

Chapitre 7 : Interaction d'un atome avec un champ extérieur

Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

December 4, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

- 1 L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- 2 Structure électronique d'un atome à n_e électrons
- 3 Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons
- 4 Spin-orbite pour un atome à n_e électrons
- 5 Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- 6 Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- 7 Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- 8 États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- 9 Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

- Nous allons maintenant nous intéresser à un électron (de charge $-e$ et de masse m) dans une région de l'espace où règne un potentiel scalaire $V(r)$ et un potentiel vecteur \vec{A} .
- À partir de l'équation de Dirac, on peut montrer que cet hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \eta(r) \vec{l} \cdot \vec{s}}_{H_{\text{at}}} \\
 & + \underbrace{\frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})}_{H_{\text{int}}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

où g_e est le rapport gyromagnétique de l'électron.

- On remarque que l'hamiltonien s'écrit comme la somme de l'hamiltonien de l'atome isolé (H_{at}) et un terme d'interaction entre l'atome et le champ (H_{int}).
- Nous allons regarder comment peut se transformer ce dernier terme d'interaction dans différentes situations physiques.
- Considérons tout d'abord l'action d'un champ magnétique \vec{B}_0 statique sur un système atomique. Un potentiel vecteur \vec{A} , satisfaisant $\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$, peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B}_0 \wedge \vec{r} \quad (2)$$

- Dans ce cas, on a $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, ce qui entraîne $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$. En introduisant le magnéton de Bohr $\mu_B (= \frac{e\hbar}{2m})$, l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + g_e \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B}_0 \quad (3)$$

- Le terme $\vec{p} \cdot \vec{A}$ peut se simplifier tel que :

$$\begin{aligned} \vec{p} \cdot \vec{A} &= \frac{1}{2} \vec{p} \cdot (\vec{B}_0 \wedge \vec{r}) \\ &= \frac{1}{2} \vec{B}_0 \cdot (\vec{r} \wedge \vec{p}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{l} \end{aligned} \quad (4)$$

avec \vec{l} le moment cinétique orbital de l'électron, exprimé en unité de \hbar .

- On trouve finalement :

$$H_{\text{int}} = \mu_B (\vec{l} + g_e \vec{s}) \cdot \vec{B}_0 + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \quad (5)$$

- En prenant le champ magnétique statique le long de l'axe (Oz) tel que $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ et en utilisant les coordonnées sphériques, on obtient :

$$H_{\text{int}} = \mu_B B_0 (l_z + g_e s_z) + \frac{e^2}{8m} B_0^2 r^2 \sin^2 \theta \quad (6)$$

- Le second terme du membre de droite est appelé **le terme diamagnétique**. Pour des champs magnétiques de l'ordre du Tesla, ce terme est négligeable devant le premier. Il suffit de comparer, en prenant $B_0 = 1 \text{ T}$, $\mu_B B_0$ ($\approx 10^{-23} \text{ S.I.}$) à $\frac{e^2}{m} B_0^2 r^2$ ($\approx 10^{-28} \text{ S.I.}$) en prenant $r = 1 \text{ \AA}$. Par la suite nous négligerons ce terme.

- Pour un atome à n_e électrons, l'hamiltonien d'interaction s'écrira simplement comme :

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= \mu_B B_0 (L_z + g_e S_z) \\ &= \mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B}_0 \end{aligned} \quad (7)$$

- L'hamiltonien du système en interaction avec un champ magnétique statique s'écrira finalement, en utilisant les notations utilisées dans ce cours, comme :

$$H = H_0 + H_e + H_{\text{SO}} + H_{\text{int}} \quad (8)$$

Champ faible : effet Zeeman

- Nous allons nous placer dans le cas du couplage Russell-Saunders (couplage LS), c'est-à-dire que l'effet du terme spin-orbite est faible devant celui du terme électrostatique.
- Ainsi nous allons travailler dans la base couplée $|\gamma, SLJM\rangle$. Dans le cas du **champ magnétique statique faible**, nous allons traiter l'hamiltonien d'interaction H_{int} dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre.
- Nous devons donc calculer la valeur moyenne de H_{int} dans le sous-espace $|\gamma, SLJM\rangle$. Nous notons $E(\gamma, {}^{2S+1}L_J)$ l'énergie du niveau ${}^{2S+1}L_J$ sans champ magnétique. Pour ce niveau l'énergie en présence du champ magnétique, devient :

$$\begin{aligned} E &= E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + \langle \gamma, SLJM | H_{\text{int}} | \gamma, SLJM \rangle \\ &= E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + \mu_B B_0 \langle \gamma, SLJM | L_z + g_e S_z | \gamma, SLJM \rangle \end{aligned}$$

Champ faible : effet Zeeman

- En utilisant le [théorème de Wigner-Eckart](#), nous pouvons exprimer simplement les valeurs moyennes des opérateurs L_z et S_z dans le sous-espace $|\gamma, SLJM\rangle$. Nous obtenons :

$$L_z = \frac{\langle \gamma, SLJM | \vec{L} \cdot \vec{J} | \gamma, SLJM \rangle}{J(J+1)} J_z \quad (9)$$

et,

$$S_z = \frac{\langle \gamma, SLJM | \vec{S} \cdot \vec{J} | \gamma, SLJM \rangle}{J(J+1)} J_z \quad (10)$$

- Comme $\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$ et $\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2)$, on a :

$$L_z = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} J_z \quad (11)$$

et,

$$S_z = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} J_z \quad (12)$$

Champ faible : effet Zeeman

- Finalement, nous obtenons l'énergie :

$$E = E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + g({}^{2S+1}L_J) \mu_B B_0 M$$

avec $g({}^{2S+1}L_J)$ **le facteur de Landé** dont l'expression est donnée, dans le cas d'un couplage LS pur, par :

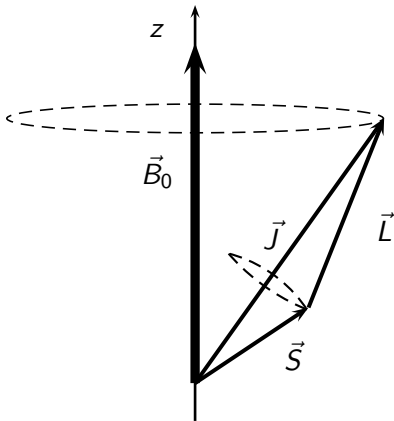
$$g({}^{2S+1}L_J) = 1 + (g_e - 1) \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (13)$$

- Comme $g_e \approx 2$, on a :

$$g({}^{2S+1}L_J) = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (14)$$

Champ faible : effet Zeeman

- Cette situation physique peut se représenter dans le cadre du [modèle vectoriel](#). En champ magnétique faible, \vec{J} précesse lentement autour de \vec{B}_0 alors que \vec{L} et \vec{S} précessent rapidement autour de \vec{J} .



Champ faible : effet Zeeman

$$E = E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + \left(\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \mu_B B_0 M$$

- L'énergie dépend maintenant de la projection du moment cinétique total \vec{J} le long de l'axe de quantification engendré par la direction du champ magnétique statique.
- La dégénérescence en M du niveau est ainsi levée. On parle de **sous-niveaux magnétiques**.
- L'écart entre sous-niveaux magnétiques est constant et proportionnelle au champ magnétique appliqué, le coefficient de proportionnalité étant égale au facteur de Landé $g(S, L, J)$.

Champ faible : effet Zeeman

Quelques remarques :

- L'énergie d'un niveau tel que $J = 0$ ne sera pas modifiée par le champ magnétique.
- Pour un niveau tel que $S=0$, le facteur de Landé sera égal à 1 car $J=L$.
- Pour un champ magnétique de 1 Tesla, la différence d'énergie entre sous-niveaux magnétiques sera de l'ordre de grandeur du cm^{-1} .

$$\mu_B = 0,46686 \text{ cm}^{-1} \cdot T^{-1}$$

- Ce schéma théorique aura un sens si :

$$\mu_B B_0 \ll A(\gamma, {}^{2S+1}L)$$

Champ faible : effet Zeeman

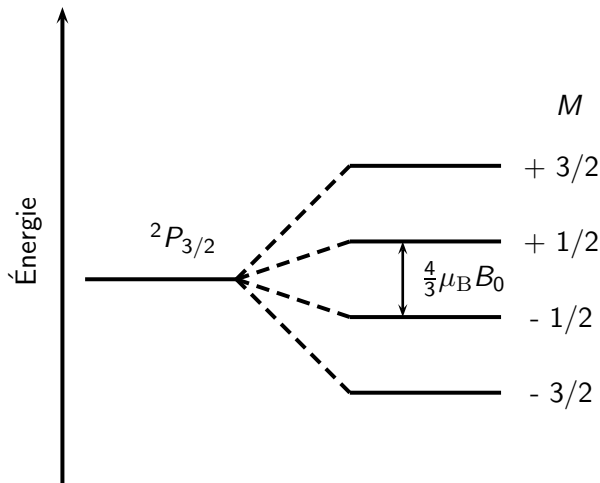
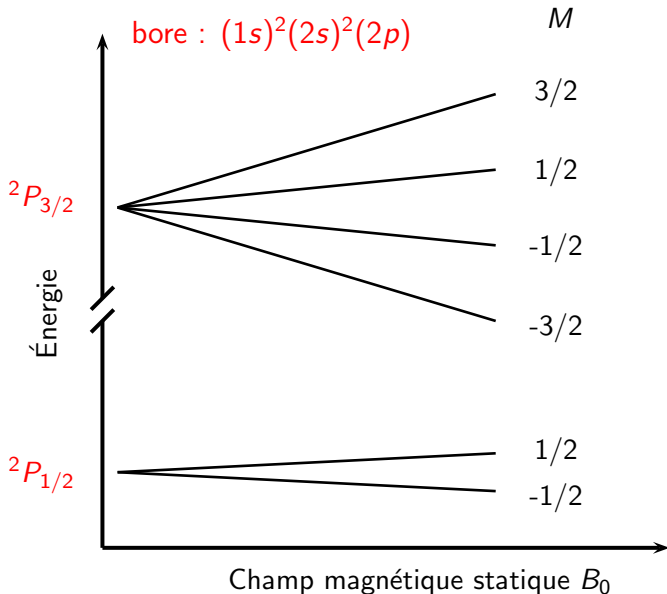


Figure: Levée de dégénérescence pour un électron p sous l'effet d'un champ magnétique statique dans le cadre du couplage LS pour un niveau $2P_{3/2}$ ($g = 4/3$)

Champ faible : effet Zeeman

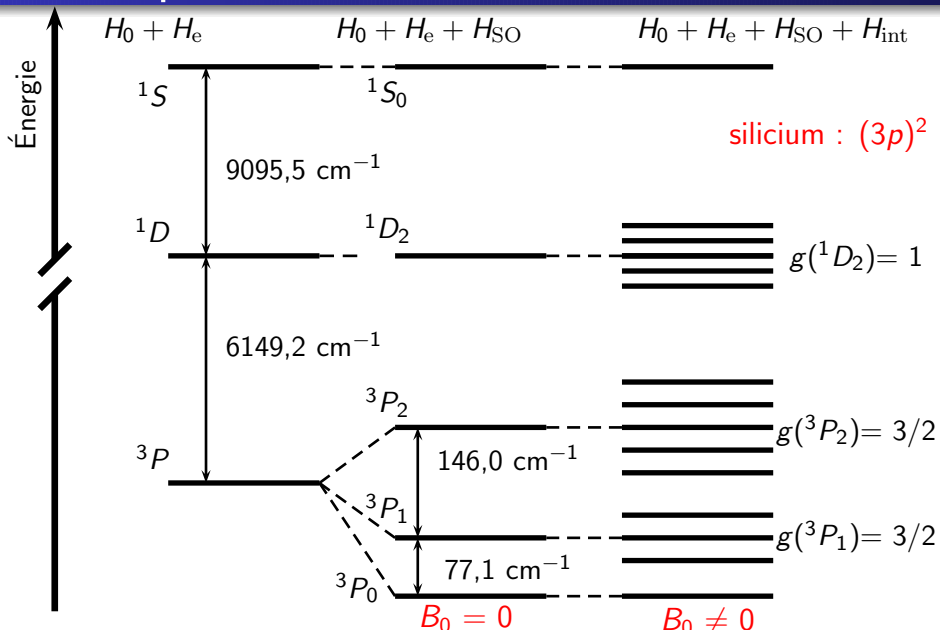


Champ faible : effet Zeeman

| L | S | J | M | $E - E(^3P)$ |
|-----|-----|-----|-----|---|
| 1 | 1 | 0 | 0 | $-2 A(\gamma, ^3P)$ |
| 1 | 1 | 1 | -1 | $- A(\gamma, ^3P) - \frac{3}{2}\mu_B B_0$ |
| 1 | 1 | 1 | 0 | $- A(\gamma, ^3P)$ |
| 1 | 1 | 1 | 1 | $- A(\gamma, ^3P) + \frac{3}{2}\mu_B B_0$ |
| 1 | 1 | 2 | -2 | $A(\gamma, ^3P) - 3\mu_B B_0$ |
| 1 | 1 | 2 | -1 | $A(\gamma, ^3P) - \frac{3}{2}\mu_B B_0$ |
| 1 | 1 | 2 | 0 | $A(\gamma, ^3P)$ |
| 1 | 1 | 2 | 1 | $A(\gamma, ^3P) + \frac{3}{2}\mu_B B_0$ |
| 1 | 1 | 2 | 2 | $A(\gamma, ^3P) + 3\mu_B B_0$ |

Table: Effet Zeeman pour un terme 3P dans le formalisme du couplage LS .

Champ faible : effet Zeeman



Champ fort : effet Paschen-Back

- Dans cette situation l'interaction avec le champ magnétique est plus grande que l'interaction spin-orbite.
- Pour décrire cette situation, nous allons d'abord regarder l'effet du champ magnétique statique sur un terme LS.
- Les états propres sont donc $|\gamma, SM_S LM_L\rangle$. Dans cette représentation, nous pouvons écrire sans aucune approximation :

$$\begin{aligned} E &= E(^{2S+1}L) + \langle \gamma, SM_S LM_L | H_{\text{int}} | \gamma, SM_S LM_L \rangle \\ &= E(^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + g_e M_S) \\ &\approx E(^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) \end{aligned} \quad (15)$$

car $H_{\text{int}} = L_Z + g_e S_Z$.

- Du fait de l'action du champ magnétique, une levée de dégénérescence partielle du terme LS apparaît.

Champ fort : effet Paschen-Back

- La prise en compte du spin-orbite peut alors se calculer à partir de l'expression de l'opérateur effectif de spin-orbite $H_{SO} = A(\gamma, {}^{2S+1}L) \vec{L} \cdot \vec{S}$. Dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre, on trouve alors :

$$\begin{aligned} E &= E({}^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) \\ &+ A(\gamma, {}^{2S+1}L) \langle \gamma, SM_S LM_L | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, SM_S LM_L \rangle \\ &= E({}^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) \\ &+ A(\gamma, {}^{2S+1}L) M_L M_S \end{aligned} \quad (16)$$

car $\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)$.

- Ce schéma théorique aura un sens si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\mu_B B_0 \gg A(\gamma, {}^{2S+1}L)$$

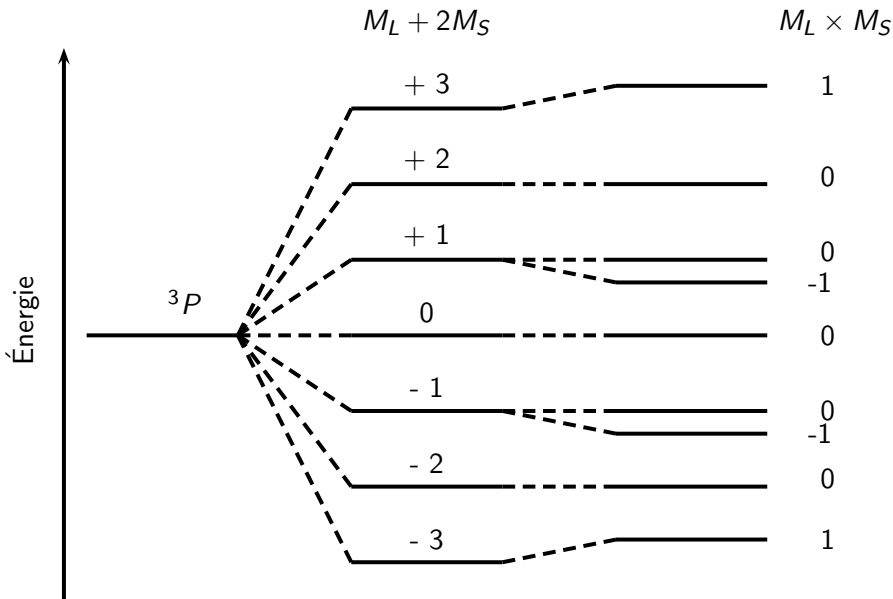
Champ fort : effet Paschen-Back

- Dans le cas d'un terme 3P , les valeurs de $M_L + 2M_S$ et $M_L \times M_S$ sont reportées dans la Table suivante :

| M_L | M_S | $M_L + 2M_S$ | $M_L \times M_S$ | $E - E(^3P)$ |
|-------|-------|--------------|------------------|---------------------------------|
| -1 | -1 | -3 | 1 | $-3 \mu_B B_0 + A(\gamma, ^3P)$ |
| -1 | 0 | -1 | 0 | $-\mu_B B_0$ |
| -1 | 1 | 1 | -1 | $+\mu_B B_0 - A(\gamma, ^3P)$ |
| 0 | -1 | -2 | 0 | $-2 \mu_B B_0$ |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 2 | 0 | $+2\mu_B B_0$ |
| 1 | -1 | -1 | -1 | $-\mu_B B_0 - A(\gamma, ^3P)$ |
| 1 | 0 | 1 | 0 | $+\mu_B B_0$ |
| 1 | 1 | 3 | 1 | $+3 \mu_B B_0 + A(\gamma, ^3P)$ |

Table: Effet Paschen-Back pour un terme 3P dans le formalisme du couplage LS .

Champ fort : effet Paschen-Back



Cas intermédiaire

- Nous allons maintenant analyser la situation dans laquelle le champ magnétique appliqué est tel que $\mu_B B_0 \approx A(\gamma, {}^{2S+1} L)$.
- Nous allons nous placer dans la base $|\gamma, SM_S LM_L\rangle$, états propres de $H_0 + H_e$.
- Nous devons calculer les éléments de matrice de $H_{SO} + H_{int}$, notés E , puis diagonaliser cette matrice pour en déduire les états propres de $H_0 + H_e + H_{SO} + H_{int}$.
- Ces éléments de matrice dépendront de M'_S , M'_L , M_S et M_L .

Cas intermédiaire

- En transformant $\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)$, on obtient :

$$\begin{aligned} E &= \langle \gamma, SM'_S LM'_L | A(\gamma, {}^{2S+1}L) \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, SM_S LM_L \rangle \\ &+ \langle \gamma, SM'_S LM'_L | \mu_B B_0 (L_z + 2S_z) | \gamma, SM_S LM_L \rangle \\ &= \left[A(\gamma, {}^{2S+1}L) M_L M_S + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) \right] \delta_{M_L, M'_L} \times \delta_{M_S, M'_S} \\ &+ \frac{A(\gamma, {}^{2S+1}L)}{2} \times \Delta_- \times \delta_{M_S, M'_S+1} \times \delta_{M_L, M'_L-1} \\ &+ \frac{A(\gamma, {}^{2S+1}L)}{2} \times \Delta_+ \times \delta_{M_S, M'_S-1} \times \delta_{M_L, M'_L+1} \end{aligned} \quad (17)$$

avec,

$$\Delta_{+/-} = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} \times \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \mp 1)} \quad (18)$$

Cas intermédiaire

- **À** partir de la structure de cette matrice, il apparaît que seuls les états de même valeur de $M_L + M_S = M$ sont couplés entre eux.
- Comme illustration, considérons le terme 3P pour lequel nous aurons donc à diagonaliser une matrice (3×3) , pour $M=0$, et deux matrices (2×2) , pour $M=-1$ et 1 .
- Pour simplifier l'écriture, on note A la constante de spin-orbite dans le terme 3P . On pose $\beta = \mu_B B_0 / A$, un paramètre sans dimension.
 - Pour $M = -1$, on obtient dans la base $|M_S M_L\rangle$ la matrice :

$$\begin{pmatrix} -\mu_B B_0 & A \\ A & -2\mu_B B_0 \end{pmatrix}$$

Les énergies propres sont :

$$E_{\pm}^{(-1)} = -\frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + (\mu_B B_0)^2}$$

Cas intermédiaire

- Pour $M=0$, on obtient dans la base $|M_S M_L\rangle$ la matrice :

$$\begin{pmatrix} -A + \mu_B B_0 & A & 0 \\ A & 0 & A \\ 0 & A & -\mu_B B_0 - A \end{pmatrix}$$

Les 3 énergies propres, solutions de $E^3 + 2AE^2 - (7A^2 + (\mu_B B_0)^2)E - 8A^3 = 0$, sont obtenues numériquement par diagonalisation de cette matrice.

- Pour $M = 1$, on obtient dans la base $|M_S M_L\rangle$ la matrice :

$$\begin{pmatrix} \mu_B B_0 & A \\ A & 2\mu_B B_0 \end{pmatrix}$$

Les énergies propres sont $E_{\pm}^{(1)} = \frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + (\mu_B B_0)^2}$.

Cas intermédiaire

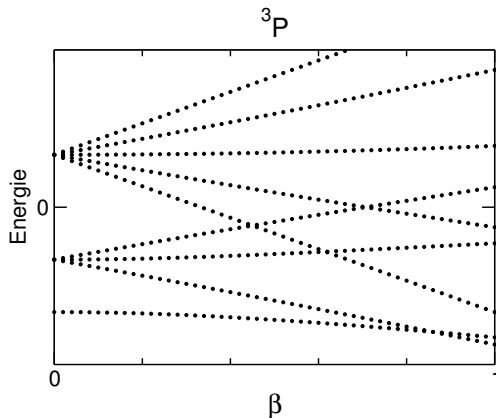


Figure: Évolution de l'énergie des états issus d'un terme 3P en fonction de β dans le domaine $\beta \leq 1$.

Cas intermédiaire

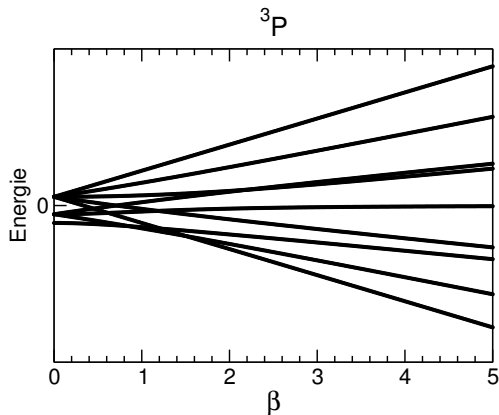


Figure: Évolution de l'énergie des états issus d'un terme 3P en fonction de β dans le domaine $\beta \leq 5$.

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- Considérons tout d'abord un cas modèle dans lequel le système atomique est décrit comme **un système à deux niveaux** d'énergie E_1 et E_2 ($> E_1$) avec les états stationnaires du système, états propres de l'hamiltonien d'ordre zéro $H^{(0)}$, notés respectivement $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$.
- Ces deux états sont orthonormés. Comme $H^{(0)}$ ne dépend pas explicitement du temps, l'évolution temporelle des états propres est telle que :

$$|\Psi_i(t)\rangle = e^{-iE_i t/\hbar} |\Psi_i\rangle \text{ avec } i = 1, 2 \quad (19)$$

solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps avec l'hamiltonien $H^{(0)}$.

- Notons $W(t)$ l'opérateur de perturbation. L'hamiltonien du système perturbé s'écrit :

$$H(t) = H^{(0)} + W(t) \quad (20)$$

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- La solution générale peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire comme :

$$| \Psi(t) \rangle = a_1(t) | \Psi_1(t) \rangle + a_2(t) | \Psi_2(t) \rangle \quad (21)$$

- La dépendance temporelle apparaît à la fois à travers les états $| \Psi_i(t) \rangle$ mais également à travers les coefficients $a_i(t)$.
- La probabilité que le système se trouve, à un instant t , dans l'état $| \Psi_2 \rangle$ est simplement donnée par $| a_2(t) |^2$ alors que la probabilité que le système se trouve dans l'état $| \Psi_1 \rangle$ est donnée par $| a_1(t) |^2 = 1 - | a_2(t) |^2$.
- Sous l'effet d'une perturbation dépendante du temps, le système va pouvoir osciller entre les deux états, reflétant la possibilité d'induire des transitions entre ces deux états stationnaires.

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- Cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\left[H^{(0)} + W(t) \right] \Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \quad (22)$$

- En utilisant l'orthogonalité des états propres et les équations (19) et (21), on trouve deux équations différentielles gouvernant l'évolution temporelle des coefficients $a_i(t)$:

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 e^{-iE_1 t/\hbar} = a_1 W_{11}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2 W_{12}(t) e^{-iE_2 t/\hbar} \\ i\hbar \dot{a}_2 e^{-iE_2 t/\hbar} = a_1 W_{12}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2 W_{22}(t) e^{-iE_2 t/\hbar} \end{cases}$$

avec $\dot{a}_i = \frac{da_i(t)}{dt}$ et $W_{ij}(t) = \langle \Psi_i | W(t) | \Psi_j \rangle$.

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- On se place dans le cas particulier où $W_{11}(t) = W_{22}(t) = 0 \forall t$, ceci étant vérifié pour de nombreuses perturbations comme nous le verrons plus tard. On obtient alors :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 = a_2 W_{12}(t) e^{-i\omega_{12}t} \\ i\hbar \dot{a}_2 = a_1 W_{12}(t) e^{i\omega_{12}t} \end{cases}$$

avec $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$.

- Considérons la situation physique dans laquelle la perturbation commence à $t=0$ et que le système se trouve initialement dans l'état fondamental $|\Psi_1\rangle$, c'est-à-dire $a_1(t=0) = 1$ et $a_2(t=0) = 0$.

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- En intégrant les équations différentielles, on peut formellement expliciter les solutions sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1(t) = \underbrace{a_1(t=0)}_{=1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_2(t') W_{12}(t') e^{-i\omega_{12}t'} dt' \\ a_2(t) = \underbrace{a_2(t=0)}_{=0} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_1(t') W_{12}(t') e^{i\omega_{12}t'} dt' \end{array} \right.$$

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- Focalisons nous sur l'évolution temporelle $a_2(t)$ dans le cas fondamental d'une **perturbation sinusoïdale** de la forme :

$$W(t) = W_{12} \cos(\omega t) = \frac{W_{12}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (23)$$

- Pour résoudre le problème, nous devons procéder à une approximation. En supposant que $a_1(t) = 1$ pendant le temps de l'interaction avec le champ oscillant, on trouve :

$$\begin{aligned} a_2(t) &= \frac{W_{12}}{2i\hbar} \int_0^t a_1(t') (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) e^{i\omega_{12}t'} dt' \\ &= \frac{W_{12}}{2i\hbar} \left(\underbrace{\frac{e^{i(\omega+\omega_{12})t} - 1}{i(\omega + \omega_{12})}}_{\text{Terme non-résonant}} + \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{12}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{12} - \omega)}}_{\text{Terme résonant}} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- Cette solution correspond à la théorie des perturbations dépendante du temps à l'ordre 1.
- Implique que la perturbation est faible ou agit sur le système pendant un temps court, permettant de faire l'hypothèse d'une faible dépopulation de l'état $|1\rangle$.
- Quand $\omega \approx \omega_{12}$, le terme résonant devient prépondérant, le terme non-résonant pouvant être alors négligé.
- Ainsi, la probabilité de transition entre l'état $|\psi_1\rangle$ et l'état $|\psi_2\rangle$, notée $\mathcal{P}_{12}(t)$, devient égale à :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{12}(t) &= |a_2(t)|^2 \\ &= \frac{W_{12}^2}{\hbar^2 (\omega_{12} - \omega)^2} \sin^2 [(\omega_{12} - \omega)t/2]\end{aligned}\quad (25)$$

Théorie des perturbations dépendantes du temps

- Notons $\Delta\omega = \omega_{12} - \omega$ l'écart à la résonance. On obtient une oscillation du système entre les deux états avec une période $T = \frac{2\pi}{|\Delta\omega|}$ et la probabilité $\mathcal{P}_{12}(t)$ oscillant entre 0 et $\frac{W_{12}^2}{\hbar^2 \Delta\omega^2}$.
- L'approche perturbative suivie sera valide quand $\mathcal{P}_{12}(t) \ll 1 \forall t$, c'est-à-dire quand $\frac{W_{12}^2}{\hbar^2 \Delta\omega^2} \ll 1$.
- Cette probabilité peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{12}(t) &= \frac{W_{12}^2}{\hbar^2 \Delta\omega^2} \sin^2 [\Delta\omega t/2] \\ &= \frac{W_{12}^2 t^2}{4\hbar^2} \times \left(\frac{\sin X}{X} \right)^2\end{aligned}\tag{26}$$

$$\text{avec } X = \frac{\Delta\omega t}{2}.$$

Interaction d'un système avec une onde E.M.

- L'hamiltonien pour un électron, dans l'approximation non relativiste, s'écrit en présence d'un champ électromagnétique (EM) :

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)}_{H_{\text{at}}} + \underbrace{\frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})}_{W(t)} \quad (27)$$

- Dans le cas d'une onde électromagnétique, le potentiel vecteur dépend explicitement du temps et le terme d'interaction en dépend également, nous le noterons $W(t)$. Ainsi, en se plaçant dans la **jauge de Coulomb**², nous avons :

$$W(t) = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot \vec{B} \quad (28)$$

² $\text{div} \vec{A} = 0$

Interaction d'un système avec une onde E.M.

- Calculons la probabilité de transition entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$.
- Nous avons vu que cette probabilité de transition est liée à l'élément de matrice $W_{if}(t) = \langle i | W(t) | f \rangle$. On peut montrer que :

$$\langle i | \vec{p} \cdot \vec{A} | f \rangle = m \langle i | \vec{r} \cdot \vec{E} | f \rangle$$

- Ainsi, la nouvelle expression pour l'opérateur de perturbation devient :

$$W(t) = -\vec{d} \cdot \vec{E} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \mu_B g_e \vec{s} \cdot \vec{B} \quad (29)$$

avec $\vec{d} = -e \vec{r}$ le vecteur **dipôle électrique**.

Interaction d'un système avec une onde E.M.

- Dans le cas d'une onde plane, le champ électrique peut s'écrire $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ avec \vec{k} le vecteur d'onde porté par la direction de propagation de l'onde.
- Le champ électrique a une dépendance temporelle et spatiale. Comme $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$, on en déduit $\vec{A} = -\frac{\vec{E}_0}{\omega} \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ et $\vec{B} = \vec{k} \wedge \vec{A}$.
- Nous nous placerons dans des conditions d'intensité du champ électromagnétique telles que le terme quadratique \vec{A}^2 sera négligeable devant le premier terme. Nous pouvons facilement montrer que le dernier terme est négligeable devant le premier car $E/B = c$.

$$\left| \frac{\vec{d} \cdot \vec{E}}{\mu_B g_e \vec{s} \cdot \vec{B}} \right| \approx \frac{ea_0 E}{\mu_B B} \approx \frac{ea_0 c}{\mu_B} \approx 300$$

Approximation dipolaire électrique

- **L'approximation dipolaire électrique** consiste à négliger la variation spatiale du champ électrique sur des longueurs caractéristiques de l'atome.
- Ceci revient à $\vec{k} \cdot \vec{r} \approx \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1$ et on obtient $\vec{E} \approx \vec{E}_0 \cos(\omega t)$.
- Cette approximation sera donc valide si la longueur d'onde du rayonnement λ est très grande devant la taille de l'atome ($\approx a_0$).

Valide quand $\lambda \gg a_0 \approx 10^{-10} \text{ m}$

| Domaine spectral | λ (nm) | λ/a_0 |
|------------------|----------------|-----------------------------------|
| Visible | 380 - 780 | $7 \times 10^3 - 1,5 \times 10^4$ |
| UV | 40 - 380 | $7,5 \times 10^2 - 7 \times 10^3$ |

Table: Longueur d'onde dans les domaines du visible et de l'UV.

Taux de transition

- Dans le cadre de cette approximation, nous obtenons :

$$W_{if}(t) = \underbrace{-\langle i | \vec{d} \cdot \vec{E}_0 | f \rangle}_{W_{if}} \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) \quad (30)$$

- Considérons une **excitation non monochromatique** telle que :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} \cos(\omega t) \rho_\omega(\omega) d\omega \quad (31)$$

avec $\rho_\omega(\omega)$ la densité de pulsation par unité de pulsation.

- On suppose que \vec{E}_0 est indépendant de la pulsation ω du rayonnement et $\delta\omega$ très grand devant la largeur spectrale naturelle.
- On suppose également que $\rho_\omega(\omega)$ est une constante et égale à la valeur centrale $\rho_\omega(\omega_0)$, notée ρ_0 . Ceci correspond à la situation physique d'une **excitation en bande large d'intensité constante**.

Taux de transition

- La probabilité de transition intégrée spectralement, $\mathcal{P}_{if}(t)$, se calcule en intégrant sur toutes les pulsations du rayonnement. En effectuant le changement de variable $X = (\omega - \omega_0) t/2$, on obtient :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{2}{t} \times \frac{W_{if}^2 t^2}{4 \hbar^2} \rho_0 \int_{X_-}^{X_+} \left(\frac{\sin X}{X} \right)^2 dX \quad (32)$$

avec $X_{\pm} = \pm \delta\omega t/2$.

- L'intégrale est égale à π quand $\delta\omega \times t \gg 1$ ($|X_{\pm}| \gg 1$). On obtient :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{\pi W_{if}^2 t}{2 \hbar^2} \rho_0 \quad (33)$$

- On en déduit le résultat fondamental :

$$\mathcal{P}_{if}(t) \propto |\langle i | \vec{d} | f \rangle|^2 \times t \quad (34)$$

le coefficient de proportionnalité dépendant de l'intensité du champ électromagnétique.

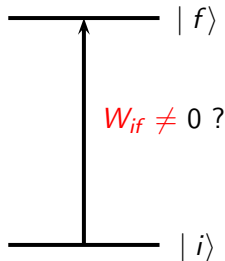
Taux de transition

- Nous remarquons que la probabilité de transition est maintenant linéaire en fonction du temps.
- On définit le **taux de transition** \mathcal{R}_{if} comme une probabilité de transition par unité de temps. Ce taux de transition sera donc égale à une constante :

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{if} &= \frac{dP_{if}}{dt} \\ &\propto |\langle i | \vec{d} | f \rangle|^2\end{aligned}\tag{35}$$

- Ce taux de transition est relié au coefficient d'Einstein d'absorption B_{if} , d'émission stimulée B_{fi} et spontanée A_{fi} .

Règle de sélection



- Pour induire une transition entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$, il faut que $W_{if} \neq 0$.
- On peut tout de suite remarquer que \vec{d} est un opérateur impair. Ainsi pour que cet élément de matrice soit non nul, les deux états devront être de parité différente. Ceci correspond à la première règle de sélection.

Règle de sélection

- Pour établir d'autres règles de sélection, nous devons expliciter le terme de couplage W_{ij} .
- Nous allons tout d'abord analyser le cas d'un atome à un électron.
- Considérons une onde polarisée rectilignement suivant \vec{u}_z . On parlera d'une onde π . L'état initial sera un état $|nlm\rangle$ et l'état final sera un état $|n'l'm'\rangle$. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} W_{if} &= e E_0 \langle nlm | z | n'l'm' \rangle \\ &= e E_0 \langle nlm | r \cos \theta | n'l'm' \rangle \\ &= e E_0 \underbrace{\int r^3 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr}_{I(\text{rad})} \\ &\times \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \cos \theta \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (36) \end{aligned}$$

Règle de sélection

- On en déduit :

$$W_{if} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} eE_0 I^{(\text{rad})} \times \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{10}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (37)$$

- L'intégrale angulaire sera non nulle si et seulement si $l' = l \pm 1$ et $m' = m$.

$$\Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta m = 0$$

- Pas de règle de sélection pour le nombre quantique principal, la probabilité de transition entre n et n' étant gouvernée par l'intégrale radiale $I^{(\text{rad})}$.

Règle de sélection

- Considérons maintenant une onde plane se propageant suivant l'axe (Oz) polarisée circulaire gauche. On parlera d'une onde σ^- . Le champ électrique tourne dans le plan (Oxy) dans le sens trigonométrique et peut s'écrire :

$$\vec{E} = E_0 [\cos(\omega t) \vec{u}_x + \sin(\omega t) \vec{u}_y]$$

- L'élément de matrice $W_{if}(t)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} W_{if}(t) &= e E_0 \langle i | x | f \rangle \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) \\ &+ e E_0 \langle i | y | f \rangle \left(\frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} \right) \\ &= \frac{e E_0}{2} \langle i | x - iy | f \rangle e^{i\omega t} + \underbrace{\frac{e E_0}{2} \langle i | x + iy | f \rangle e^{-i\omega t}}_{\text{terme résonnant}} \end{aligned}$$

Règle de sélection

- Ainsi, la probabilité de transition entre les deux états sera gouvernée par l'élément de matrice W_{if} donné par :

$$\begin{aligned}W_{if} &= \frac{eE_0}{2} \langle i | x + iy | f \rangle \\&= \frac{eE_0}{2} \langle i | r \sin \theta e^{i\varphi} | f \rangle \\&= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 \langle i | r \mathcal{Y}_{11}(\theta, \varphi) | f \rangle \\&= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 I^{(\text{rad})} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{11}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta\end{aligned}$$

- L'intégrale angulaire sera non nulle si et seulement si $l' = l \pm 1$ et $m' = m - 1$.

$$\Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta m = -1$$

Règle de sélection

- Considérons finalement une onde plane se propageant suivant l'axe (Oz) polarisée circulaire droite. **On parlera d'une onde σ^+** . Le champ électrique tourne dans le plan (Oxy) dans le sens opposé au sens trigonométrique et peut s'écrire :

$$\vec{E} = E_0 [\cos(\omega t) \vec{u}_x - \sin(\omega t) \vec{u}_y]$$

- L'élément de matrice $W_{if}(t)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} W_{if}(t) &= eE_0 \langle i | x | f \rangle \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) \\ &- eE_0 \langle i | y | f \rangle \left(\frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} \right) \\ &= \frac{eE_0}{2} \langle i | x + iy | f \rangle e^{i\omega t} + \underbrace{\frac{eE_0}{2} \langle i | x - iy | f \rangle e^{-i\omega t}}_{\text{terme résonnant}} \end{aligned}$$

Règle de sélection

- Ainsi, la probabilité de transition entre les deux états sera gouvernée par l'élément de matrice W_{if} donné par :

$$\begin{aligned}W_{if} &= \frac{eE_0}{2} \langle i | x - iy | f \rangle \\&= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 \langle i | r \mathcal{Y}_{1-1}(\theta, \varphi) | f \rangle \\&= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 I^{(\text{rad})} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1-1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi\end{aligned}$$

- L'intégrale angulaire sera non nulle si et seulement si $l' = l \pm 1$ et $m' = m + 1$.

$$\Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta m = +1$$

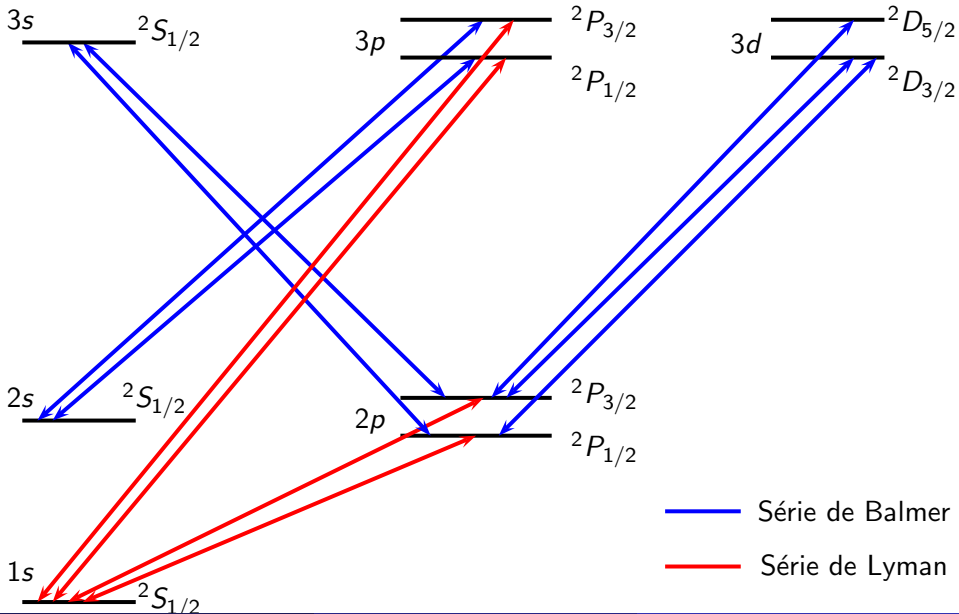
Règle de sélection

- Dans le cadre des transitions dipolaires électriques (E1), résumons les règles de sélection obtenues pour **un système atomique à un électron** :
 - Les états initial et final doivent être de parité opposée
 - $\Delta l = l' - l = \pm 1$
 - $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$
- Pour **un atome à plusieurs électrons**, les règles de sélection E1 sont :
 - Les états initial et final doivent être de parité opposée
 - $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$ ($J=0$ vers $J'=0$ interdite)
 - $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$ (transition entre $M = 0$ et $M' = 0$ interdite quand $\Delta J = 0$)
- Si le couplage LS est pur, on aura $\Delta S = S' - S = 0$ et $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1$.
- Notons que ces règles de sélection gouvernent les transitions en absorption mais également en émission (induite ou spontanée).

Transition E1 dans l'atome d'hydrogène

- Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène, initialement dans l'état fondamental $1s$.
- Il pourra être excité radiativement par transition dipolaire électrique vers $n'p$ (avec $n' > 1$).
- Si on tient compte maintenant de l'hamiltonien de spin-orbite dans l'hydrogène, on sait qu'une orbitale nl va se séparer, quand $l \neq 0$, en deux niveaux nJ avec $J = l \pm 1/2$, qui s'écrivent en notation spectroscopique 2L_J avec $J = l \pm 1/2$.
- Les règles de sélection vont être alors $\Delta l = l' - l = \pm 1$, $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$ et $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$. Ainsi, la transition entre $2p$ et $3d$ va être composée de 3 transitions comme indiqué sur la figure suivante.

Transition E1 dans l'atome d'hydrogène



Transition E1 dans le sodium

- L'atome de sodium ($Z=11$) est un alcalin (1 électron actif).

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$$

- Il possède deux raies d'émission très intenses dans le jaune, connue sous le nom de doublet du sodium.
- Cela correspond aux deux transitions de $3p$ (2P_J avec $J=3/2$ et $1/2$) vers le niveau fondamental $3s$ ($^2S_{1/2}$), les longueurs d'onde associées à ces deux transitions étant respectivement égales à 5889,95 Å et 5895,92 Å.
- La spectroscopie sur les alcalins permet de remonter aux valeurs des constantes de spin-orbite mais également aux différences d'énergie entre les niveaux nl ($l=0, 1, \dots, n-1$) provoquées par le caractère non coulombien du potentiel électrostatique ressenti par l'électron célibataire.

Transition E1 dans l'atome d'hélium

- Considérons l'atome d'hélium dans le niveau fondamental $1S_0^+$ issu de la configuration électronique fondamentale $(1s)^2$.
- Nous allons chercher les niveaux excités accessibles par transition E1. Les configurations accessibles seront du type $(1s)(np)$ qui génèrent les niveaux $1P_1^-$ et $3P_{0,1,2}^-$. Les transitions E1 les plus intenses sont telles que $\Delta S = 0$. Ainsi, nous allons principalement sonder les niveaux singulet de l'hélium (parahélium).
- Focalisons nous sur ces transitions entre niveaux de même multiplicité. Les longueurs d'onde associées aux transitions vers les niveaux singulet des configurations $(1s)(2p)$, $(1s)(3p)$ et $(1s)(4p)$ sont égales à 584,3, 537,0 et 522,2 Å, respectivement.
- Ces expériences de spectroscopie permettent de mesurer avec une grande précision la position en énergie de ces niveaux par rapport au niveau fondamental.

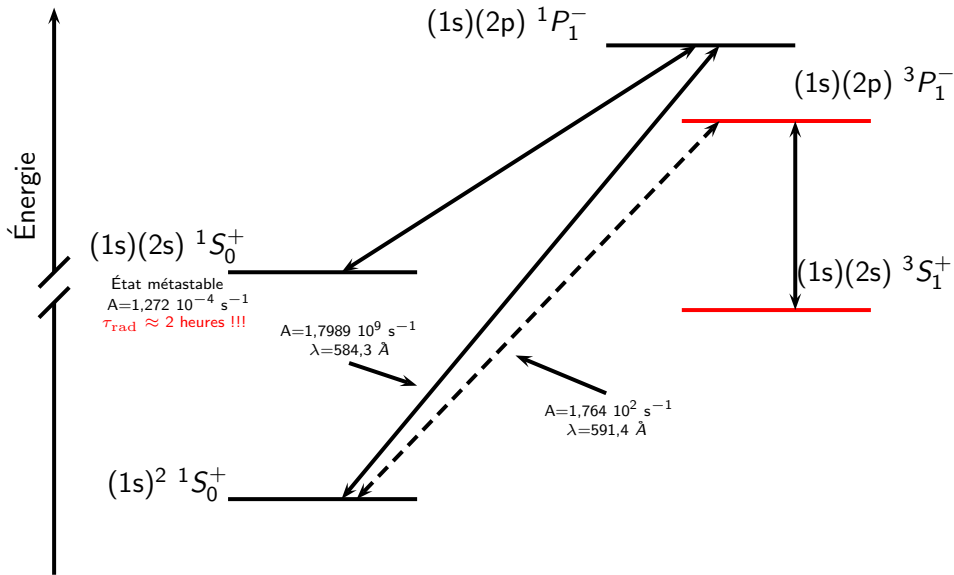
Transition E1 dans l'atome d'hélium

| n | $\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $A \text{ (10}^9 \text{ s}^{-1}\text{)}$ | $\tau \text{ (ns)}$ |
|-----|-------------------------------------|--|---------------------|
| 2 | 171134,896946 | 1,7989 | 0,556 |
| 3 | 186209,364940 | 0,56634 | 1,766 |
| 4 | 191492,711909 | 0,24356 | 4,106 |
| 5 | 193942,462294 | 0,12582 | 7,948 |
| 6 | 195274,9084660 | 0,073174 | 13,667 |
| 7 | 196079,0875698 | 0,046224 | 21,634 |
| 8 | 196601,4002470 | 0,031031 | 32,226 |
| 9 | 196959,6928160 | 0,021826 | 45,817 |

Table: Transition E1 de $(1s)^2 \text{ } (^1S_0)$ vers $(1s)(np) \text{ } (^1P_1)$.

$$A_{fi} \propto \omega_{if}^3 \times |\langle i | \vec{d} | f \rangle|^2 \text{ et } \tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A}$$

Transition E1 dans l'atome d'hélium



Transition E1 avec champ magnétique

- Appliquons maintenant un champ magnétique \vec{B}_0 . Une levée de dégénérescence en M apparaît, reflétant l'anisotropie de l'espace.
- Dans l'approximation des champs faibles (effet Zeeman), l'écart d'énergie entre sous-niveaux Zeeman est égale à $g(^{2S+1}L_J)\mu_B B_0$.
- Analysons une transition entre un niveau inférieur, (caractérisé par le facteur de Landé g_1 et par un moment cinétique J_1) et un niveau supérieur (caractérisé par le facteur de Landé g_2 et par un moment cinétique J_2).
- Considérons tout d'abord le cas où $J_2 = J_1 + 1$. Les règles de sélection sont $\Delta M = M_2 - M_1 = 0, \pm 1$. Si l'onde excitatrice n'est pas polarisée, toutes ces transitions seront possibles. On note ΔE_0 la différence d'énergie entre les deux niveaux quand $B_0 = 0$.

Transition E1 avec champ magnétique

- Quand $\Delta M = +1$, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta E^{(+1)} &= \Delta E_0 + (g_2 M_2 - g_1 M_1) \mu_B B_0 \\ &= \Delta E_0 + [g_2 (M_1 + 1) - g_1 M_1] \mu_B B_0 \\ &= [\Delta E_0 + g_2 \mu_B B_0] + (g_2 - g_1) M_1 \mu_B B_0\end{aligned}\quad (38)$$

avec $M_1 = -J_1, -J_1 + 1, \dots, J_1$.

- On obtient alors $2J_1 + 1$ transitions espacées de $(g_2 - g_1) \mu_B B_0$. Les énergies des $2J_1 + 1$ composantes σ^+ ($\Delta M = +1$) sont symétriques par rapport à $\Delta E_0 + g_2 \mu_B B_0$.

Transition E1 avec champ magnétique

- Quand $\Delta M = 0$, on obtient :

$$\Delta E^{(0)} = \Delta E_0 + (g_2 - g_1) M_1 \mu_B B_0 \quad (39)$$

avec $M_1 = -J_1, -J_1 + 1, \dots, J_1$. On obtient alors $2J_1 + 1$ transitions espacées de $(g_2 - g_1) \mu_B B_0$. Les énergies des $2J_1 + 1$ composantes π ($\Delta M = 0$) sont symétriques par rapport à ΔE_0 .

- Quand $\Delta M = -1$, on obtient :

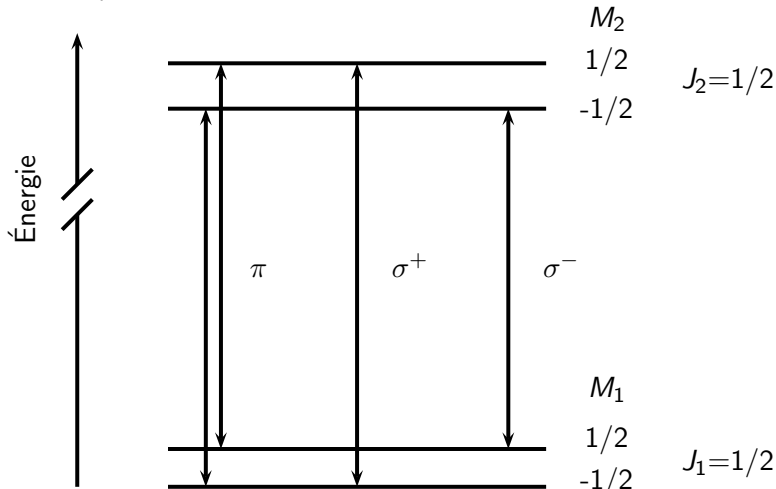
$$\Delta E^{(-1)} = [\Delta E_0 - g_2 \mu_B B_0] + (g_2 - g_1) M_1 \mu_B B_0 \quad (40)$$

On obtient également $2J_1 + 1$ transitions espacées de $(g_2 - g_1) \mu_B B_0$. Les énergies des $2J_1 + 1$ composantes σ^- ($\Delta M = -1$) sont symétriques par rapport à $\Delta E_0 - g_2 \mu_B B_0$.

- Dans le cas où $J_2 = J_1 + 1$, on obtient le même nombre de composantes π , σ^+ et σ^- . La situation est identique lorsque $J_2 = J_1 - 1$, le nombre de composantes étant cependant égal à $2J_2 + 1$.

Transition E1 avec champ magnétique

- Quand $J_2 = J_1$, le nombre de composantes π est égal à $2J_1 + 1$ (si J_1 demi-entier) et égal à $2J_1$ (si J_1 entier car $M_1 = 0$ vers $M_2 = 0$ interdite). Nbre de transitions σ^+ et σ^- toujours égal à $2J_1$.



Transition E1 avec champ magnétique

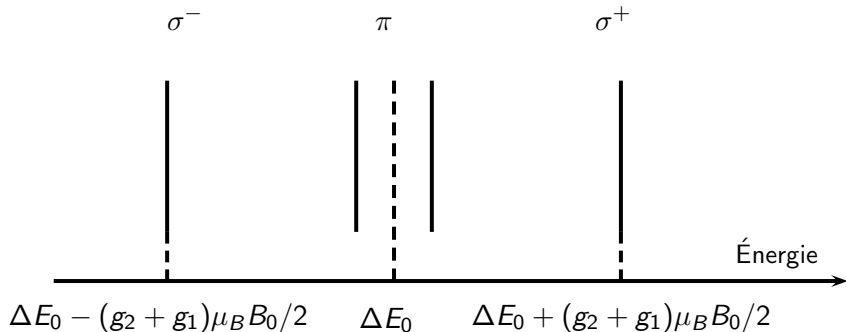


Figure: Spectre Zeeman en présence d'un champ magnétique statique \vec{B}_0 dans le cas où $J_1 = J_2 = 1/2$.

Résonance magnétique

- Considérons un atome soumis à un champ magnétique $\vec{B}(t)$, somme d'un champ statique $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ et d'un champ magnétique oscillant $\vec{B}_1(t)$ tel que :

$$\begin{aligned}\vec{B}(t) &= B_0 \vec{u}_z + B_1(t) \vec{u}_x \\ &= B_0 \vec{u}_z + B_1 \cos(\omega t) \vec{u}_x\end{aligned}$$

- L'opérateur de perturbation $W(t)$ s'écrit en couplage LS :

$$W(t) = \mu_B g^{(2S+1)} L_J B_1 \cos(\omega t) J_x \quad (41)$$

- En posant $W = \frac{\mu_B g^{(2S+1)} L_J B_1}{2}$, on obtient :

$$\begin{aligned}W(t) &= 2 W \cos(\omega t) J_x \\ &= W \cos(\omega t) (J_+ + J_-)\end{aligned} \quad (42)$$

Résonance magnétique

- Dans un niveau $^{2S+1}L_J$ donné, cet opérateur va coupler des états quantiques de valeurs de M différentes. Des transitions entre sous-niveaux Zeeman vont donc pouvoir être induites.
- Notons $|1\rangle \equiv |JM\rangle$ et $|2\rangle \equiv |JM'\rangle$. La probabilité de transition s'écrit :

$$\begin{aligned} W_{12}(t) &= W \cos(\omega t) [\langle JM | J_+ | JM'\rangle + \langle JM | J_- | JM'\rangle] \\ &= W \cos(\omega t) (\sqrt{J(J+1) - M'(M'+1)} \delta_{M,M'+1} \\ &\quad + \sqrt{J(J+1) - M'(M'-1)} \delta_{M,M'-1}) \end{aligned}$$

Résonance magnétique

- La probabilité $\mathcal{P}_{M \rightarrow M \pm 1}(t)$, en ne retenant que le terme résonant, s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{M \rightarrow M \pm 1}(t) &= \frac{W^2}{\hbar^2(\omega_{12} - \omega)^2} [J(J+1) - M(M \pm 1)] \\ &\times \sin^2 [(\omega_{12} - \omega)t/2] \end{aligned}$$

avec $\hbar\omega_{12} = \mu_B g(^{2S+1}L_J) B_0$ la différence d'énergie entre deux sous-niveaux Zeeman adjacents.

Résonance magnétique

- On peut ainsi induire des transferts de population entre sous-niveaux Zeeman, l'efficacité de ce transfert étant maximale lorsque la condition de résonance suivante est vérifiée :

$$\hbar\omega = \mu_B g(^{2S+1}L_J) B_0 \quad (43)$$

- Cette technique de résonance magnétique permet de déterminer avec précision le facteur de Landé pour un niveau donné, à condition de caractériser expérimentalement l'apparition du phénomène dynamique.
- Les populations des sous-niveaux Zeeman évolueront en fonction du temps si et seulement si les populations entre sous-niveaux Zeeman sont initialement différentes. Si tel n'est pas le cas, comme $\mathcal{P}_{M \rightarrow M+1}(t) = \mathcal{P}_{-M \rightarrow -M-1}(t) \forall t$, on aura

$$\langle J_z \rangle(t) = \sum_{i=1}^{2J+1} M_i P(M_i) = 0, \forall t$$

Résonance magnétique

- Dans le niveau fondamental, on pourrait imaginer produire cette différence de population en refroidissant le système.
- Cependant, il faudrait utiliser un champ magnétique statique \vec{B}_0 très intense et/ou abaisser très fortement la température telle que $k_B T \approx g \mu_B B_0$.

Résonance magnétique

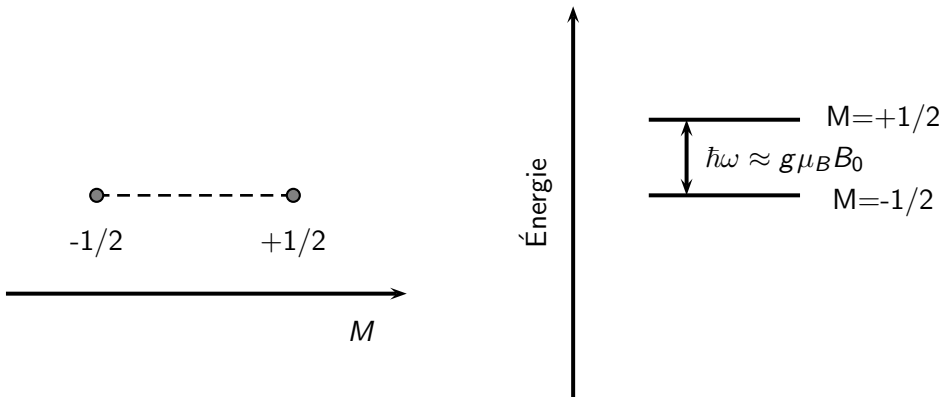
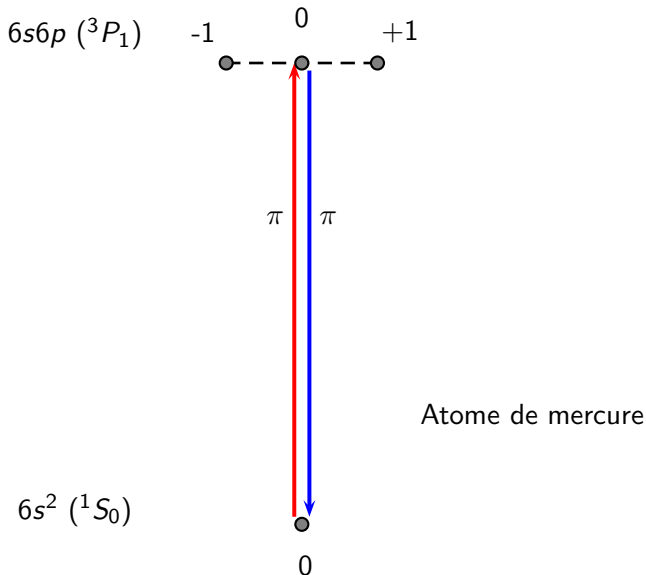


Figure: Résonance magnétique entre les deux sous-niveaux Zeeman du niveau fondamental $^2S_{1/2}$ ($g(^2S_{1/2})=2$) de l'atome de sodium.

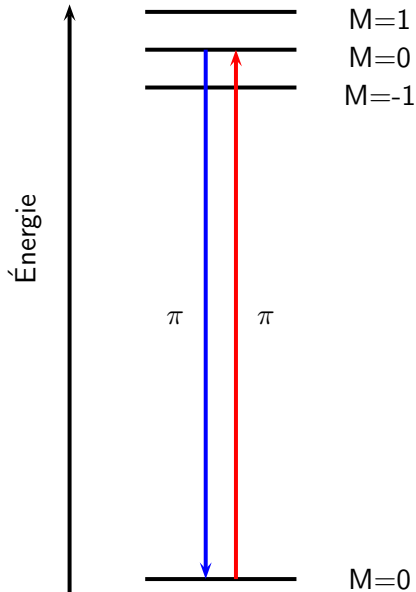
Expérience de double résonance

- Caractérisation optique de la résonance magnétique
- Considérons un atome de mercure plongé dans un champ magnétique statique $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$. Cette direction définit l'axe de quantification. La **configuration fondamentale est $6s^2$** . Le niveau associé est 1S_0 .
- On considère la transition E1 vers le niveau 3P_1 de la configuration excitée $6s6p$. Du fait de la présence du champ magnétique statique, les trois sous-niveaux Zeeman ($M=0, \pm 1$) se séparent.
- On effectue une transition π avec une onde EM polarisée rectilignement suivant l'axe de quantification (1^{ère} résonance). On excite ainsi le sous-niveau Zeeman $M=0$ du niveau excité 3P_1 .
- Suite à cette excitation optique, l'atome de mercure va se désexciter par émission spontanée (fluorescence) de polarisation π .

Expérience de double résonance



Expérience de double résonance



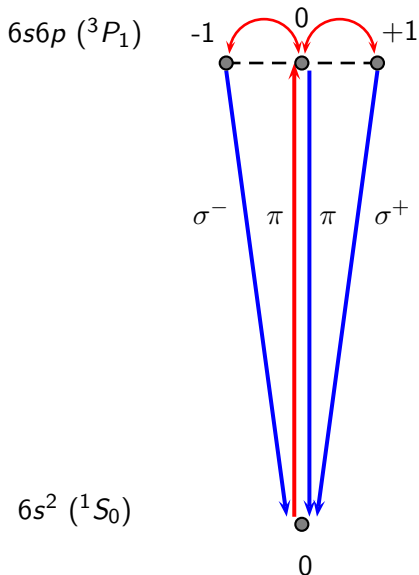
Expérience de double résonance

- Appliquons maintenant un champ magnétique oscillant $\vec{B}_1(t)$, de pulsation ω dans le domaine des micro-ondes, dans le plan perpendiculaire à l'axe de quantification. Si la condition de résonance $\hbar\omega = g(^3P_1) \mu_B B_0$ (2^{ème} résonance) est vérifiée, des transferts de population entre sous-niveaux Zeeman apparaissent.
- Ce phénomène peut alors simplement se caractériser en **analysant la polarisation de la lumière émise**. Lorsque la seconde condition de résonance est vérifiée, on voit apparaître de la lumière polarisée circulaire droite (σ^+) et gauche (σ^-). En balayant la pulsation ω (ou l'intensité B_0), on peut déterminer la pulsation de résonance ω_r et en déduire le facteur de Landé du niveau excité 3P_1 par :

$$g(^3P_1) = \frac{\hbar \omega_r}{\mu_B B_0} \quad (44)$$

- Alfred Kastler a obtenu le Prix Nobel de physique en 1966 pour le développement de ces méthodes originales.

Expérience de double résonance

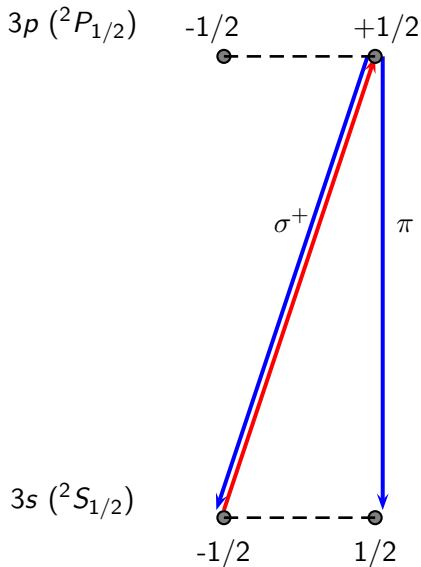


Atome de mercure

Expérience de pompage optique

- Une autre méthode optique, connue sous le nom de **pompage optique**, a permis de caractériser la résonance magnétique dans le niveau fondamental d'un atome.
- Regardons par exemple l'effet de l'excitation E1 sur l'atome de sodium, plongé dans un champ statique $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$, du niveau $3s(^2S_{1/2})$ vers le niveau $3p(^2P_{1/2})$ avec une onde EM polarisée σ^+ .
- Avant l'irradiation optique, les deux sous-niveaux Zeeman sont quasiment également peuplés thermiquement du fait de la faible différence d'énergie entre ces deux sous-niveaux $(=g(^2S_{1/2}) \mu_B B_0)$.

Expérience de pompage optique



Expérience de pompage optique

- Une asymétrie est induite par l'irradiation σ^+ . Le sous-niveau $M = +1/2$ est excité et se désexcite par émission spontanée vers $M = -1/2$ (émission σ^+) et vers $M = +1/2$ (émission π).
- Au bout d'un certain temps, dépendant de la valeur du moment de transition, l'atome de sodium va se retrouver piégé dans l'état $M = +1/2$ du niveau fondamental $^2S_{1/2}$. On crée ainsi une dépopulation quasi-totale du sous-niveau $M = -1/2$. Comme la population de $M = -1/2$ est proche de zéro, il n'y a plus d'absorption σ^+ .
- Si on applique alors un champ magnétique oscillant dans le plan (Oxy), on peut induire des transitions entre les deux sous-niveaux Zeeman quand la fréquence du champ magnétique oscillant est en résonance. On retrouve alors un signal d'absorption pour l'onde EM σ^+ . Ce dispositif permet de remonter au **facteur de Landé dans le niveau fondamental $^2S_{1/2}$** .

Expérience de pompage optique

