747, Plenum Press, New-York et Londres (1975)
- 12 M. PHILIPS - Phys. Rev. 44 (1933) 644
- 13 A. MESSIAH - Mécanique Quantique tome II, Dunod (1964)
- 14 F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - C.R. Acad. Sc. 280B (1975) 235
- 15 F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - C.R. Acad. Sc. 279B (1974) 51
- 16 F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - Phys. Lett. 48A (1974) 469
- 17 F. KARTENSEN et J. SCHRAMM - Z. Physik 195 (1970). 360  
D. KAISER - Phys. Lett. 51A (1975) 375
- 18 R.N. MEISSNER et R.F. LUFT - Ann. Phys. (Leipzig) 29 (1937) 698
- 19 J.E. BJORKHOLM et P.F. LIAO - Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 128
- 20 K. FREDRIKSON et S. SVANBERG - Phys. Lett. 53A (1975) 61
- 21 F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - Phys. Lett. 49A (1974) 71
- 22 H.T. DUONG, S. LIBERMAN, J. PINARD et J.L. VIALLE - Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 339
- 23 N. BLOEMBERGEN, M.D. LEVENSON et M. SALOUR - Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 867
- 24 B. CAGNAC et J.C. PEBAY-PEYROULA - Physique Atomique tome II, Dunod, Paris (1971)
- 25 K.H. LIAO, R. GUPTA et W. HAPPER - Phys. Rev. A 8 (1972) 2811

BIBLIOGRAPHIE - Chapitre V

- 1 B. DECOMPS - Thèse Paris (1969)
- 2 M. DUMONT - Thèse Paris (1971)
- 3 M. LEDUC - Thèse Paris (1972)
- 4 M. DUCLOY - Thèse Paris (1973)
- 5 C. LHUILLIER - Thèse Paris (1976)
- 6 E. GIACOBINO - Thèse Paris (1976)
- 7 A. RICARD - J. Physique 30 (1969) 556
- 8 F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG (à paraître)
- 9 F. BIRABEN, Thèse (à paraître)
- 10 S. LIBERMAN - Thèse Paris (1971) - Physica 69 (1973) 598
- 11 C.E. MOORE - Atomic Energy Levels (vol. 1) N.S.R.D.S. (National Bureau of Standards)
- 12 W.L. WIESE, M.W. SMITH et B.M. GLENNON - Atomic Transition Probabilities (vol. 1) N.S.R.D.S. (National Bureau of Standards)
- 13 J. BAUCHE - Thèse Paris (1969) - Physica 44 (1969) 291
- 14 L. LANDAU et E. LIFCHITZ - Physique Théorique tome I Mécanique, Editions Mir, Moscou
- 15 C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOE - Mécanique Quantique, Hermann Paris (1973)
- 16 A.P. STONE - Proc. Phys. Soc. 74 (1959) 424
- 17 J.P. VINTI - Phys. Rev. 56 (1939) 1120
- 18 A. MESSIAH - Mécanique Quantique, tome II, Dunod (1964)
- 19 E. CONDON et G.SHORTLEY - Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press (1935)
- 20 J.J. SOBELMAN - An Introduction to the Theory of Atomic Spectra, Pergamon Press (1972)
- 21 C. FRGESE-FISCHER - Comput. Phys. Comm. 1 (1970) 151
- 22 J.C. KELLER - Thèse 3e Cycle Paris (1972) - J. Phys. B Atom. Mol. 6 (1973) 1771  
J.C. KELLER et J.F. LESPRIT - Physica 64 (1973) 202
- 23 J. BAUCHE (communication privée)
- 24 F. BIRABEN, G. GRYNBERG, E. GIACOBINO et J. BAUCHE - Phys. Lett. (à paraître)
- 25 V.J. ODINSTOV - Opt. and Spec. 28 (1965) 205
- 26 F. BIRABEN, E. GIACOBINO et G. GRYNBERG - Phys. Rev. A 12 (1975) 2444

## (Chapitre V)

- <sup>27</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 49e Edition, The Chemical Rubber, Cleveland (1968)
- <sup>28</sup> G.M. GROSOFF, P. BUCK, M. LICHTEN et I.I. RABI - Phys. Rev. Lett. 1 (1958) 214
- <sup>29</sup> F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG - J. Physique Lett. 36 (1975) L41 et C.R. Acad. Sc. 280B (1975) 235
- <sup>30</sup> F. SCHULLER et W. BEHMENBURG - Phys. Rep. 12C (1974) 273 et références incluses
- <sup>31</sup> J. PASCALE et J. VAN DE PLANQUE - J. Chem. Phys. 60 (1974) 2278

## BIBLIOGRAPHIE - Appendices

### Appendice I

- <sup>1</sup> F. REICHE et W. THOMAS - Naturwiss 13 (1925) 627  
W. KUHN - Z. Phys. 33 (1925) 408
- <sup>2</sup> H.G. KUHN - Atomic Spectra, Longmans, Londres (1962)
- <sup>3</sup> C.E. MOORE - Atomic Energy Levels (vol. I) N.S.D.R.S. (National Bureau of Standards)  
W.L. WIESE, M.W. SMITH et B.M. GLENNON - Atomic Transition Probabilities (vol. I) N.S.D.R.S. (National Bureau of Standards)
- <sup>4</sup> I.I. SOBELMAN - An Introduction to the Theory of Atomic Spectra, Pergamon Press (1972)
- <sup>5</sup> A. GALLAGER - Phys. Rev. 157 (1967) 24

### Appendice II

- <sup>1</sup> C. COHEN-TANNOUJJI - Cargèse Lectures on Physics, vol 2, p. 347, Gordon and Breach, New-York, 1968  
S. HAROCHE - Thèse Paris (1971) - Ann. Physique 6 (1971) 189, 327
- <sup>2</sup> J. DUPONT-ROC - Thèse Paris (1972)
- <sup>3</sup> W.E. LAMB - Phys. Rev. 85 (1952) 259
- <sup>4</sup> C. COHEN-TANNOUJJI - Thèse Paris (1961) - Ann. Physique 7 (1962) 423

### Appendice III

- <sup>1</sup> J.E. BJORKHOLM et P.F. LIAO - Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 128

### Appendice IV

- <sup>1</sup> A. OMONT - J. Physique 34 (1973) 179
- <sup>2</sup> A. OMONT - Progress in quantum electronics (à paraître 1976)
- <sup>3</sup> F. BIRABEN - Thèse (à paraître)
- <sup>4</sup> J. FIUTAK et J. VAN KRANENDONK - Can. J. Phys. 40 (1962) 1085

Appendice V

- 1 J.P. FAROUX - Thèse Paris (1969)
- 2 A. MESSIAH - Mécanique Quantique, tome II, Dunod Paris (1964)
- 3 A. OMONT - Progress in quantum electronics (à paraître 1976)
- 4 M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS et J.K. WOOTEN - The "3j" and "6j" symbols - Crossby Lockwood, Londres (1959)

Appendice VI

- 1 T.W. HANSCH, K. HARVEY, G. MEISEL et A.L. SCHAWLOW - Opt. Comm. 11 (1974) 50
- 2 H. KOGELNIK et T. LI - App. Opt. 5 (1966) 1550
- 3 A.E. SIEGMAN - An Introduction to Lasers and Masers - Mc Graw Hill Book Company (1971)
- 4 C. BORDE - C.R. Acad. Sc. (à paraître 1976)