

① Introduction

$H_0$  a un état discret et un continu.  $H$  n'a plus (en couplage faible) qu'un continu.

Lorsqu'un processus de diffusion peut être associé au continu de  $H$  et à celui de  $H_0$ , nous allons voir que l'amplitude de diffusion présente, en fonction de l'énergie, une variation résonnante au voisinage de l'énergie  $E_i$  de l'état discret de  $H_0$ . Cette variation résonnante constitue en quelque sorte un souvenir de l'état discret de  $H_0$  qui disparaît lorsqu'on introduit le couplage.

Dans ce §, nous calculons l'amplitude de diffusion résonnante d'un photon par un atome. Nous prenons  $| \varphi_i \rangle = | e, 0 \rangle$ ,  $| \alpha \rangle = | f, \vec{k}, \vec{E} \rangle$  et ignorons tous les autres états propres de  $H_0$ . Nous montrons que l'amplitude de diffusion est très importante lorsque l'énergie  $E = \hbar \omega = \hbar \omega'$  du photon incident est voisine de l'énergie  $E_c - E_f$  de la transition atomique. Nous complétons ainsi l'étude de la diffusion non-résonnante présentée l'an dernier.

La connaissance de l'amplitude de diffusion pour chaque valeur de l'énergie permet également d'étudier la diffusion d'un paquet d'ondes au voisinage de la résonance. Une telle étude permet de préciser l'influence de la préparation de l'état initial sur l'observation des décroissances exponentielle et non-exponentielle calculées dans les §§ précédents.

Enfin un certain nombre d'effets importants de Physique Atomique liés à la diffusion résonnante sont passés en revue (spectre de la lumière de fluorescence pour une excitation monochromatique ou en raie large, battements quantiques).

② Calcul de  $\langle f, \vec{k}', \vec{E}' | G(z) | f, \vec{k}, \vec{E} \rangle$

- On part des 2 relations équivalentes.

$$\left\{ \begin{array}{l} G(z) = G_0(z) + G_0(z) V G(z) \end{array} \right. \quad (V-1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} G(z) = G_0(z) + G(z) V G_0(z) \end{array} \right. \quad (V-2)$$

(V-1) a déjà été établi en (II-35) et (V-2) se démontre de la même manière en remplaçant l'identité (II-34) par  $\frac{1}{A} = \frac{1}{B} + \frac{1}{A} \frac{(B-A)}{B}$ .

- De (V-1) et (V-2) on déduit :

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z) V G_0(z) + G_0(z) V G(z) V G_0(z) \quad (V-3)$$

- Prenons l'élément de matrice de (V-3) entre  $\langle f, \vec{k}', \vec{E}' |$  et  $| f, \vec{k}, \vec{E} \rangle$ .

En utilisant l'hypothèse simplificatrice sur  $V$  ( $V$  n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre  $| e, 0 \rangle$  et  $| f, \vec{k}, \vec{E} \rangle$ ) et en prenant l'énergie de l'état fondamental atomique comme zéro d'énergie (l'énergie de l'état  $| e, 0 \rangle$  est  $E_c$ , celle de l'état  $| f, \vec{k}, \vec{E} \rangle$  est  $E = \hbar \omega = \hbar \omega'$ ), on obtient aisément à partir de (V-3) :

$$\langle f, \vec{k}' E' | G(z) | f, \vec{k} E \rangle = \frac{\delta_{\vec{k}' \vec{k}} \delta_{E' E}}{z - E} + A_{\vec{k}' E', \vec{k} E} \frac{1}{z - E'} \langle e, 0 | G(z) | e, 0 \rangle \frac{1}{z - E} \quad (V-4)$$

avec

$$A_{\vec{k}' E', \vec{k} E} = \langle f, \vec{k}' E' | V | e, 0 \rangle \langle e, 0 | V | f, \vec{k} E \rangle \quad (V-5)$$

- En particulier, nous avons besoin de la valeur de (V-4) le long du contour  $C_+$ . En utilisant l'expression (III-8) de  $G_i(\bar{E} + i\epsilon) = \langle e, 0 | G(\bar{E} + i\epsilon) | e, 0 \rangle$ , on obtient :

$$\langle f, \vec{k}' E' | G(\bar{E} + i\epsilon) | f, \vec{k} E \rangle = \frac{\delta_{\vec{k}' \vec{k}} \delta_{E' E}}{\bar{E} + i\epsilon - E} + \frac{A_{\vec{k}' E', \vec{k} E}}{(\bar{E} + i\epsilon - E) \left( \bar{E} + i\epsilon - E - \frac{\hbar \Delta(\bar{E})}{2} + i\hbar \frac{\Gamma(\bar{E})}{2} \right) (\bar{E} + i\epsilon - E')} \quad (V-6)$$

### ③ Calcul de l'amplitude de diffusion

#### - Matrice S

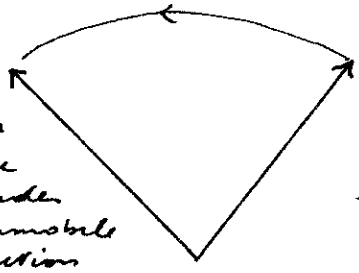
S est la limite pour  $t \rightarrow \infty$  de l'opérateur d'évolution  $\tilde{U}(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2})$  en représentation d'interaction :

$$S = \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{U}(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) \quad (V-7)$$

$$\tilde{U}(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) = e^{iH_0 t/2\hbar} U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) e^{iH_0 t/2\hbar} \quad (V-8)$$

$$|\tilde{\Psi}(+\infty)\rangle = S |\tilde{\Psi}(-\infty)\rangle$$

Ce qui est devenu ce vecteur à  $t = +\infty$ . Il représente de nouveau un paquet d'ondes libres (diffusés) et est immobile en représentation d'interaction



Vecteur associé à un paquet d'ondes libres à  $t = -\infty$ . Immobile en représentation d'interaction.

#### - Amplitude de diffusion

$$\langle f, \vec{k}' E' | S | f, \vec{k} E \rangle$$

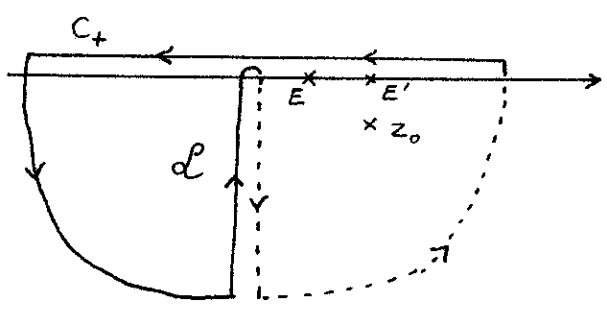
$$\langle f, \vec{k}' E' | S | f, \vec{k} E \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{i(E+E')t/2\hbar} \langle f, \vec{k}' E' | U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) | f, \vec{k} E \rangle \quad (V-9)$$

Calculons tout d'abord l'élément de matrice de  $U(\frac{t}{2}, -\frac{t}{2}) = U(t)$

$$\langle f, \vec{k}' E' | U(t) | f, \vec{k} E \rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{C_+} e^{-izt/\hbar} \langle f, \vec{k}' E' | G(z) | f, \vec{k} E \rangle dz \quad (V-10)$$

en utilisant l'expression (V-6) de l'élément de matrice de  $G(z)$ .

Il faut fermer le contour de la manière suivante (cf remarque 2, page IV-2)



Le 1<sup>er</sup> terme de V-6 donne un pôle sur l'axe réel, d'abscisse E.  
 Le 2<sup>ème</sup> terme de V-6 donne 2 pôles sur l'axe réel, d'abscisses E et E', et un pôle dans le 2<sup>ème</sup> feuillet de Riemann en  $z = z_0 \approx E_e + \hbar \Delta(E_e) - i\hbar \frac{\Gamma(E_e)}{2}$   
 Comme nous serons amenés à prendre la limite  $t \rightarrow \infty$  dans (V-9), on peut négliger la contribution du pôle  $z_0$  qui décroît exponentiellement, de même que celle du cercle  $\mathcal{C}$  qui décroît en  $1/t^{n+1}$

En ne gardant que la contribution des poles sur l'axe reel (contribution qui ne tend pas vers 0 quand  $t \rightarrow \infty$ ) et en multipliant par  $e^{i(E+E')t/2\hbar}$  pour passer de l'element de matrice de  $V$  à celui de  $S$ , on obtient :

$$\langle f, \vec{k}' \vec{E}' | S | f, \vec{k} \vec{E} \rangle = \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{E E'} + A_{\vec{k}' \vec{E}', \vec{k} \vec{E}} \times$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{e^{-i(E-E')t/2\hbar}}{E-E'} \frac{1}{E-E_c - \hbar \Delta(E) + i\hbar \frac{\Gamma(E)}{2}} + \frac{e^{i(E-E')t/2\hbar}}{E'-E} \frac{1}{E'-E_c - \hbar \Delta(E') + i\hbar \frac{\Gamma(E')}{2}} \right] \quad (V-11)$$

Ecrivons  $e^{\mp i(E-E')t/2\hbar}$  sous la forme  $\cos \frac{(E-E')t}{2\hbar} \mp i \sin \frac{(E-E')t}{2\hbar}$  et regroupons les termes en cos et sin du crochet de V-11. On obtient :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} - \frac{\cos (E-E')t/2\hbar \left[ 1 - \hbar \frac{\Delta(E) - \Delta(E') + i \frac{\Gamma(E)}{2} + i \frac{\Gamma(E')}{2}}{E E'} \right]}{\left[ E-E_c - \hbar \Delta(E) + i\hbar \frac{\Gamma(E)}{2} \right] \left[ E'-E_c - \hbar \Delta(E') + i\hbar \frac{\Gamma(E')}{2} \right]} = 0 \quad (V-12)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} -i \frac{\sin (E-E')t/2\hbar}{E-E'} \left( \frac{1}{E-E_c - \hbar \Delta(E) + i\hbar \frac{\Gamma(E)}{2}} + \frac{1}{E'-E_c - \hbar \Delta(E') + i\hbar \frac{\Gamma(E')}{2}} \right)$$

$$= -2\pi i \delta(E-E') \frac{1}{E-E_c - \hbar \Delta(E) + i\hbar \frac{\Gamma(E)}{2}} \quad (V-13)$$

En reportant (V-12) et (V-13) dans (V-11), on obtient finalement compte tenu de (V-5) :

$$\langle f, \vec{k}' \vec{E}' | S | f, \vec{k} \vec{E} \rangle = \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{E E'} - 2\pi i \delta(E-E') \frac{\langle f, \vec{k}' \vec{E}' | V | e, 0 \rangle \langle e, 0 | V | f, \vec{k} \vec{E} \rangle}{E-E_c - \hbar \Delta(E) + i\hbar \frac{\Gamma(E)}{2}} \quad (V-14)$$

④ Section efficace de diffusion

Le calcul de la section efficace différentielle de diffusion à partir de l'amplitude (V-14) est en tous points identique à celui exposé à la fin de l'annexe B, page VIII-3. Nous ne le reprendrons donc pas ici. Dans une direction autre que la direction avant,  $d\sigma/d\Omega$  est proportionnel au carré du module du coefficient de  $-2\pi i \delta(E-E')$  dans V-14

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{|\langle f, \vec{k}' \vec{E}' | V | e, 0 \rangle \langle e, 0 | V | f, \vec{k} \vec{E} \rangle|^2}{\left[ E-E_c - \hbar \Delta(E) \right]^2 + \frac{\hbar^2 (\Gamma(E))^2}{4}} \quad (V-15)$$

En fonction de  $E$ ,  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  présente une variation résonnante très importante au voisinage de  $E_c + \hbar \Delta_c$  [on pose  $\Delta_c = \Delta(E_c)$ ], la courbe ayant au voisinage de cette énergie l'allure d'une courbe de Lorentz de largeur  $\hbar \Gamma(E_c)/2 = \hbar \Gamma_c/2$  (cf figure 1).

Lorsqu'on tient compte de manière précise de tous les facteurs apparaissant dans (V-15), on trouve que le maximum de la section efficace est de l'ordre de  $\lambda_c^2$ , où  $\lambda_c$  est la longueur d'onde de la

Transition atomique. Rappelons que les sections efficaces non-résonnantes étudiées l'an dernier étaient de l'ordre de  $r_0^2$ , où  $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \approx 10^{-13}$  cm est le rayon classique de l'électron. L'effet de résonance est donc spectaculaire puisqu'il augmente la section efficace par un facteur de l'ordre de  $(\Delta e/r_0)^2 \approx 10^{16}$

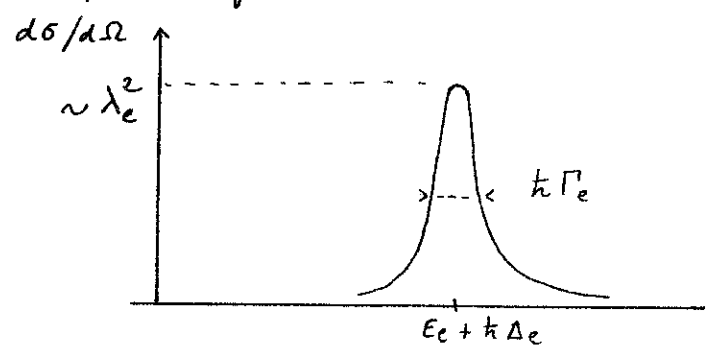


Fig 1.

⑤ Application: Spectre de la lumière de fluorescence aux faibles intensités

- Excitation monochromatique

A cause de la fonction  $\delta(E-E')$  de (V-14), la lumière diffusée est également monochromatique avec la même fréquence que la lumière incidente, l'efficacité de la diffusion étant donné par V-15



Fig 2

- Excitation par un spectre large

Le photon incident est décrit par un mélange statistique d'états correspondant à une probabilité égale d'avoir une fréquence quelconque dans une bande spectrale large devant  $\hbar\Gamma_e$ .

L'efficacité de la diffusion étant donné par (V-15), la répartition en fréquences du photon diffusé est donnée par une courbe de Lorentz, centrée en  $E_c + \hbar\Delta_e$  et de largeur  $\hbar\Gamma_e$ .

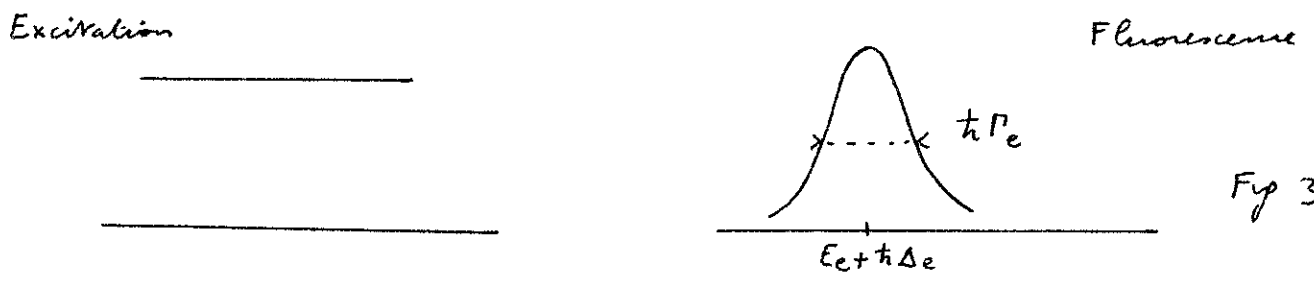


Fig 3

- Les résultats précédents ne sont valables qu'aux faibles intensités (processus à 1 photon). Aux fortes intensités (irradiations d'un jet atomique par un laser), le spectre de la lumière de fluorescence est complètement modifié (processus non-linéaires impliquant plusieurs photons, effet Stark dynamique...)

### ⑥ Diffusions d'un paquet d'ondes

#### a) Description schématisée de l'expérience

Envoyons sur l'atome dans l'état  $|f\rangle$  un photon décrit par un paquet d'ondes qui, pour  $t$  suffisamment loin dans le passé, s'écrit :

$$|\psi(t)\rangle \sim \int dE c(E) e^{-iEt/\hbar} |\vec{k}\vec{E}\rangle \tag{V-16}$$

(V-16) est obtenue en superposant des ondes planes de même polarisation et de même direction. En réalité pour avoir une dimension transversale finie du paquet d'ondes, il faudrait introduire une légère dispersion sur la direction de ces ondes planes.

Après le processus de diffusion, et d'après la définition même de la matrice  $S$ , on a un paquet d'ondes libres diffusées :

$$|\psi(t)\rangle \sim \sum_{\vec{k}'\vec{E}'} \int dE c(E) e^{-iE't/\hbar} |\vec{k}'\vec{E}'\rangle \langle f, \vec{k}'\vec{E}' | S | f, \vec{k}\vec{E} \rangle \tag{V-17}$$

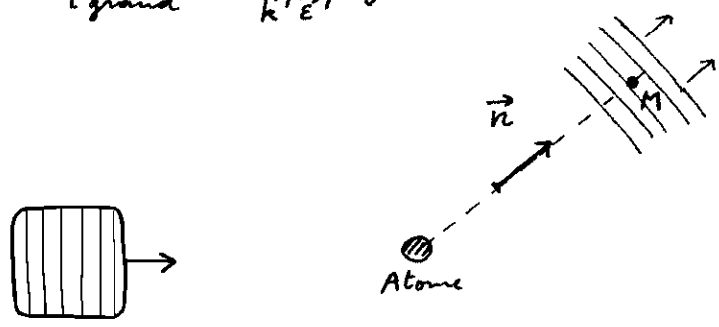


Figure 4.

Plaçons un photodétecteur au point  $M$  dans la direction  $\vec{n}$  suffisamment loin de l'atome

On peut montrer (cf cours de R.J. GLAUBER dans les Houches 64) que le signal donné par le photodétecteur est de la forme

$$\langle \psi(t) | E^{(-)}(\vec{r}) E^{(+)}(\vec{r}) | \psi(t) \rangle \tag{V-18}$$

où  $E^{(+)}(\vec{r})$  [resp.  $E^{(-)}(\vec{r})$ ] sont les composantes de fréquence  $> 0$  (resp.  $< 0$ ) de l'opérateur champ électromagnétique au point  $\vec{r}$  où se trouve le photodétecteur. On déduit alors de (V-18) et (V-17) que le signal observé est proportionnel à la valeur au point  $\vec{r}$  du carré du module d'un paquet d'ondes planes libres de même direction de propagation  $\vec{n}$  et d'énergies  $E$  différentes, l'amplitude de l'onde plane  $E$  étant :

$$\frac{\lambda(E) c(E)}{E - E_c - \hbar \Delta(E) + i\hbar \frac{\Gamma(E)}{2}} \tag{V-19}$$

$c(E)$  est la fonction définissant le paquet d'ondes incident ; le dénominateur résonnant de (V-19) provient de l'élément de matrice de  $S$  ;  $\lambda(E)$  est une fonction de  $E$  dépendant de facteurs géométriques (angle entre les directions d'incidence et de détection, polarisations), de la dépendance en  $E$  des éléments de matrice de  $V$  (numérateur du dernier terme de V-14), de la densité d'états à l'énergie  $E$  (intervenant dans l'intégrale sur  $\vec{k}'$  de V-17), de la détection (dépendance en  $E$  des éléments de matrice de  $E^{(+)}$  et  $E^{(-)}$  dans V-19). En fait,  $\lambda(E)$  est une fonction très lentement variable de  $E$  [devant  $c(E)$  et l'inverse du dénominateur]. Comme  $\Gamma(E)$ ,  $\lambda(E)$  s'annule pour  $E < 0$ .

En conclusion :

Dépendance temporelle du paquet d'ondes incident → Carré du module de la T.F. de  $c(E)$

Dépendance temporelle du signal de détection → Carré du module de la T.F. de V-13

b) Cas d'un paquet d'ondes résonnant.

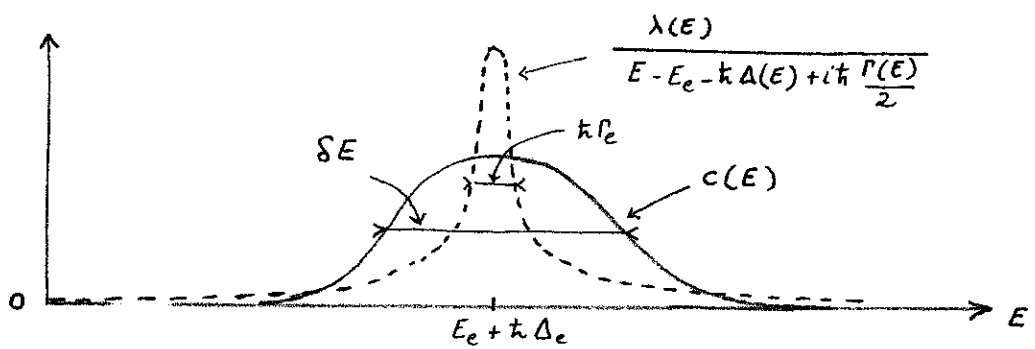
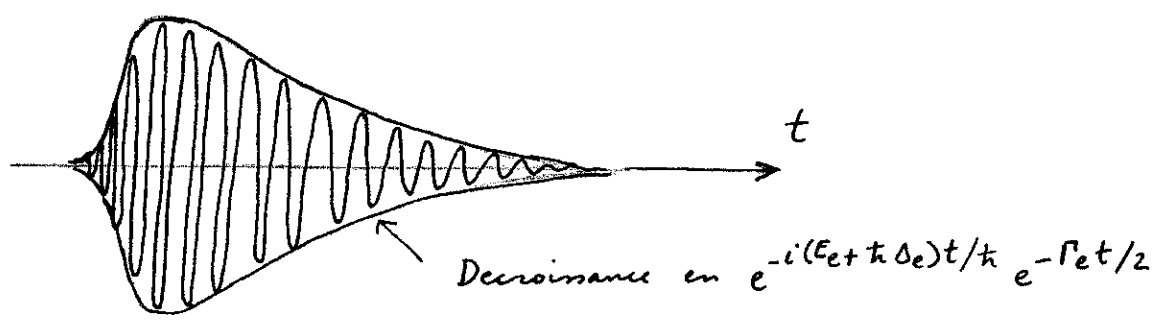


Fig 5

$E_c + h\Delta_c$  tombe à l'intérieur de la largeur  $\delta E$  de  $c(E)$  qui est supposé très grande devant  $h\Gamma_c$ . Le temps de passage du paquet d'ondes incident sur l'atome est  $h/\delta E$ . Pour avoir une excitation aussi percutante que possible, il faut que  $\delta E$  soit aussi grand que possible.

Pour avoir le signal de détection il faut prendre la TF du produit des 2 courbes représentées en traits pleins et en traits tirés sur la fig. 5. Cette T.F. est donc le produit de convolution de la T.F. de  $c(E)$  qui est une fonction de  $t$  de largeur  $h/\delta E$  par la TF de  $\lambda(E)/[E - E_c - h\Delta_c + i\frac{h\Gamma(E)}{2}]$  qui est voisine de  $\Theta(t) e^{-i(E_c + h\Delta_c)t} e^{-\Gamma t/2}$ . (Nous avons assimilé la courbe en traits tirés de la fig 5 à une Lorentzienne pure, approximation sur laquelle nous revenons au § suivant).

Le signal de détection est donc donné par le carré des modules de la courbe représentée sur la fig. 6



Phase de préparation durant un temps de l'ordre de  $h/\delta E$

Fig 6

La probabilité d'avoir un événement sur le photodétecteur est d'abord nulle. Elle croît brusquement sur un intervalle de temps de l'ordre de  $h/\delta E$  (phase de préparation de l'état excité) puis décroît exponentiellement en  $e^{-\Gamma t}$

c) Peut-on aisément observer les déviations par rapport au comportement exponentiel ?

Ces déviations sont liées au fait que la courbe tracée en traits tiretés sur la fig. 5 n'est pas une vraie lorentzienne mais s'en écarte aux très grandes valeurs de E et aux très faibles valeurs de E. En particulier le comportement de cette courbe près de E=0 détermine l'allure de la décroissance aux temps très longs.

Or, on voit sur la fig. 5 que la courbe c(E) couple les contributions de la courbe en traits tiretés en dehors d'un intervalle de largeur ΔE. En particulier c(E) couple tout ce qui est près de E=0. Comme les largeurs ΔE correspondant aux impulsions couramment délivrées par des lasers sont de l'ordre de quelques largeurs Doppler et restent très petites devant E<sub>0</sub>, on voit qu'il est exclu d'observer la décroissance en 1/t<sup>n+1</sup> prévue dans les §§ précédents. Le comportement aux temps courts est lui aussi entièrement déterminé par la forme de c(E) comme cela apparaît sur la fig 6.

Pour observer les phénomènes discutés dans les §§ précédents il faudrait réaliser une excitation vraiment percussive correspondant à une fonction c(E) constante sur tout l'axe réel. Une telle excitation porterait également l'atome dans les autres niveaux excités.

d) Cas d'un paquet d'ondes non résonnant

Si les 2 courbes de la figure 5 ne sont pas centrées au même point et si elles sont suffisamment écartées l'une de l'autre, leur produit a l'allure d'une courbe présentant 2 maxima (cf figure 7)

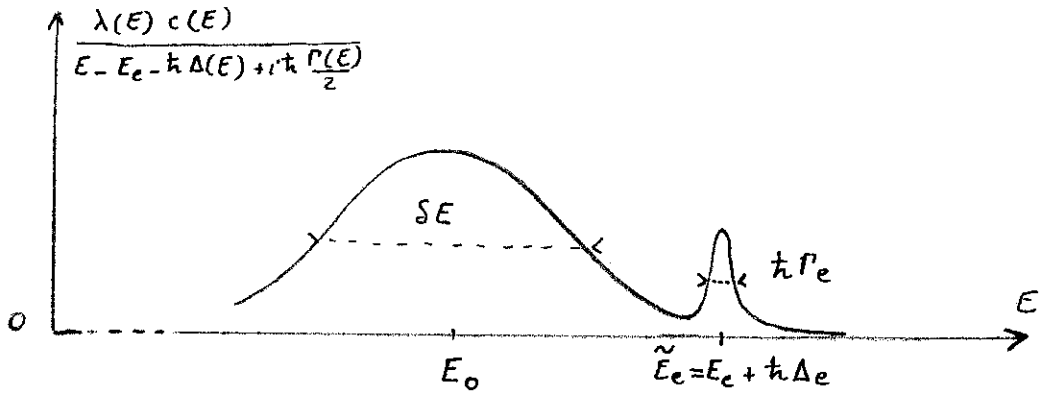


Fig. 7

Le carré du module de la T.F. de la courbe de la fig 7 peut avoir l'allure représentée sur la figure 8. Un premier pic ayant la forme du paquet d'ondes incident suivi d'une queue exponentielle d'amplitude beaucoup plus petite, mais durant beaucoup plus longtemps (un temps de l'ordre de 1/Γ<sub>e</sub>)

L'observation de tels phénomènes et l'étude de leur évolution en fonction de l'écart à la résonance  $\tilde{E}_c - E_0$  ont été réalisées

pour la 1<sup>ère</sup> fois en 1974 sur la fluorescence de la molécule d'iode  
 (P.F. Williams, D.L. Rousseau and S.H. Dworketsky  
 Phys. Rev. Lett. 32, 196 (1974))

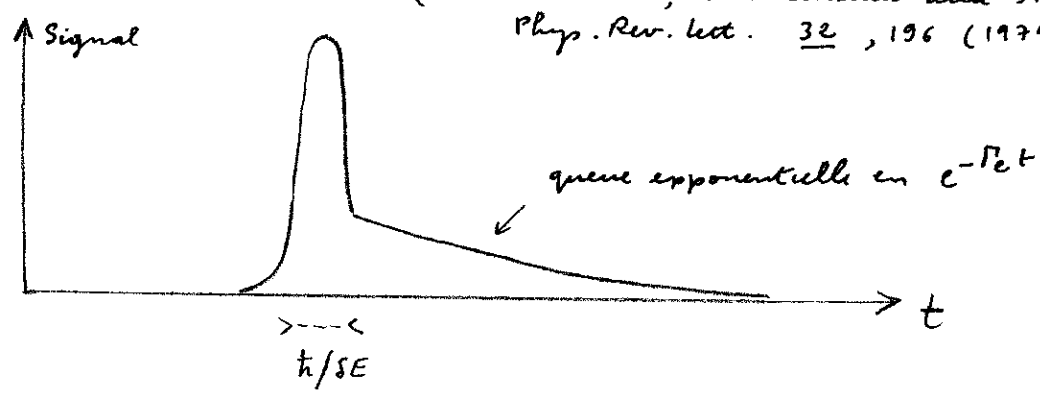


Fig 8

On peut montrer aisément que pour avoir un signal du type de celui de la fig. 8, la courbe  $C(E)$  doit décroître plus vite que  $\frac{1}{E}$  quand on s'éloigne de son centre.

e) Battements quantiques

Anticipant sur les résultats qui seront obtenus dans les chapitres ultérieurs, précisons que, lorsque l'état excité présente une structure (2 sous-niveaux  $e_1$  et  $e_2$ ), la formule V-14 se généralise, le dernier terme étant remplacé par une somme de 2 termes, 1 pour chaque état intermédiaire possible du processus de diffusion  $|e_1, 0\rangle$  ou  $|e_2, 0\rangle$ .

Le "paquet d'ondes diffus" représenté sur la fig 6 est alors une somme de 2 paquets d'ondes. La queue du paquet d'ondes total est de la forme :

$$A_1 e^{-i(E_1 + \Delta_1)t/\hbar} e^{-\Gamma t/2} + A_2 e^{-i(E_2 + \Delta_2)t/\hbar} e^{-\Gamma t/2} \quad (V-20)$$

$A_1$  (et  $A_2$ ) sont des constantes dépendant des éléments de matrice de  $V$  entre  $g$  et  $e_1$  (et  $g$  et  $e_2$ ). Nous avons supposé la même durée de vie  $1/\Gamma$  pour  $e_1$  et  $e_2$ , dont les énergies sont notées  $E_1, E_2$  les Lambshifts  $\Delta_1, \Delta_2$ . Par suite du battement entre les 2 fréquences  $E_1 + \Delta_1$  et  $E_2 + \Delta_2$  la forme du paquet d'ondes (V-20) est différente de celle représentée sur la fig 6

Oscillation de l'enveloppe à la fréquence  $\frac{E_2 + \Delta_2 - E_1 - \Delta_1}{\hbar}$

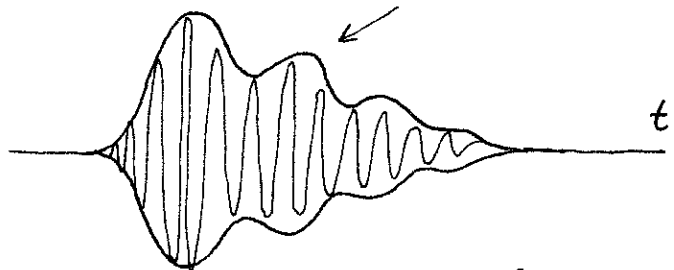


Fig 9

Lorsqu'on élève au carré le module du paquet d'ondes représenté sur la fig. 9, on trouve que la probabilité de détecter un événement sur le photodétecteur comporte une composante oscillante à la fréquence  $(E_2 + \Delta_2 - E_1 - \Delta_1)/\hbar$ , amortie avec une constante de temps  $1/\Gamma$ . C'est ce qu'on appelle les battements quantiques. (voir article de S. Haroche dans "High Resolution Spectroscopy", K. Shimoda éditeur Springer Verlag 1976 et les nombreuses références à la fin de cet article).