

Chapitre I

Précession de Larmor

I.1 Rappels sur le moment cinétique

Dans une description quantique, au moment cinétique d'une particule est associé un opérateur vectoriel \vec{J} qui vérifie la définition suivante.

Définition : Un moment cinétique \vec{J} est défini comme la donnée de trois observables (J_x, J_y, J_z) qui vérifient les relations de commutation

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \qquad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \qquad [J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

Les opérateurs J_x, J_y et J_z représentent les composantes du moment cinétique dans un système d'axes cartésiens. Ces trois opérateurs ne commutent pas entre eux, mais chacun commute séparément avec l'opérateur $\vec{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$.

Comme toujours en physique quantique, il est essentiel de connaître les vecteurs propres et les valeurs propres des opérateurs décrivant le système physique. Pour le moment cinétique, étant donné que J_x, J_y et J_z ne commutent pas entre eux, il n'est pas possible de trouver une base de vecteurs propres communs. Il est par contre possible de trouver une base de vecteurs propres communs à \vec{J}^2 et à l'une des composantes de \vec{J} . Par convention, sauf indication contraire, c'est la composante J_z qui est toujours l'opérateur J_z .

Les vecteurs propres communs à \vec{J}^2 et J_z sont notés $|jm\rangle$ et vérifient les équations aux valeurs propres

$$\begin{aligned}\vec{J}^2 |jm\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \\ J_z |jm\rangle &= \hbar m |jm\rangle\end{aligned}$$

Les valeurs accessibles pour les nombres quantiques j et m sont restreintes. On peut démontrer le théorème suivant

Théorème : Les valeurs possibles de j sont entières ou demi-entières : $j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. Si $|jm\rangle$ est vecteur propre commun \vec{J}^2 et J_z , m prend nécessairement l'une des $(2j + 1)$ valeurs :

$$m = -j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j$$

Lorsque j prend les valeurs $0, 1, 2, \dots$ on dit que le moment cinétique est entier, et qu'il est demi-entier lorsque $j = 1/2, 3/2, \dots$. Le sous-espace propre correspondant à la valeur propre $\hbar^2 j(j + 1)$ de \vec{J}^2 est noté $\mathcal{E}(j)$ et est de dimension $(2j + 1)$.

I.2 Hamiltonien d'interaction avec un champ magnétique

I.2.1 Rapport gyromagnétique

L'expérience montre que tout système possédant un moment cinétique \vec{J} possède un moment magnétique associé \vec{M} , colinéaire à \vec{J} et relié par la relation de proportionnalité

$$\vec{M} = \gamma \vec{J}$$

où la constante γ est appelée *rapport gyromagnétique* du système.

Le magnétisme électronique possède une double origine, le mouvement orbital des électrons et leurs spins. Le rapport gyromagnétique γ_L associé au magnétisme orbital est négatif et a pour expression

$$\gamma_L = -\frac{e}{2m_e}$$

où e est la charge élémentaire et m_e la masse d'un électron. Le rapport gyromagnétique γ_S associé au magnétisme de spin électronique est également négatif et a pour expression

$$\gamma_S = -\frac{2e}{2m_e}$$

Pour un atome ou une molécule, le rapport gyromagnétique est calculable à partir des règles quantiques de composition des moments cinétiques et a pour expression

$$\gamma = -\frac{ge}{2m_e}$$

où g est un nombre sans dimension, appelé *facteur de Landé*.

Pour le magnétisme nucléaire, celui a pour origine unique le spin des protons et des neutrons. Dans ce cas, le rapport gyromagnétique s'écrit

$$\gamma = \frac{ge}{2m_p}$$

où m_p est la masse du proton. Le facteur de Landé, g , vaut 5,6 pour le proton, $-3,8$ pour le neutron, et se calcule pour les noyaux plus complexes.

Les valeurs numériques des moments magnétiques de spin des trois particules essentielles pour ce cours sont

électron	$M_e = 0,928477 \times 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$
proton	$M_p = 1,410607 \times 10^{-26} \text{ JT}^{-1}$
neutron	$M_n = 0,966237 \times 10^{-26} \text{ JT}^{-1}$

Les valeurs du magnétisme nucléaire sont environ trois ordres de grandeur plus faibles que les valeurs du magnétisme électronique. Ceci est dû à la masse du proton, environ 2000 fois plus élevée que celle de l'électron.

I.2.2 Hamiltonien d'interaction

L'hamiltonien d'interaction entre un moment magnétique \vec{M} et un champ magnétique \vec{B} s'écrit de manière très simple

$$H = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

Dans le cas où le champ magnétique est constant, $\vec{B} = B_0 \vec{u}_z$, l'hamiltonien d'interaction est souvent appelé *hamiltonien Zeeman* et a pour expression

$$H_0 = -\gamma B_0 J_z = \omega_0 J_z$$

avec la convention traditionnelle consistant à poser $\omega_0 = -\gamma B_0$ pour tenir compte du fait que γ est négatif pour le magnétisme électronique. Suivant le signe du rapport gyromagnétique, on peut être amené à prendre une autre convention pour toujours avoir ω_0 positif par commodité.

Les énergies des états stationnaires de H_0 dépendent donc de m , qui justifie ici son nom de nombre quantique magnétique :

$$E_m = -m\gamma B_0 \hbar = m\hbar\omega_0$$

Rappelons que, dans un atome, cette levée de dégénérescence d'un niveau quantique j est appelée *effet Zeeman*, et les niveaux correspondant aux différentes valeurs de m , sous-niveaux Zeeman.

I.3 Précession de Larmor

Nous allons maintenant étudier le mouvement du vecteur moment magnétique moyen $\langle \vec{M} \rangle$ dans un champ magnétique constant et uniforme. Nous utilisons pour cela le théorème d'Ehrenfest

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H_0] \rangle$$

où A est un opérateur quelconque, que nous allons appliquer aux trois opérateurs J_x , J_y et J_z .

$$\begin{aligned} \frac{d\langle J_x \rangle}{dt} &= \left\langle \frac{\partial J_x}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_x, H_0] \rangle \\ &= \langle 0 \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_x, \omega_0 J_z] \rangle = \boxed{-\omega_0 \langle J_y \rangle} \\ \frac{d\langle J_y \rangle}{dt} &= \left\langle \frac{\partial J_y}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_y, H_0] \rangle \\ &= \langle 0 \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_y, \omega_0 J_z] \rangle = \boxed{\omega_0 \langle J_x \rangle} \\ \frac{d\langle J_z \rangle}{dt} &= \left\langle \frac{\partial J_z}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_z, H_0] \rangle \\ &= \langle 0 \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_z, \omega_0 J_z] \rangle = \boxed{0} \end{aligned}$$

Ces trois équations se synthétisent sous la forme

$$\frac{d\langle \vec{J} \rangle}{dt} = \vec{\omega}_0 \times \langle \vec{J} \rangle$$

où

$$\vec{\omega}_0 = \omega_0 \vec{u}_z = -\gamma B_0 \vec{u}_z = -\gamma \vec{B}$$

En utilisant la proportionnalité entre \vec{M} et \vec{J} , nous obtenons immédiatement l'équation d'évolution recherchée

$$\boxed{\frac{d\langle \vec{M} \rangle}{dt} = \vec{\omega}_0 \times \langle \vec{M} \rangle}$$

Cette équation est l'équation d'un mouvement de précession du vecteur $\langle \vec{M} \rangle$ autour de l'axe défini par le vecteur $\vec{\omega}_0$ à la fréquence angulaire ω_0 . Au cours de ce mouvement, la longueur du vecteur $\langle \vec{M} \rangle$ et sa projection sur l'axe défini par $\vec{\omega}_0$ restent constantes. Pour le démontrer, calculons les dérivées par rapport au temps de $\|\langle \vec{M} \rangle\|^2$ et $\vec{\omega}_0 \cdot \langle \vec{M} \rangle$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\|\langle \vec{M} \rangle\|^2 \right) &= 2 \langle \vec{M} \rangle \cdot \left(\frac{d\langle \vec{M} \rangle}{dt} \right) = 2 \langle \vec{M} \rangle \cdot \left(\vec{\omega}_0 \times \langle \vec{M} \rangle \right) = 0 \\ \frac{d}{dt} \left(\vec{\omega}_0 \cdot \langle \vec{M} \rangle \right) &= \vec{\omega}_0 \cdot \left(\frac{d\langle \vec{M} \rangle}{dt} \right) = \vec{\omega}_0 \cdot \left(\vec{\omega}_0 \times \langle \vec{M} \rangle \right) = 0 \end{aligned}$$

Ces deux quantités sont nulles car le vecteur $\vec{\omega}_0 \times \langle \vec{M} \rangle$ est orthogonal à $\vec{\omega}_0$ et $\langle \vec{M} \rangle$.

Les deux composantes $\langle M_x \rangle$ et $\langle M_y \rangle$ décrivent un cercle à la fréquence angulaire ω_0 et sont en quadrature de phase. En effet nous avons

$$\frac{d\langle M_x \rangle}{dt} = -\omega_0 \langle M_y \rangle \quad \text{et} \quad \frac{d\langle M_y \rangle}{dt} = \omega_0 \langle M_x \rangle$$

qui donne

$$\frac{d^2\langle M_x \rangle}{dt^2} = -\omega_0^2 \langle M_x \rangle \quad \text{et} \quad \langle M_y \rangle = -\frac{1}{\omega_0} \frac{d\langle M_x \rangle}{dt}$$

dont les solutions sont

$$\langle M_x \rangle = M_0 \cos(\omega_0 t + \phi) \quad \text{et} \quad \langle M_y \rangle = M_0 \sin(\omega_0 t + \phi)$$

où M_0 et ϕ sont des constantes déterminées par les conditions initiales.

I Ce mouvement de précession d'un moment magnétique dans un champ magnétique constant est appelée la *précession de Larmor*, et ω_0 est la *fréquence de Larmor*.

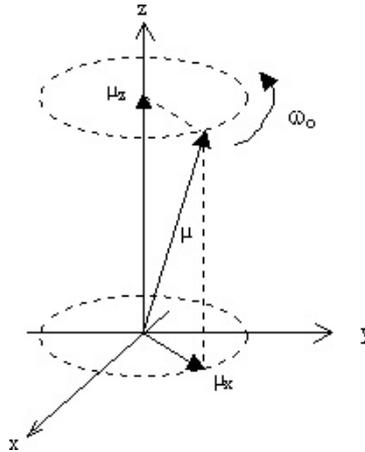


FIGURE I.1 – Précession d'un moment magnétique moyen $\vec{\mu}$ autour de l'axe Oz à la fréquence angulaire ω_0 .

Chapitre II

Résonance magnétique classique

II.1 Evolution dans un champ tournant

Nous considérons un moment magnétique \vec{M} associé à un moment cinétique \vec{J} , liés l'un à l'autre par le rapport gyromagnétique γ . Nous allons considérer l'évolution de ce moment magnétique dans un champ magnétique uniforme \vec{B} , constitué de la superposition de deux champs, l'un, \vec{B}_0 constant, et l'autre, \vec{B}_1 , tournant autour de \vec{B}_0 à la fréquence angulaire ω (figure II.1)

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \\ &= \underbrace{B_0 \vec{u}_z}_{=\vec{B}_0} + \underbrace{B_1 \cos \omega t \vec{u}_x + B_1 \sin \omega t \vec{u}_y}_{=\vec{B}_1}\end{aligned}$$

II.1.1 Equations d'évolution

L'hamiltonien d'interaction entre le moment magnétique et le champ magnétique s'écrit

$$H = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

et nous pouvons montrer comme au chapitre précédent que l'équation d'évolution du moment magnétique moyen s'écrit

$$\frac{d\langle \vec{M} \rangle}{dt} = (\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1) \times \langle \vec{M} \rangle \quad (\text{II.1})$$

où nous avons posé $\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$ et $\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_1$.

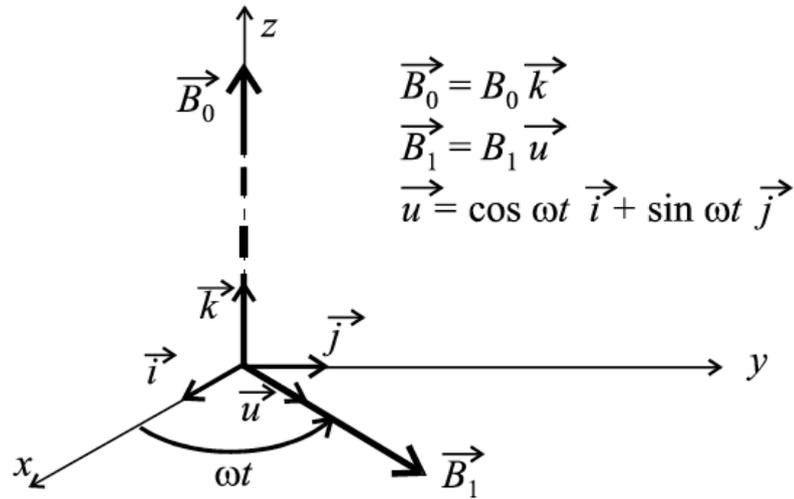


FIGURE II.1 – Représentation du champ magnétique \vec{B}_1 tournant autour de l'axe Oz défini par le champ magnétique statique \vec{B}_0 .

En projetant l'équation II.1 sur les trois axes du repère cartésien $Oxyz$, nous obtenons les trois équations

$$\begin{cases} \frac{d\langle M_x \rangle}{dt} = -\omega_0 \langle M_y \rangle + \omega_1 \sin \omega t \langle M_z \rangle \\ \frac{d\langle M_y \rangle}{dt} = \omega_0 \langle M_x \rangle - \omega_1 \cos \omega t \langle M_z \rangle \\ \frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = -\omega_1 \sin \omega t \langle M_x \rangle + \omega_1 \cos \omega t \langle M_y \rangle \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Résoudre ce système de trois équations différentielles est délicat à résoudre car les coefficients ne sont pas constants mais dépendent du temps.

II.1.2 Référentiel tournant

Pour obtenir un système d'équation à coefficients constants, il est nécessaire de passer dans le référentiel tournant $OXYz$, où l'axe OX est défini par la direction du champ magnétique \vec{B}_1 et l'axe OY choisi de manière à ce que $OXYz$ forme un trièdre direct.

Le référentiel $OXYz$ est donc en rotation autour de Oz à la vitesse angulaire ω , OXY se déduisant de Oxy par la rotation d'angle $\varphi = \omega t$. Dans ce référentiel, les composantes

du vecteur moment magnétique moyen sont données par

$$\begin{cases} \langle M_X \rangle = \cos \omega t \langle M_x \rangle + \sin \omega t \langle M_y \rangle \\ \langle M_Y \rangle = -\sin \omega t \langle M_x \rangle + \cos \omega t \langle M_y \rangle \\ \langle M_Z \rangle = \langle M_z \rangle \end{cases}$$

Nous en déduisons les trois équations différentielles satisfaites par les composantes du vecteur $\langle \vec{M} \rangle$ dans le repère $OXYz$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle M_X \rangle}{dt} &= -\omega \sin \omega t \langle M_x \rangle + \omega \cos \omega t \langle M_y \rangle + \cos \omega t \frac{d\langle M_x \rangle}{dt} + \sin \omega t \frac{d\langle M_y \rangle}{dt} \\ &= \omega M_Y - \omega_0 \cos \omega t \langle M_y \rangle + \omega_1 \cos \omega t \sin \omega t \langle M_z \rangle \\ &\quad + \omega_0 \sin \omega t \langle M_x \rangle - \omega_1 \sin \omega t \cos \omega t \langle M_z \rangle \\ &= \boxed{-(\omega_0 - \omega) \langle M_Y \rangle} \\ \frac{d\langle M_Y \rangle}{dt} &= -\omega \cos \omega t \langle M_x \rangle - \omega \sin \omega t \langle M_y \rangle - \sin \omega t \frac{d\langle M_x \rangle}{dt} + \cos \omega t \frac{d\langle M_y \rangle}{dt} \\ &= -\omega \langle M_X \rangle + \omega_0 \sin \omega t \langle M_y \rangle - \omega_1 \sin^2 \omega t \langle M_z \rangle \\ &\quad + \omega_0 \cos \omega t \langle M_x \rangle - \omega_1 \cos^2 \omega t \langle M_z \rangle \\ &= \boxed{(\omega - \omega_0) \langle M_X \rangle - \omega_1 \langle M_Z \rangle} \\ \frac{d\langle M_Z \rangle}{dt} &= \frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = -\omega_1 \sin \omega t \langle M_x \rangle + \omega_1 \cos \omega t \langle M_y \rangle \\ &= \boxed{\omega_1 \langle M_Y \rangle} \end{aligned}$$

dont les coefficients sont constants.

Ces trois équations se synthétisent sous la forme

$$\frac{d\langle \vec{M} \rangle}{dt} = \vec{\Omega} \times \langle \vec{M} \rangle \quad (\text{II.3})$$

avec le vecteur $\vec{\Omega} = \omega_1 \vec{u}_X + (\omega_0 - \omega) \vec{u}_Z$. Le mouvement du moment magnétique moyen dans le repère tournant est donc un mouvement de précession autour de l'axe défini par le vecteur $\vec{\Omega}$. La norme du vecteur $\langle \vec{M} \rangle$ et sa projection sur l'axe défini par $\vec{\Omega}$ restent constantes au cours du mouvement. Par rapport au cas statique, l'axe de précession n'est plus parallèle à l'axe Oz , mais possède une composante perpendiculaire, orientée suivant l'axe OX défini par le champ \vec{B}_1 .

II.1.3 La résonance

Dans la pratique, le champ tournant \vec{B}_1 est très faible par rapport au champ statique \vec{B}_0 . Nous avons $B_1 \ll B_0$, et donc $\omega_1 \ll \omega_0$. Nous rencontrons alors deux cas de figure. Le premier le cas se présente lorsque $\omega \neq \omega_0$; le moment magnétique moyen y précesse autour d'un axe très proche de l'axe Oz puisque la composante perpendiculaire à Oz , ω_1

est très petite. Ce cas, *non résonant*, est représenté sur la partie gauche de la figure II.2. Le mouvement y diffère très peu du mouvement dans un champ statique. Le second cas se présente lorsque $\omega = \omega_0$; le moment magnétique moyen y précesse autour de l'axe OX . Ce cas, *résonant*, est représenté sur la partie droite de la figure II.2. Ici, le mouvement est radicalement différent de celui dans le champ statique. Le moment magnétique moyen, initialement presque parallèle à l'axe Oz , se retrouve à certains instants perpendiculaire à Oz , et à d'autres instants symétrique de sa position initiale par rapport au plan OXY .

Ce genre de phénomène est un typique d'une résonance, où l'amplitude des oscillations de la composante $\langle M_z \rangle$ dépend de la fréquence d'une stimulation plutôt que de l'amplitude de la stimulation.

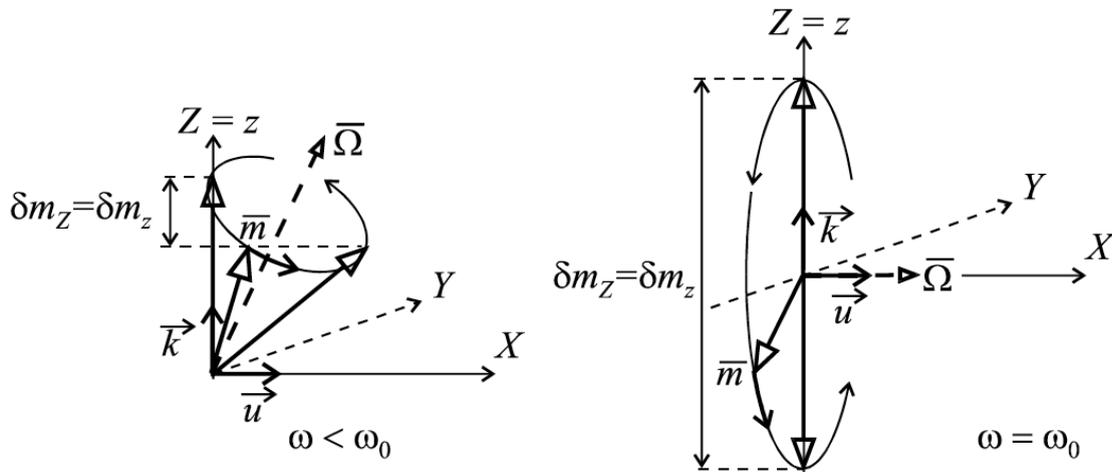


FIGURE II.2 – Représentation des mouvements du vecteur moment magnétique moyen $\langle \vec{M} \rangle$ dans un champ magnétique tournant dans le cas non résonant (figure de gauche) et le cas résonant (figure de droite).

II.2 Relaxation et équations de Bloch

Les équations précédentes décrivent l'évolution du moment magnétique moyen en ne tenant compte que des champs magnétiques statique et tournant. Dans la pratique, les moments magnétiques sont rarement isolés et ils interagissent entre eux et avec leur environnement. Ces interactions sont aléatoires et tendent à ramener le système vers son état d'équilibre. C'est le phénomène de *relaxation*.

Le temps de relaxation longitudinal T_1 est en général beaucoup plus long que le temps de relaxation transversal T_2 . En effet, modifier la composante longitudinale de l'aimantation ou d'un moment magnétique moyen demande beaucoup plus d'énergie que modifier les composantes transversales puisque $B_0 \gg B_1$.

II.2.1 Aimantation

La description de cette relaxation ne peut pas se faire sur un moment magnétique individuel, mais sur un ensemble statistique de moments magnétiques, donc macroscopiquement. Nous introduisons donc *l'aimantation*, représentée par le vecteur $\vec{\mathcal{M}}$, et définie comme le moment magnétique par unité de volume

$$\vec{\mathcal{M}} = \sum_i \langle \vec{M}_i \rangle$$

où la somme porte sur l'ensemble des moments magnétiques d'un volume unité.

En l'absence de relaxation, les composantes du vecteur aimantation suivent les mêmes équations que celle du moment magnétique moyen, puisque ces dernières sont linéaires. Elles s'écrivent donc

$$\begin{cases} \frac{d\mathcal{M}_X}{dt} = -(\omega_0 - \omega)\mathcal{M}_Y \\ \frac{d\mathcal{M}_Y}{dt} = (\omega - \omega_0)\mathcal{M}_X - \omega_1\mathcal{M}_Z \\ \frac{d\mathcal{M}_Z}{dt} = \omega_1\mathcal{M}_Y \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

dans le repère tournant.

II.2.2 Relaxation et équations de Bloch

Dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 , et en l'absence d'autres processus d'orientation, l'état d'équilibre vers lequel tend à évoluer l'aimantation sous l'effet des interactions de relaxation est caractérisé par les composantes du vecteur aimantation

$$(\mathcal{M}_X)_{\text{éq}} = (\mathcal{M}_Y)_{\text{éq}} = 0 \quad (\mathcal{M}_z)_{\text{éq}} = \mathcal{M}_0$$

Pour décrire l'évolution vers cet état d'équilibre, nous introduisons phénoménologiquement dans les équations d'évolution des composantes du vecteur aimantation des termes supplémentaires représentant cette relaxation. Ces termes décrivent un retour exponentiel vers l'état d'équilibre, comme cela est observé expérimentalement. En ajoutant ces termes aux équations ci-dessus, nous obtenons le système de trois équations

$$\begin{cases} \frac{d\mathcal{M}_X}{dt} = -\frac{1}{T_2}\mathcal{M}_X - (\omega_0 - \omega)\mathcal{M}_Y \\ \frac{d\mathcal{M}_Y}{dt} = (\omega - \omega_0)\mathcal{M}_X - \frac{1}{T_2}\mathcal{M}_Y - \omega_1\mathcal{M}_Z \\ \frac{d\mathcal{M}_Z}{dt} = \omega_1\mathcal{M}_Y - \frac{1}{T_1}(\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0) \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

Deux constantes de temps ont été introduites :

- T_1 , temps de relaxation longitudinal qui caractérise l'évolution de \mathcal{M}_z composante longitudinale de l'aimantation ;
- T_2 , temps de relaxation transversal qui caractérise l'évolution de \mathcal{M}_X et \mathcal{M}_Y composantes transversales de l'aimantation.

Ce sont les équations de Bloch de la résonance magnétiques.

Félix Bloch est né en Suisse en 1905. Il a étudié et travaillé en Allemagne avec Heisenberg, Pauli, Bohr et Fermi. Il a émigré aux Etats-Unis en 1933 pour travailler à l'Université de Stanford. Brièvement membre du projet Manhattan, il a surtout travaillé sur le radar pendant la seconde guerre mondiale. En 1952, il a obtenu le Prix Nobel de Physique pour ses travaux fondamentaux sur la résonance magnétique nucléaire.

II.2.3 Solution stationnaire des équations de Bloch

On se place en régime permanent, c'est à dire à des temps t , très grands devant T_1 et T_2 : $t \gg T_1$ et $t \gg T_2$. Les composantes du vecteur aimantation sont alors des constantes :

$$\frac{d\mathcal{M}_X}{dt} = \frac{d\mathcal{M}_Y}{dt} = \frac{d\mathcal{M}_Z}{dt} = 0$$

Nous suivrons la notation traditionnelle qui est de noter $u = \mathcal{M}_X$, $v = \mathcal{M}_Y$ et $w = \mathcal{M}_Z$.

Les solutions des équations de Bloch s'écrivent

$$\begin{cases} u = -\mathcal{M}_0 \frac{\omega_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \\ v = -\mathcal{M}_0 \frac{\omega_1 T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \\ w = \mathcal{M}_0 \frac{1 + \omega_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \end{cases}$$

Les courbes représentant ces solutions sont appelées des *Lorentziennes*. Elles sont représentées sur la figure II.3. La variable u représente une dispersion comme nous le verrons dans le chapitre, et les courbes v et w une absorption.

La demi-largeur à mi-hauteur des courbes v et w vaut

$$\Delta\omega = \sqrt{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + \frac{T_1}{T_2} \omega_1^2} \quad (\text{II.6})$$

La courbe u possède deux extrema, qui sont situés aux fréquences $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega$.

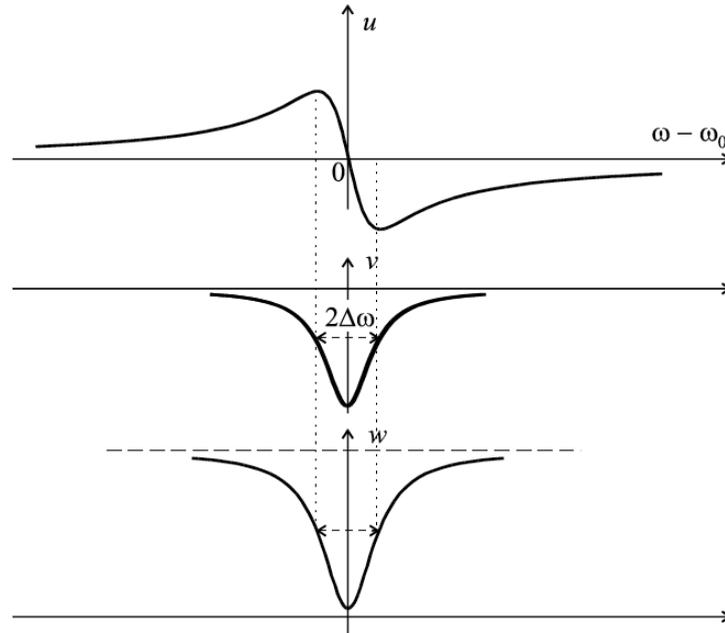


FIGURE II.3 – Représentation graphique des solutions stationnaires des équations de Bloch.

II.3 Applications de la résonance magnétique

Le phénomène de résonance magnétique permet, sur des systèmes isolés, de mesurer très précisément le rapport gyromagnétique γ , et de pouvoir ainsi sonder la structure du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule, ou de sonder la structure d'un noyau atomique. Pour des systèmes en interaction entre eux ou avec leur environnement, la mesure de γ , T_1 et T_2 donne des informations sur les liaisons chimiques fortes liant les atomes en molécules, et les interactions plus faibles de ces molécules avec leur environnement.

II.3.1 Les différentes résonances

On distingue la *résonance paramagnétique électronique* lorsque le système résonant est un électron, un atome ou une molécule, et la *résonance magnétique nucléaire* lorsque le système résonant est un noyau, isolé ou en interaction.

La résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique est utilisée pour sonder la matière en physique des solides et en chimie. Les ordres de grandeur sont

$$\begin{array}{ll}
 \gamma \sim 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} & T_1 \sim T_2 \sim 10^{-4} \text{ s} \\
 B_0 \sim 0,1 \text{ T} & \omega_0 \sim 10^{10} \text{ radian s}^{-1} \\
 B_1 \sim 10^{-7} \text{ T} & \omega_1 \sim 10^4 \text{ radian s}^{-1} \\
 \text{Résolution} & \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 10^{-6}
 \end{array}$$

La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est utilisée en chimie, en biologie et en médecine. Les ordres de grandeur sont

$$\begin{array}{ll}
 \gamma \sim 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} & T_1 \sim T_2 \sim 1 \text{ s} \\
 B_0 \sim 1 \text{ T} & \omega_0 \sim 10^8 \text{ radian s}^{-1} \\
 B_1 \sim 10^{-8} \text{ T} & \omega_1 \sim 1 \text{ radian s}^{-1} \\
 \text{Résolution} & \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \sim 10^{-8}
 \end{array}$$

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire utilise la précession du moment magnétique du noyau de l'atome d'hydrogène dans un champ \vec{B}_0 . Le champ magnétique effectif vu par le proton dépend de l'environnement électronique, donc des liaisons chimiques que cet atome a formé avec ses voisins. Sa fréquence de résonance effective dépend donc du groupe chimique auquel il appartient (CH, CH₂, CH₃, OH, NH, ...). Dans la pratique, en scannant le spectre des fréquences, on peut déterminer l'ensemble des liaisons chimiques dans lesquelles sont insérées les atomes d'hydrogène et quantifier leurs nombres. C'est donc un moyen de très précis, et non destructif, de sondage de la matière.

En médecine, la technique de *l'imagerie par résonance magnétique* utilise la résonance des protons de l'eau présente dans notre corps pour évaluer la quantité d'eau dans les tissus biologiques et en déduire l'environnement de ces molécules (eau libre, eau piégée dans des macromolécules, etc...). Ces deux données permettent d'établir des diagnostics médicaux.

II.3.2 Principe des mesures en résonance magnétique nucléaire

Dans la pratique, l'excitation n'est jamais provoqué par un champ tournant. Il faudrait faire tourner une bobine à 10 MHz! On se contente de créer un champ linéaire oscillant

suivant l'axe Ox : $\vec{B}'_1 = 2B_1 \cos \omega t \vec{u}_x$. Celui-ci se décompose en deux champs tournant

$$\vec{B}'_1 = B_1 \underbrace{(\cos \omega t \vec{u}_x + \sin \omega t \vec{u}_y)}_{\text{champ tournant dans le sens } +} + B_1 \underbrace{(\cos \omega t \vec{u}_x - \sin \omega t \vec{u}_y)}_{\text{champ tournant dans le sens } -}$$

Seul le champ tournant dans le sens positif donne lieu à une résonance. Le champ tournant dans le sens négatif est trop loin de la résonance pour induire une réponse significative du milieu étudié.

Détection de la résonance magnétique

Méthode de Purcell Une bobine crée un champ oscillant \vec{B}'_1 . Orientée suivant Ox , elle est sensible à la composante \mathcal{M}_x de l'aimantation induite dans l'échantillon qui s'écrit

$$\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_X \cos \omega t - \mathcal{M}_Y \sin \omega t$$

La composante \mathcal{M}_X , en phase avec le champ oscillant, tend à modifier le champ ; elle se manifeste donc par une modification de l'inductance de la bobine. Au contraire, la composante en quadrature \mathcal{M}_Y est liée à l'absorption d'énergie et se manifeste par une modification de la résistance équivalente de la bobine. Il est possible de mesurer les variations d'impédance de la bobine en la plaçant dans un pont d'impédances et de mesurer les deux composantes \mathcal{M}_X et \mathcal{M}_Y .

Méthode de Bloch La méthode de Bloch consiste à mesurer la réaction de l'échantillon à l'excitation induite par une bobine orientée suivant l'axe Ox et générant un champ \vec{B}'_1 , par une seconde bobine orientée suivant l'axe Oy . A ses bornes apparaît une force électromotrice induite proportionnelle à $d\mathcal{M}_y/dt$, soit

$$\frac{d\mathcal{M}_y}{dt} = \omega(\mathcal{M}_X \cos \omega t - \mathcal{M}_Y \sin \omega t)$$

Une détection synchrone permet d'obtenir séparément les signaux proportionnels à \mathcal{M}_X et \mathcal{M}_Y .

On trace expérimentalement les courbes de la figure II.3 en faisant varier $\delta\omega = \omega - \omega_0$ soit en faisant varier la fréquence du champ oscillant, soit en faisant varier la valeur du champ statique B_0 . Le balayage doit être assez lent par rapport aux constantes de relaxation T_1 et T_2 pour que l'aimantation de l'échantillon atteigne l'état d'équilibre correspondant à la solution stationnaire.

Mesure des temps de relaxation. Echos de spin.

Une fois que le facteur gyromagnétique γ est connu précisément en mesurant la fréquence de résonance ω_0 , il est intéressant, pour caractériser l'environnement, de mesurer

les temps de relaxation T_1 et T_2 . En théorie, la courbe $\Delta\omega^2 = f(\omega_1)$ est une droite de pente T_1/T_2 et d'ordonnée à l'origine $1/T_2^2$ (voir équation II.6). On pourrait donc déterminer ces deux constantes en mesurant la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ pour plusieurs valeurs de ω_1 .

Dans la pratique, cette méthode n'est pas fiable, car il est impossible d'obtenir un champ magnétique statique \vec{B}_0 homogène. Les fluctuations spatiales de \vec{B}_0 entraînent des fluctuations spatiales de la fréquence angulaire de précession ω_0 des moments magnétiques moyens, qui conduisent à un déphasage entre ces derniers. Ce déphasage, indépendant des processus de relaxation, et plus rapide que ces processus, conduit à brouiller le signal bien plus rapidement qu'en théorie.

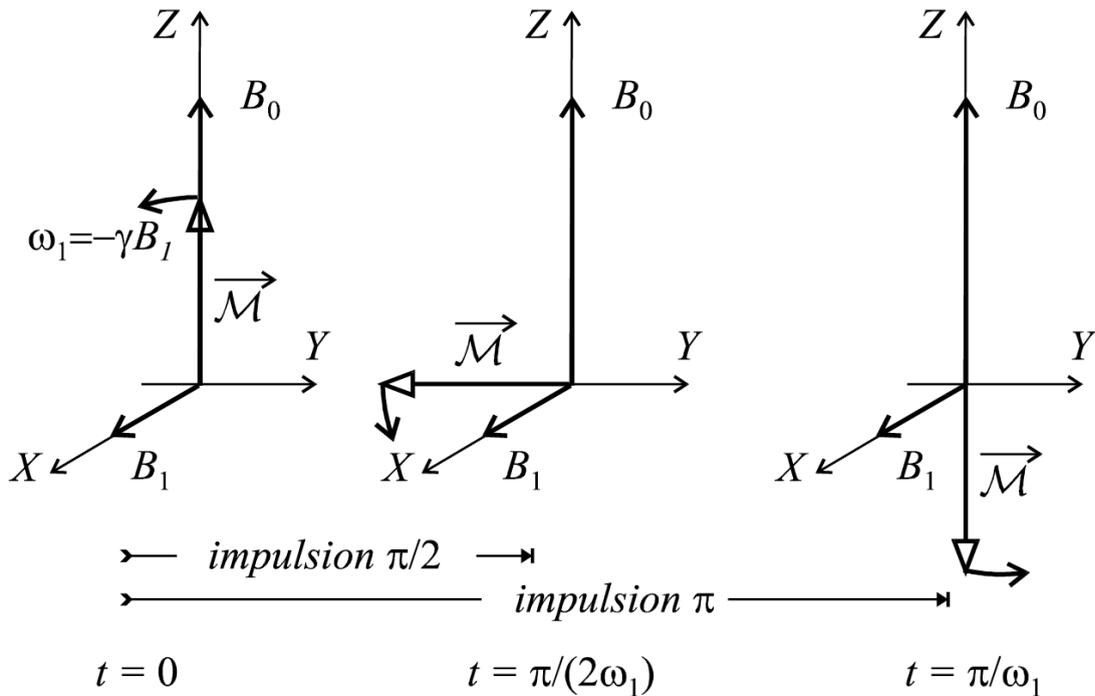


FIGURE II.4 – Directions du vecteur moment magnétique moyen (ou aimantation) à l'instant initial, après une impulsion $\pi/2$ et une impulsion π .

La méthode qui s'affranchit de cette difficulté s'appelle la méthode des *échos de spin*. Elle consiste à démarrer l'aimantation par une *impulsion* $\pi/2$ qui dure un temps $\tau = \pi/2\omega_1$. Pour étudier l'effet de cette impulsion très courte on se place à la résonance ($\omega = \omega_0$), et on néglige les processus de relaxation car $\tau \ll T_1, T_2$. Nous pouvons alors utiliser les équations d'évolution d'un moment magnétique moyen dans le repère tournant (équation II.3) qui s'écrivent dans ce cas

$$\frac{d\langle M_X \rangle}{dt} = 0 \quad \frac{d\langle M_Y \rangle}{dt} = -\omega_1 \langle M_Z \rangle \quad \frac{d\langle M_Z \rangle}{dt} = \omega_1 \langle M_Y \rangle \quad (\text{II.7})$$

qui ont pour solution

$$\langle M_X \rangle = M_{0X} \quad \langle M_Y \rangle = -M_0 \sin(\omega_1 t + \varphi) \quad \langle M_z \rangle = M_0 \cos(\omega_1 t + \varphi) \quad (\text{II.8})$$

où M_0 , M_{0X} et φ sont des constantes à déterminer à partir des conditions initiales.

L'impulsion $\pi/2$ fait donc tourner collectivement les moments magnétiques moyens, et donc l'aimantation, autour de l'axe OX depuis une direction initialement proche de l'axe Oz vers une direction proche de l'axe OY (figure II.4).

Ensuite, on laisse les moments magnétiques évoluer librement dans le champ magnétique statique \vec{B}_0 . Pour étudier cette évolution, on utilise les équations de Bloch dans le référentiel de laboratoire tournant (équation II.5) qui s'écrivent à la résonance

$$\frac{d\mathcal{M}_X}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_X}{T_2} \quad \frac{d\mathcal{M}_Y}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_Y}{T_2} \quad \frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_0}{T_1}$$

dont la solution est

$$\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_{iX} e^{-t/T_2} \quad \mathcal{M}_{iY} = \mathcal{M}_0 e^{-t/T_2} \quad \mathcal{M}_z = \mathcal{M}_0 + (\mathcal{M}_{iz} - \mathcal{M}_0) e^{-t/T_1}$$

où le vecteur \mathcal{M}_i décrit l'aimantation après l'impulsion $\pi/2$. Cette évolution, représenté figure II.5, entraîne donc l'atténuation exponentielle du signal détecté dans les bobines orientées suivant la direction Ox ou la direction Oy . Mais dans la pratique, le signal disparaît plus rapidement que e^{-t/T_2} à cause de l'hétérogénéité du champ magnétique qui induit un déphasage rapide entre les différents moments magnétiques. Certains moments magnétiques précessent plus vite que d'autres et au bout d'un temps court la répartition des moments magnétiques est isotrope autour de l'axe Oz .

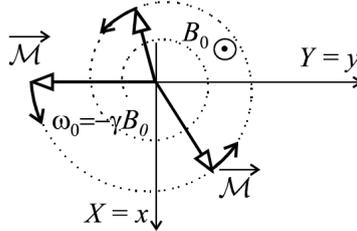


FIGURE II.5 – Evoluant librement après l'impulsion $\pi/2$, le vecteur aimantation spirale dans le repère $Oxyz$ en diminuant exponentiellement.

Au moment, où le signal disparaît, on applique une impulsion π de durée $\tau = \pi/\omega_1$. Au cours de cette impulsion, les moments magnétiques moyens individuels suivent les équations d'évolutions II.7 dont les solutions sont données par les expressions II.8. Pour les composantes transversales, perpendiculaires au champ \vec{B}_0 , cette impulsion π est équivalent à une symétrie par rapport à l'axe OX . Ainsi, les moments magnétiques moyens qui tournaient les plus vite et qui étaient en avance par rapport aux moments les plus lents avant l'impulsion, se retrouvent en retard après l'impulsion π , comme représenté sur la figure II.6. Au

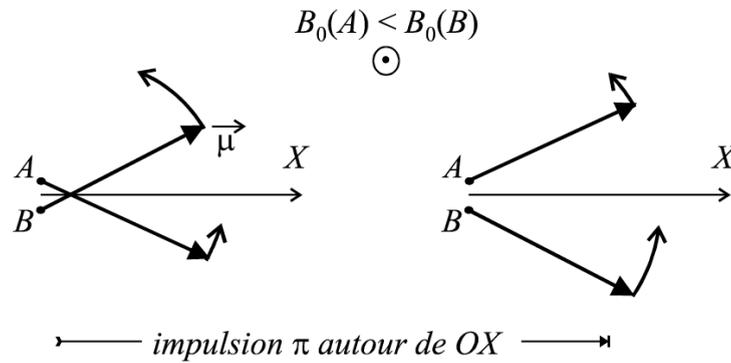


FIGURE II.6 – Deux vecteurs moment magnétiques moyens situés aux points A et B ne précessent pas à la même fréquence angulaire que champ magnétique n'est pas homogène. Après une impulsion π , le vecteur le plus rapide est *en retard* par rapport au vecteur le plus lent, le rattrappe et signal réapparaît.

bout d'un certain temps, ils rattrappent les plus lents, et tous les moments magnétiques se retrouvent à nouveau en phase. Ainsi le signal réapparaît. Plusieurs échos de spin successifs permettent de mesurer la vraie constante de temps T_2 comme montré sur la figure II.7.

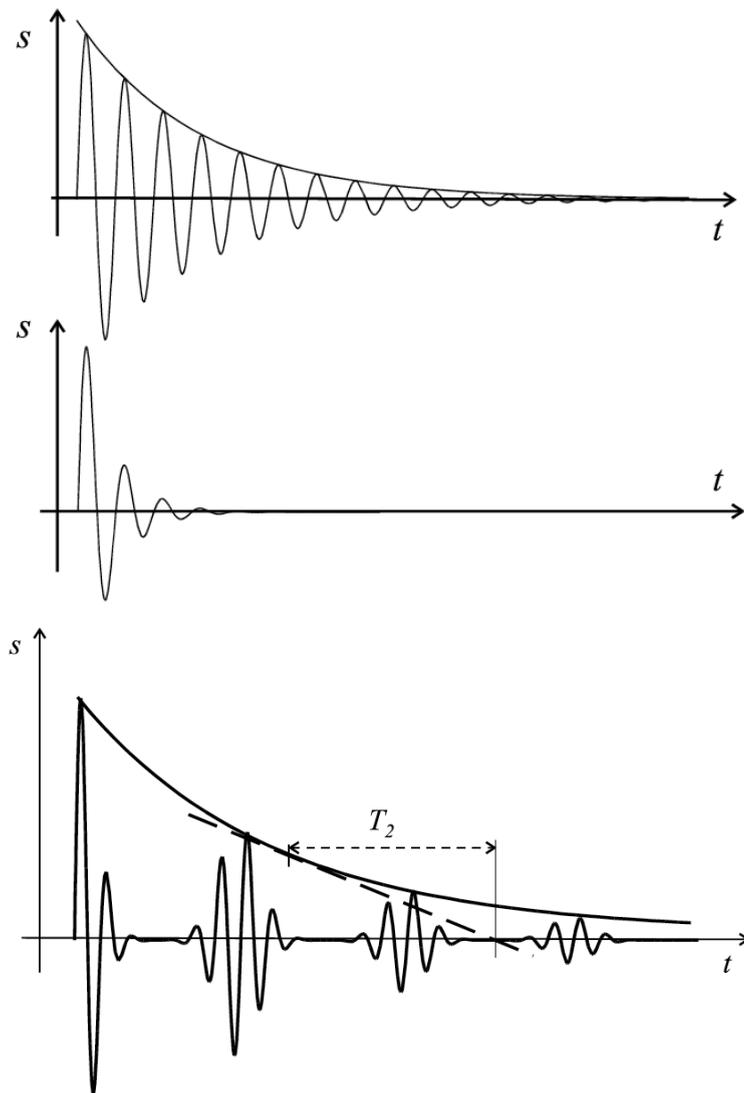


FIGURE II.7 – Haut : Signal théorique d'une RMN. Milieu : Signal réel d'une RMN. Bas : Signal d'une RMN en écho de spin.

Chapitre III

Résonance magnétique : aspects quantiques

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié l'évolution d'un vecteur moment magnétique moyen et de l'aimantation globale d'un échantillon, dans un formalisme très proche de la physique classique. Nous allons maintenant étudier l'évolution du vecteur d'état qui décrit le moment magnétique en physique quantique.

III.1 Equation de Schrödinger dans un champ tournant

Nous considérons comme système physique un spin $j = 1/2$. Les deux états propres communs de \vec{J}^2 et J_z sont désignés par les vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ le plus général du système est une combinaison linéaire de ces deux états

$$|\psi(t)\rangle = a(t)|+\rangle + b(t)|-\rangle$$

Dans un champ $\vec{B}(t)$ constitué de la superposition d'un champ statique $\vec{B}_0(t) = B_0\vec{u}_z$ et d'un champ tournant $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos \omega t \vec{u}_x + B_1 \sin \omega t \vec{u}_y$, l'hamiltonien du système s'écrit

$$\begin{aligned} H &= -\vec{M} \cdot \vec{B}(t) \\ &= -\gamma B_0 J_z - \gamma B_1 \cos \omega t J_x - \gamma B_1 \sin \omega t J_y \\ &= \omega_0 J_z + \omega_1 \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} J_x + \omega_1 \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} J_y \\ &= \omega_0 J_z + \frac{\omega_1}{2} (e^{-i\omega t} J_+ + e^{i\omega t} J_-) \end{aligned}$$

en notant traditionnellement $\omega_0 = -\gamma B_0$ et $\omega_1 = -\gamma B_1$.

En notation matricielle, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}$$

si les vecteurs sont rangés dans l'ordre $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.

L'équation de Schrödinger, qui s'écrit

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = H |\psi(t)\rangle$$

conduit au système de deux équations différentielles linéaires d'ordre 1

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da}{dt} = \frac{\hbar\omega_0}{2} a(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} b(t) \\ i\hbar \frac{db}{dt} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t} a(t) - \frac{\hbar\omega_0}{2} b(t) \end{cases}$$

Ce système ne possède pas de coefficients constants. Il faut donc changer de base de vecteurs propres pour retrouver des coefficients constants, ce qui revient à passer en *représentation tournante*. On pose $a(t) = \alpha(t)e^{-i\omega t/2}$ et $b(t) = \beta(t)e^{i\omega t/2}$. Les deux équations deviennent alors

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \frac{\hbar\omega_0}{2} a(t) + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} b(t) \quad (\text{III.1})$$

$$i\hbar \frac{d\alpha}{dt} e^{-i\omega t/2} + \frac{\hbar\omega}{2} \alpha(t) e^{-i\omega t/2} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \alpha(t) e^{-i\omega t/2} + \frac{\hbar\omega_1}{2} \beta(t) e^{-i\omega t/2} \quad (\text{III.2})$$

$$\boxed{i \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\omega_0 - \omega}{2} \alpha(t) + \frac{\omega_1}{2} \beta(t)} \quad (\text{III.3})$$

$$i\hbar \frac{db}{dt} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t} a(t) - \frac{\hbar\omega_0}{2} b(t) \quad (\text{III.4})$$

$$i\hbar \frac{d\beta}{dt} e^{i\omega t/2} - \frac{\hbar\omega}{2} \beta(t) e^{i\omega t/2} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t/2} \alpha(t) - \frac{\hbar\omega_0}{2} e^{i\omega t/2} \beta(t) \quad (\text{III.5})$$

$$\boxed{i \frac{d\beta}{dt} = \frac{\omega_1}{2} \alpha(t) - \frac{\omega_0 - \omega}{2} \beta(t)} \quad (\text{III.6})$$

et nous obtenons ainsi un système de deux équations différentielles linéaires d'ordre 1 à coefficients constants.

Nous cherchons des solutions de la forme

$$\alpha(t) = Ae^{kt} \quad \text{et} \quad \beta(t) = Be^{kt}$$

où A , B et k sont des constantes à déterminer. Nous introduisons ces deux expressions dans le système des deux équations III.3 et III.6 pour obtenir un système de deux équations

$$\begin{cases} iAk = \frac{\omega_0 - \omega}{2} A + \frac{\omega_1}{2} B \\ iBk = \frac{\omega_1}{2} A - \frac{\omega_0 - \omega}{2} B \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Une solution triviale de ce système est $A = B = 0$. Pour que ce ne soit pas la seule solution, il faut que le déterminant du système soit nul

$$\begin{vmatrix} \frac{\omega_0 - \omega}{2} - ik & \frac{\omega_1}{2} \\ \frac{\omega_1}{2} & -\frac{\omega_0 - \omega}{2} - ik \end{vmatrix} = 0$$

ce qui est vrai si $-k^2 - \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{4} - \frac{\omega_1^2}{4} = 0$ ou encore si

$$k = \pm i \frac{\Omega}{2} \quad \text{avec} \quad \Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$$

Nous sommes donc maintenant conduit à chercher au système des deux équations III.3 et III.6 des solutions de la forme

$$\alpha(t) = Ae^{-i\Omega t/2} + Ce^{i\Omega t/2} \quad \text{et} \quad \beta(t) = Be^{-i\Omega t/2} + De^{i\Omega t/2} \quad (\text{III.8})$$

Nous trouvons deux relations liant les coefficients A et B entre eux, et les coefficients C et D entre eux, en injectant ces expressions dans l'équation III.3

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{2} Ae^{-i\Omega t/2} - \frac{\Omega}{2} Ce^{i\Omega t/2} &= \frac{\omega_0 - \omega}{2} Ae^{-i\Omega t/2} + \frac{\omega_0 - \omega}{2} Ce^{i\Omega t/2} + \frac{\omega_1}{2} Be^{-i\Omega t/2} + \frac{\omega_1}{2} De^{i\Omega t/2} \\ \left(\frac{\Omega}{2} A - \frac{\omega_0 - \omega}{2} A - \frac{\omega_1}{2} B \right) e^{-i\Omega t/2} &= \left(\frac{\Omega}{2} C + \frac{\omega_0 - \omega}{2} C + \frac{\omega_1}{2} D \right) e^{i\Omega t/2} \end{aligned}$$

Nous aurions obtenu une expression équivalente en injectant les expressions III.8 dans la seconde équation différentielle III.6 puisque les deux équations III.3 et III.6 sont linéairement liées entre elles par notre choix $k = \pm\Omega/2$. Nous avons donc une égalité entre deux fonctions exponentielles dépendantes du temps égales qui doit être valable pour tous les instants t . Ceci n'est possible que si les deux fonctions sont nulles ce qui nous conduit aux deux égalités

$$\begin{cases} (\Omega - \delta\omega) A = \omega_1 B \\ (\Omega + \delta\omega) C = -\omega_1 D \end{cases}$$

en notant $\delta\omega = \omega_0 - \omega$. Ces deux équations donnent les expressions des vecteurs propres associés aux valeurs propres $\pm i\Omega/2$ de la matrice décrivant le système III.7.

Nous cherchons donc les solutions aux équations III.3 et III.6 sous la forme

$$\begin{cases} \alpha(t) = A'\omega_1 e^{-i\Omega t/2} - B'\omega_1 e^{i\Omega t/2} \\ \beta(t) = A'(\Omega - \delta\omega) e^{-i\Omega t/2} + B'(\Omega + \delta\omega) e^{i\Omega t/2} \end{cases}$$

où les constantes A' et B' vont être déterminées à partir des conditions initiales.

Nous introduisons maintenant les conditions initiales. Nous supposons que le système est dans l'état $|+\rangle$ à l'instant $t = 0$: $|\psi(t=0)\rangle = |+\rangle$, c'est-à-dire $\alpha(0) = 1$ et $\beta(0) = 0$. Ceci donne le système deux équations linéaires

$$\begin{cases} A'\omega_1 - B'\omega_1 = 1 \\ A'(\Omega - \delta\omega) + B'(\Omega + \delta\omega) = 0 \end{cases}$$

que nous résolvons par la méthode des coefficients de Kramer

$$A' = \frac{\begin{vmatrix} 1 & -\omega_1 \\ 0 & \Omega + \delta\omega \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \omega_1 & -\omega_1 \\ \Omega - \delta\omega & \Omega + \delta\omega \end{vmatrix}} = \frac{\Omega + \delta\omega}{2\omega_1\Omega} \quad \text{et} \quad B' = \frac{\begin{vmatrix} \omega_1 & 1 \\ \Omega - \delta\omega & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \omega_1 & -\omega_1 \\ \Omega - \delta\omega & \Omega + \delta\omega \end{vmatrix}} = -\frac{\Omega - \delta\omega}{2\omega_1\Omega}$$

En définitive, les fonctions $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ ont pour expression

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \frac{\Omega + \delta\omega}{2\Omega} e^{-i\Omega t/2} + \frac{\Omega - \delta\omega}{2\Omega} e^{i\Omega t/2} & \beta(t) &= \frac{\Omega^2 - \delta\omega^2}{2\omega_1\Omega} e^{-i\Omega t/2} - \frac{\Omega^2 - \delta\omega^2}{2\omega_1\Omega} e^{i\Omega t/2} \\ \alpha(t) &= \cos \frac{\Omega t}{2} - i \frac{\delta\omega}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} & \text{et} \quad \beta(t) &= \frac{\omega_1}{2\Omega} e^{-i\Omega t/2} - \frac{\omega_1}{2\Omega} e^{i\Omega t/2} \\ & & \beta(t) &= -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} \end{aligned}$$

Finalement, le système du spin 1/2 évoluant dans une superposition d'un champ statique et d'un champ tournant est décrit par le ket

$$|\psi(t)\rangle = \left[\cos \frac{\Omega t}{2} - i \frac{\delta\omega}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} \right] e^{-i\omega t/2} |+\rangle - i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} e^{i\omega t/2} |-\rangle$$

III.2 Oscillation de Rabi

L'expression du ket $|\psi(t)\rangle$ permet de regarder l'évolution d'un système initialement dans un état parallèle à \vec{B}_0 qui est brusquement excité par le champ tournant \vec{B}_1 . La probabilité pour que le système soit toujours dans l'état $|+\rangle$ à l'instant t s'écrit

$$\mathcal{P}_+(t) = \alpha^* \alpha(t) = \cos^2 \frac{\Omega t}{2} + \frac{\delta\omega^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2}$$

et la probabilité pour qu'il soit passé dans l'état $|-\rangle$

$$\mathcal{P}_-(t) = \beta^* \beta(t) = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2} = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta\omega^2} \times \frac{1 - \cos \Omega t}{2}$$

La figure III.1 représente l'évolution temporelle de ces deux probabilités : c'est une oscillation temporelle à la pulsation $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \delta\omega^2}$. Deux cas de figure distincts se présentent :

1. à la résonance ($\delta\omega = 0$), les probabilités $\mathcal{P}_+(t)$ et $\mathcal{P}_-(t)$ oscillent entre 0 et 1 en opposition de phase. A certains instants, on est certain de trouver le moment cinétique dans l'état $|+\rangle$ et à d'autres instants dans l'état $|-\rangle$. La fréquence des oscillations, $\omega_1/2\pi$, dite *fréquence de Rabi*, est strictement proportionnelle à l'amplitude B_1 du champ magnétique tournant.

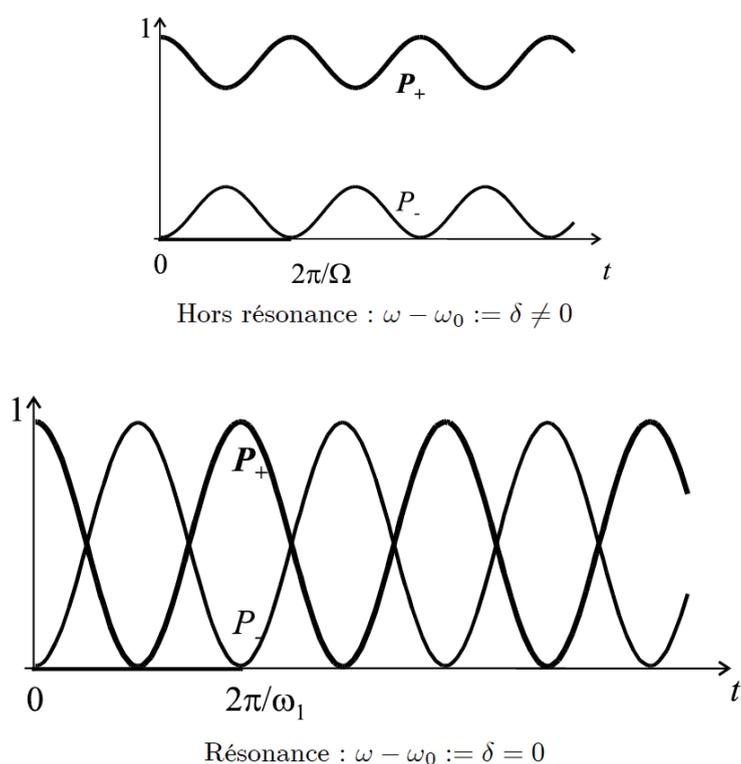


FIGURE III.1 – Haut : Oscillation des probabilités en fonctions du temps hors résonance. Bas : Oscillation des probabilité en fonction du temps à la résonance.

2. *hors de la résonance* ($\delta\omega \neq 0$), la probabilité que le système soit dans l'état $|-\rangle$ diminue rapidement en s'éloignant de la résonance, et la fréquence d'oscillation augmente.

Rabi est un physicien américain qui a obtenu le Prix Nobel en 1944 pour *pour sa méthode de résonance servant à enregistrer les propriétés magnétiques du noyau atomique*. Pendant la seconde guerre mondiale il a participé au projet radar, mais fut obligé de participer à contre coeur au projet Manhanttan pour soutenir moralement Oppenheimer dont il était un ancien étudiant.

III.3 Les expériences de Rabi sur jet atomique

La vérification expérimentale de ce phénomène fut effectuée juste avant la seconde guerre mondiale par Rabi lui-même. Dans ces expériences sur jet atomique, chaque atome traverse successivement l'appareil où il subit l'interaction avec les champs magnétiques, puis il est détecté seul, indépendamment des autres. On réalise l'expérience sur un très grand nombre d'atomes isolés successifs.

La vapeur atomique issue du four est collimatée par deux fentes successives. Les trajectoires des atomes du jet sont déviés en sens opposés par deux aimants de type Stern et Gerlach. Ces aimants sont séparés par une région où règne un champ magnétique uniforme et constant \vec{B}_0 superposé à un champ tournant \vec{B}_1 qui lui est orthogonal, dont la fréquence angulaire est ω .

Le premier aimant est réglé de telle sorte que seuls les atomes dans l'état $|+\rangle$ sortent du premier appareil de Stern et Gerlach. Le second aimant est réglé avec une polarité opposée de manière à focaliser ces atomes dans l'état $|+\rangle$ sur le détecteur D. Ces atomes restent un intervalle de temps $\tau = \pi/\omega_1$ dans la zone intermédiaire où règnent les champs statique et tournant.

Loin de la résonance, la proportion \mathcal{P}_+ d'atomes qui restent dans l'état $|+\rangle$ est élevée. Le détecteur D récolte alors un certain nombre de particules.

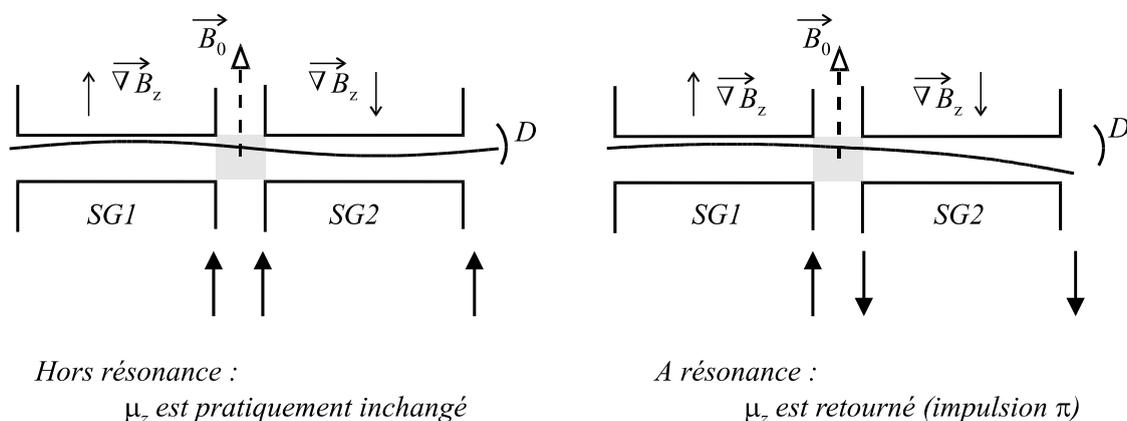


FIGURE III.2 –

Lorsque les conditions de résonance sont satisfaites ($\omega = \omega_0$), le moment magnétique de l'atome reçoit une impulsion π dans la zone intermédiaire. Il sort du premier aimant de Stern et Gerlach dans l'état $|+\rangle$ et se trouve alors dans l'état $|-\rangle$ à l'entrée du second aimant. La trajectoire est déviée comme nous l'indiquons sur la figure III.2 et le détecteur ne détecte plus rien. Ainsi, lorsque la pulsation ω du champ de radiofréquence varie, on constate une brusque chute d'intensité sur le détecteur D pour $\omega = \omega_0$; ce qui permet de mesurer ω_0 et, connaissant B_0 , d'en déduire γ .

Chapitre IV

Interaction dipolaire électrique

Dans ce chapitre nous considérons maintenant l'interaction entre le champ électrique classique d'une onde électromagnétique et un atome, ou une molécule, décrit quantiquement. Nous allons simplifier le plus possible le problème en ne considérant qu'un atome isolé avec seulement deux niveaux d'énergie, en interaction avec un champ électrique polarisé rectilignement.

Nous faisons donc l'hypothèse que l'atome ne possède que deux niveaux d'énergie non dégénérés E_1 et E_2 : $E_2 = E_1 + \hbar\omega_0$. Ces deux niveaux d'énergie sont décrits par les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ et l'hamiltonien de l'atome H_0 en l'absence de l'onde s'écrit

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

dans la base $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$.

IV.1 Hamiltonien de l'interaction dipolaire électrique

Le champ électrique de l'onde électromagnétique qui irradie l'atome peut être décrit localement en un point repéré par le rayon vecteur \vec{r} par l'expression

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

où ω est la pulsation de l'onde, \vec{k} son vecteur d'onde, et $\vec{E}_0(\vec{r})$ son amplitude qui varie lentement en fonction de \vec{r} . Les dimensions de l'atome sont inférieures au nanomètre, alors que la longueur d'onde du champ électrique est de l'ordre du micromètre. Nous pouvons donc négliger les variations spatiales du champ électrique, dues au terme de propagation $\vec{k} \cdot \vec{r}$ et à l'hétérogénéité $\vec{E}_0(\vec{r})$ du champ, pour ne conserver que les variations temporelles

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$$

Lorsque'un champ électrique uniforme $\vec{E}(t)$ interagit avec un atome, système de charges électriques globalement neutre, le terme prépondérant dans le calcul de leur hamiltonien d'interaction H_I est le terme dipolaire électrique

$$H_I = -\vec{D} \cdot \vec{E} \quad \text{avec} \quad \vec{D} = \sum_n q_n \vec{R}_n \quad (\text{IV.1})$$

où \vec{D} est l'opérateur moment dipolaire électrique, obtenu en faisant la somme sur toutes les charges électriques q_n du système, décrites par leurs opérateurs position \vec{R}_n . Nous introduisons maintenant la polarisation rectiligne de l'onde en la considérant parallèle à l'axe Oz et nous obtenons

$$H_I = -D_z E_0 \cos \omega t \quad \text{avec} \quad D_z = \sum_n q_n Z_n$$

où les opérateurs Z_n sont les opérateurs positions suivant l'axe Oz pour toutes les charges de l'atome.

Dans la grande majorité des transitions, les deux états E_1 et E_2 du système ne diffèrent que par l'état d'un seul électron ; nous pouvons donc considérer que ce seul électron, et simplifier l'écriture de l'opérateur dipolaire : $D_z = q_e Z$.

On démontre en physique quantique que les états d'énergie propres d'un système sont aussi des états de parité définie, c'est-à-dire que les fonctions d'onde correspondantes, $\psi(x, y, z)$, sont soit paires soit impaires dans une symétrie par rapport au centre du système. L'opérateur $D_z = qZ$ est un opérateur impair, puisque, appliqué à une fonction d'onde $\psi(x, y, z)$, il la transforme en une fonction $\varphi(x, y, z)$ de parité opposée

$$\begin{cases} \text{si } \psi(z) \text{ est paire : } \psi(-z) = \psi(z) ; \text{ alors } \varphi(z) = D_z \psi(z) \text{ est impaire} \\ \text{si } \psi(z) \text{ est impaire : } \psi(-z) = -\psi(z) ; \text{ alors } \varphi(z) = D_z \psi(z) \text{ est paire} \end{cases}$$

Dans les deux cas, le produit scalaire des deux fonctions $\psi(x, y, z)$ et $\varphi(x, y, z)$ est nul

$$\langle \psi(x, y, z) | \varphi(x, y, z) \rangle = \iiint \psi^*(x, y, z) \varphi(x, y, z) dx dy dz = 0$$

puisque l'intégrale d'une fonction impaire est nulle.

Exprimé dans la base des états $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$, l'opérateur D_z a donc ses deux éléments de matrice diagonaux nuls

$$\langle \psi_1 | D_z | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | D_z | \psi_2 \rangle = 0$$

et nous n'aurons à considérer que les deux éléments de matrice non diagonaux

$$d_{12} = \langle \psi_1 | D_z | \psi_2 \rangle \quad \text{et} \quad d_{21} = \langle \psi_2 | D_z | \psi_1 \rangle = d_{12}^*$$

Par un choix convenable de la phase des fonctions d'onde, il est possible de rendre réels et égaux ces deux éléments imaginaires conjugués : $d_{12} = d_{21} = d_{12}^*$.

Le hamiltonien d'interaction $H_I = -D_z E_0 \cos \omega t$ comporte alors deux éléments de matrice diagonaux nuls et deux éléments de matrice non diagonaux égaux à

$$\langle \psi_1 | H_I | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_I | \psi_1 \rangle = -E_0 d_{12} \cos \omega t = -\hbar \omega_1 \cos \omega t$$

avec $\omega_1 = E_0 d_{12} / \hbar$.

IV.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

Le vecteur d'état de l'atome le plus général est de la forme

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |\psi_1\rangle + b(t) |\psi_2\rangle, \quad \text{avec } aa^* + bb^* = 1 \quad \text{normalisation} \quad (\text{IV.2})$$

En présence de l'onde électromagnétique, le hamiltonien total du système est $H_0 + H_I$ et l'équation de Schrödinger s'écrit

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 + H_I) |\psi(t)\rangle \quad (\text{IV.3})$$

En remplaçant dans l'équation IV.3 $|\psi(t)\rangle$ par son expression IV.2, nous obtenons

$$i\hbar \frac{da}{dt} |\psi_1\rangle + i\hbar \frac{db}{dt} |\psi_2\rangle = aE_1 |\psi_1\rangle + bE_2 |\psi_2\rangle + aH_I |\psi_1\rangle + bH_I |\psi_2\rangle$$

En projetant cette équation sur les vecteurs de la base $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$, nous obtenons le système d'équations différentielles d'ordre 1 couplées dont sont solutions $a(t)$ et $b(t)$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da}{dt} &= a(t)E_1 - b(t)\hbar\omega_1 \cos \omega t \\ i\hbar \frac{db}{dt} &= b(t)E_2 - a(t)\hbar\omega_1 \cos \omega t \end{aligned}$$

En remplaçant $\cos \omega t$ par des exponentielles en $i\omega t$ nous obtenons

$$\frac{da}{dt} = -i \frac{E_1}{\hbar} a(t) + i \frac{\omega_1}{2} b(t) e^{i\omega t} (1 + e^{-2i\omega t}) \quad (\text{IV.4})$$

$$\frac{db}{dt} = -i \left(\frac{E_2}{\hbar} + \omega_0 \right) b(t) + i \frac{\omega_1}{2} a(t) e^{-i\omega t} (1 + e^{+2i\omega t}) \quad (\text{IV.5})$$

Comme aux chapitres II et III, nous allons étudier un phénomène de résonance autour de la pulsation ω_0 . Nous allons donc pouvoir négliger les exponentielles en $2i\omega t$ qui donnent des contributions très petites dans les équations IV.4 et IV.5. Cette approximation s'appelle *l'approximation séculaire* et est l'équivalent du passage d'un champ oscillant à un champ tournant que nous avons fait en RMN.

Pour que les coefficients des deux équations IV.4 et IV.5 ne dépendent plus du temps, nous introduisons les variables

$$\alpha(t) = a(t) e^{iE_1 t / \hbar} \quad \text{et} \quad \beta(t) = b(t) e^{iE_1 t / \hbar} e^{i\omega t}$$

Nous calculons alors facilement les dérivées

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{da}{dt} e^{i\frac{E_1}{\hbar}t} + i\frac{E_1}{\hbar}\alpha(t) \quad \text{et} \quad \frac{d\beta}{dt} = \frac{db}{dt} e^{i(\frac{E_1}{\hbar} + \omega)t} + i\left(\frac{E_1}{\hbar} + \omega\right)\beta(t)$$

pour obtenir un système de deux équations linéaires couplées à coefficients constants

$$\frac{d\alpha}{dt} = i\frac{\omega_1}{2}\beta \tag{IV.6}$$

$$\frac{d\beta}{dt} = i\frac{\omega_1}{2}\alpha + i\delta\omega\beta \tag{IV.7}$$

où nous avons introduits l'écart à la résonance $\delta\omega = \omega - \omega_0$.

■ Ce changement de variable (a, b) en (α, β) est l'analogie du passage en représentation tournante que nous avons déjà effectué aux chapitres II et III.

IV.3 Oscillation de Rabi

Nous procédons classiquement pour résoudre ce système IV.7 en dérivant une seconde fois l'une des deux équations et en éliminant l'une des deux variables. Nous dérivons cette fois $\frac{d\beta}{dt}$ et nous éliminons α

$$\frac{d^2\beta}{dt^2} = i\frac{\omega_1}{2}\frac{d\alpha}{dt} + i\delta\omega\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\omega_1^2}{4}\beta + i\delta\omega\frac{d\beta}{dt}$$

qui s'écrit encore

$$\frac{d^2\beta}{dt^2} - i\delta\omega\frac{d\beta}{dt} + \frac{\omega_1^2}{4}\beta = 0$$

Pour trouver les solutions de cette équation différentielle d'ordre deux, nous résolvons le polynôme caractéristique

$$r^2 - i\delta\omega r + \frac{\omega_1^2}{4} = 0$$

dont les solutions sont

$$r = i\frac{\delta\omega}{2} \pm i\sqrt{\delta\omega^2 + \omega_1^2}$$

La solution générale est

$$\beta(t) = e^{i\frac{\delta\omega}{2}t} \left(Ae^{i\frac{\Omega}{2}t} + Be^{-i\frac{\Omega}{2}t} \right)$$

et sa dérivée s'exprime

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{i\delta\omega}{2}\beta(t) + i\frac{\Omega}{2} \left(Ae^{i\frac{\Omega}{2}t} - Be^{-i\frac{\Omega}{2}t} \right) \tag{IV.8}$$

Les constantes d'intégration A et B sont déterminées par les conditions initiales. Nous supposons que le système est initialement dans l'état fondamental E_1 et nous lui appliquons

brusquement l'onde $\vec{E}_0 \cos \omega t$. A l'instant $t = 0$, nous avons donc $\beta(0) = 0$ soit $A = -B$, et $\alpha(0) = 1$. En introduisant l'expression IV.8 dans l'équation IV.7

$$\alpha(0) = 1 = -\frac{2\delta\omega}{\omega_1}\beta(0) + \frac{2}{i\omega_1} \frac{d\beta}{dt}(0) = \frac{\Omega}{\omega_1}(A - B)$$

nous obtenons

$$A = -B = \frac{\omega_1}{2\Omega} \quad \text{et} \quad \beta(t) = i \frac{\omega_1}{\Omega} e^{i\frac{\delta\omega}{2}t} \sin \frac{\Omega t}{2}$$

La probabilité pour qu'un atome, initialement dans l'état E_1 , soit passé à l'état E_2 au temps t , vaut alors

$$\mathcal{P}_{1 \rightarrow 2}(t) = \beta^* \beta(t) = \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2 \frac{\Omega}{2} t = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta\omega^2} \times \frac{1 - \cos \Omega t}{2}$$

Nous retrouvons ici l'oscillation de Rabi vue au chapitre III. A la résonance ($\omega = \omega_0$), la probabilité $\mathcal{P}_{1 \rightarrow 2}(t)$ oscille entre 0 et 1 à la fréquence de Rabi $\omega_1/2\pi$. A l'écart de la résonance, l'oscillation est plus rapide, mais l'amplitude plus faible (Fig. IV.1).

Ajoutons quelques remarques à la description générale de l'oscillation de Rabi présentée au chapitre précédent.

1. L'évolution de l'atome ou des atomes est cohérente. La relation de phase entre les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ d'un atome ou de plusieurs atomes est conservée pendant tout le processus d'irradiation, en l'absence de tout autre processus.
2. L'évolution est déterministe. A la résonance, nous sommes capables de prédire quand un atome est dans un état $|\psi_1\rangle$ ou $|\psi_2\rangle$ pur !
3. Au cours de l'oscillation de Rabi, nous pouvons distinguer deux étapes distinctes. La première, où l'atome passe de l'état d'énergie E_1 à l'état E_2 , correspond l'absorption de l'énergie d'un photon de l'onde. La seconde, où l'atome passe de l'état E_2 à l'état E_1 , correspond à l'émission d'un photon ; *c'est l'émission stimulée par l'action de l'onde*. Absorption et émission stimulée sont donc les deux faces symétriques d'un même processus physique, l'oscillation de Rabi. Nous reverrons cet aspect lorsque nous introduirons les coefficients d'Einstein.
4. On peut calculer la probabilité de transition par seconde

$$-\frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\alpha^* \alpha} \frac{d}{dt}(\alpha^* \alpha)$$

où n_1 est le nombre d'atomes dans l'état d'énergie E_1 par unité de volume. On obtient alors une expression en $\tan \omega_1 t/2$ variant entre zéro et l'infini ; les descriptions statistiques ne peuvent donc pas prendre en compte la nature cohérente et déterministe de l'interaction entre l'atome et l'onde. Nous donnerons un sens à la probabilité de transition en regardant un grand nombre d'atomes font les évolutions sont rendues incohérentes par des processus aléatoires.

IV.4 Règles de sélection

Une transition radiative, c'est-à-dire, l'émission ou l'absorption d'un photon dans le cadre d'une oscillation de Rabi, n'est possible qu'entre deux niveaux d'énergie $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ pour lesquels l'élément de matrice $\langle\psi_1|H_I|\psi_2\rangle$ est non nul, soit encore $\langle\psi_1|\vec{D}|\psi_2\rangle$ non nul. Nous allons voir que cette condition impose des relations entre les nombres quantiques caractérisant les deux niveaux d'énergie de la transition, que l'on nomme *règles de sélection*.

Nous avons déjà introduit à la section IV.1 la première des règles de sélection : une transition ne peut exister qu'entre deux niveaux de parité opposée.

Le moment cinétique total \vec{J} d'un atome isolé est conservé. Il commute donc avec le hamiltonien H_0 de l'atome isolé. Ainsi, à tout état propre de H_0 , on peut associer des nombres quantiques j et m_j . Nous allons dans toute la suite considérer les deux états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ comme caractérisés par les nombres quantiques du moment cinétique total de l'atome \vec{J}

$$|\psi_1\rangle = |j_1 m_1\rangle \quad |\psi_2\rangle = |j_2 m_2\rangle$$

Sauf cas particulier $j_1 = 0$ et $j_2 = 0$, les niveaux d'énergie sont dégénérés et il faudra étudier l'action du champ incident et de l'opérateur dipolaire \vec{D} sur plusieurs états quantiques.

IV.4.1 Théorème de Wigner-Eckart

Nous introduisons ici une version plus approfondie du théorème de Wigner-Eckart que celle présentée dans le cours de Physique quantique appliquée. Nous utilisons toujours le fait que l'opérateur dipolaire \vec{D} est un opérateur vectoriel. Nous définissons les trois composantes standards d'un opérateur vectoriel à partir de ses trois composantes cartésiennes D_x , D_y et D_z :

$$D_{-1} = \frac{D_x - iD_y}{\sqrt{2}} \quad D_0 = D_z \quad D_{+1} = -\frac{D_x + iD_y}{\sqrt{2}}$$

On peut alors montrer que les éléments de matrice des opérateurs D_q s'écrivent sous la forme

$$\langle j_2 m_2 | D_q | j_1 m_1 \rangle = C_{m_1 q; j_2 m_2}^{j_1 1} \frac{1}{\sqrt{2j_2 + 1}} \langle j_2 || D || j_1 \rangle \quad (\text{IV.9})$$

où $C_{m_1 q; j_2 m_2}^{j_1 1}$ est le coefficient de Clebsch-Gordan de changement de base entre la base standard et la base produit d'un moment cinétique composition de deux moments cinétiques individuels, encore noté $\langle j_1 1 m_1 q | j_2 m_2 \rangle$, et où $\langle j_2 || D || j_1 \rangle$, appelé *élément de matrice réduit*, est le coefficient qui caractérise la valeur du dipôle électrique entre les niveaux $|j_1 m_1\rangle$ et $|j_2 m_2\rangle$ et qui ne dépend ni de m_1 ni de m_2 .

La règle de sélection découle alors des règles sur les coefficients Clebsch-Gordan et la composition des moments cinétiques. Ceux-ci sont nuls si nous n'avons pas l'égalité $m_2 = m_1 + q$ et si nous n'avons pas l'inégalité $|j_1 - 1| \geq j_2 \geq j_1 + 1$. Nous en déduisons les règles de sélection

$$\begin{aligned}\Delta m_j &= 0, \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \quad \text{et} \quad j_1 = j_2 \neq 0\end{aligned}$$

Nous y ajoutons une règle de sélection supplémentaire sur le spin total de l'atome. Dans la description que nous avons donné de l'interaction dipolaire électrique, le spin n'intervient pas. Les opérateurs \vec{D} et \vec{S} commutent et il ne peut donc avoir aucun élément de matrice de \vec{D} ou H_I entre des états de spin différents. Ainsi, nous avons la règle de sélection

$$\Delta S = 0 \quad \text{et} \quad \Delta m_S = 0$$

Enfin, pour les atomes à un électron, nous savons que le moment cinétique de spin total \vec{S} de l'atome et le moment cinétique orbital total \vec{L} de l'atome sont ceux de l'électron sur la couche externe. La règle de sélection $\Delta m_S = 0$ implique donc $\Delta L = \Delta J$. Comme les harmoniques sphériques et donc les fonctions d'onde ont la parité de L , on en déduit que la transition

$$\Delta L = \Delta J = 0$$

est interdite pour les atomes avec un électron externe.

IV.4.2 Onde polarisée rectilignement et circulairement

Le théorème de Wigner-Eckart IV.9 montre que chacun des opérateurs D_q relie le niveau m_1 au niveau $m_2 = m_1 + q$. Nous avons étudié à la section IV.2 l'interaction d'une onde polarisée linéairement parallèlement à Oz . Elle conduit à un hamiltonien d'interaction

$$H_I = -E_0 \cos \omega t D_0$$

qui ne peut relier chaque état quantique $|j_1 m_1\rangle$ qu'à des états quantiques de même nombre magnétique $m_2 = m_1$.

Nous supposons maintenant que l'onde est polarisée circulairement, dans le sens direct autour de l'axe de quantification Oz , qui sera aussi l'axe de propagation de l'onde :

$$E_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos \omega t \quad E_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \sin \omega t$$

où le facteur $\sqrt{2}$ a été introduit pour que l'onde polarisée circulairement ait la même énergie que l'onde polarisée rectilignement. Nous noterons cette polarisation σ_+ .

Le hamiltonien H_{I+} d'interaction entre l'atome et l'onde de polarisation $\sigma+$ s'écrit alors

$$\begin{aligned} H_{I+} &= -E_x D_x - E_y D_y = -\frac{E_0}{\sqrt{2}} \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} D_x - \frac{E_0}{\sqrt{2}} \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} D_y \\ &= -\frac{E_0}{2\sqrt{2}} e^{+i\omega t} (D_x - iD_y) - \frac{E_0}{2\sqrt{2}} e^{-i\omega t} (D_x + iD_y) \end{aligned}$$

$$\boxed{H_{I+} = \frac{E_0}{2} (e^{-i\omega t} D_{+1} - e^{+i\omega t} D_{-1})}$$

Le problème est plus complexe que dans le cas de la polarisation rectiligne parce que le hamiltonien contient encore deux composantes standards de \vec{D} . Même si nous isolons un seul état quantique $|j_1 m_1\rangle$ du niveau d'énergie inférieure, nous devons maintenant introduire deux états atomiques du niveau d'énergie supérieure global :

$$|\psi_{2+}\rangle = |j_2, m_1 + 1\rangle \quad \text{et} \quad |\psi_{2-}\rangle = |j_2, m_1 - 1\rangle$$

pour décrire l'état atomique

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |j_1 m_1\rangle + b_+(t) |j_2, m_1 + 1\rangle + b_-(t) |j_2, m_1 - 1\rangle$$

A partir de l'équation de Schrödinger IV.3, nous obtenons les trois équations suivantes pour les dérivées de da/dt , db_+/dt et db_-/dt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da}{dt} &= a(t) E_1 - b_+(t) \frac{E_0}{2} e^{+i\omega t} \langle j_1 m_1 | D_{-1} | j_2, m_1 + 1 \rangle \\ &\quad + b_-(t) \frac{E_0}{2} e^{-i\omega t} \langle j_1 m_1 | D_{+1} | j_2, m_1 - 1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

$$i\hbar \frac{db_+}{dt} = b_+(t) E_2 + a(t) \frac{E_0}{2} e^{-i\omega t} \langle j_2, m_1 + 1 | D_{+1} | j_1, m_1 \rangle \quad (\text{IV.11})$$

$$i\hbar \frac{db_-}{dt} = b_-(t) E_2 - a(t) \frac{E_0}{2} e^{+i\omega t} \langle j_2, m_1 - 1 | D_{-1} | j_1, m_1 \rangle \quad (\text{IV.12})$$

Nous avons vu à la section IV.2 que dans l'équation différentielle IV.4 dont est solution $a(t)$, seuls les termes en $e^{+i\omega t}$ avaient une contribution importante. De même dans l'équation IV.10, l'élément de matrice en facteur de $b_-(t)$ donne une contribution négligeable dans le cadre de l'approximation séculaire. Dans les deux équations dont sont solutions $b_-(t)$ et $b_+(t)$ (IV.11 et IV.12), comme dans l'équation IV.5, seuls les termes en $e^{-i\omega t}$ jouent un rôle important. Donc, nous pouvons négliger l'évolution db_-/dt , et l'état quantique $|\psi_{2-}\rangle = |j_2, m_1 - 1\rangle$ n'est pas couplé à l'état $|j_1 m_1\rangle$ par le hamiltonien d'interaction H_{I+} .

La polarisation circulaire directe de la lumière, σ_+ , ne sélectionne donc que l'état quantique $|j_2, m_1 + 1\rangle$. L'élément de matrice associé du moment dipolaire s'écrit

$$d_{12} = \langle j_2, m_1 + 1 | D_{+1} | j_1 m_1 \rangle = - \langle j_1 m_1 | D_{-1} | j_2, m_1 + 1 \rangle$$

$$d_{12} = C_{m_1 1; j_2 m_1 + 1}^{j_1 1} \frac{1}{\sqrt{2j_2 + 1}} \langle j_2 || D || j_1 \rangle$$

Exactement de la même manière, nous pouvons montrer que la polarisation circulaire indirecte σ_- ne sélectionne que l'état quantique $|j_2, m_1 - 1\rangle$.

L'interaction dipolaire électrique est l'interaction prépondérante. Il est tout à fait possible de violer les règles de sélection présentées ci-dessus. Notamment, l'interaction quadripolaire électrique peut faire sauter deux échelons du nombre quantique m_j : $\Delta m_j = \pm 2$. Le couplage spin-orbite, ou l'interaction hyperfine, couplent les variables de position et les variables de spin. Il est donc possible de changer d'état de \vec{S} (appelée multiplicité). Mais ces interactions sont plus faibles que les transitions dipolaires électriques et donnent lieu à des probabilités de transition plus faibles et des raies moins intenses ou lumineuses.

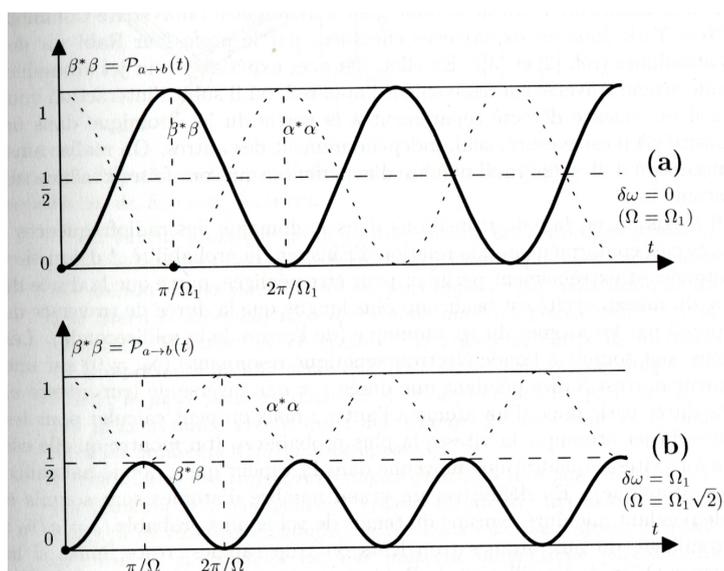


FIGURE IV.1 – Oscillation de Rabi d'un atome initialement dans l'état E_1 . En trait plein, évolution temporelle de la probabilité $\beta^*\beta$ et en trait pointillé de la probabilité $\alpha^*\alpha$. En haut, cas à la résonance exacte, en bas écart à la résonance $\delta\omega = \omega_1$

Chapitre V

Equations différentielles de Bloch

Si les atomes étaient à l'abri de toute perturbation autre que la lumière, nous pourrions calculer les mêmes fonctions $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ pour chacun des atomes et le problème serait résolu. Mais dans la pratique des perturbations extérieures déphasent les fonctions $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ des différents atomes, de sorte à rendre nulles leurs moyennes sur un grand nombre d'atomes. Il faut donc introduire de nouvelles variables pour rendre compte de cette évolution collective.

V.1 Variables collectives

Comme au chapitre précédent nous considérons un atome n'ayant que deux états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ d'énergie E_1 et E_2 . L'état global est décrit par l'équation IV.2

$$|\psi(t)\rangle = a(t)|\psi_1\rangle + b(t)|\psi_2\rangle = \alpha(t)|\psi_\alpha\rangle + \beta(t)|\psi_\beta\rangle$$

où les deux vecteurs

$$|\psi_\alpha\rangle = e^{-iE_1 t/\hbar} |\psi_1\rangle \quad \text{et} \quad |\psi_\beta\rangle = e^{-iE_1 t/\hbar} e^{-i\omega t} |\psi_2\rangle$$

constituent également une base de l'espace des états, celle du repère tournant.

Nous remarquons alors que la valeur moyenne $\langle G \rangle$ d'une grandeur quelconque, s'écrit

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \langle \psi(t) | G | \psi(t) \rangle = (\alpha^* \langle \psi_\alpha | + \beta^* \langle \psi_\beta |) | G | (\alpha | \psi_\alpha \rangle + \beta | \psi_\beta \rangle) \\ &= \alpha^* \alpha \langle \psi_\alpha | G | \psi_\alpha \rangle + \beta^* \beta \langle \psi_\beta | G | \psi_\beta \rangle + \alpha^* \beta \langle \psi_\alpha | G | \psi_\beta \rangle + \beta^* \alpha \langle \psi_\beta | G | \psi_\alpha \rangle \end{aligned}$$

où interviennent les quatre produits $\alpha^* \alpha$, $\beta^* \beta$, $\alpha^* \beta$ et $\beta^* \alpha$. Mais dans la pratique, comme nous avons imposé la conditions de normalisation $\alpha^* \alpha + \beta^* \beta = 1$, nous n'avons que trois *variables réelles indépendantes*. Nous pourrions donc décrire toutes les moyennes de grandeur

physique avec les trois variables

$$\begin{aligned} u &= \alpha^* \beta + \beta^* \alpha \\ v &= i(\alpha^* \beta - \beta^* \alpha) \\ m &= \alpha^* \alpha - \beta^* \beta \end{aligned}$$

La signification physique de m est évidente, c'est la différence des deux probabilités d'être dans les états E_1 et E_2 . Pour comprendre la signification des termes croisés, nous pouvons calculer la valeur moyenne de $\langle D_z \rangle$

$$\begin{aligned} \langle D_z \rangle &= \alpha^* \beta \langle \psi_\alpha | D_z | \psi_\beta \rangle + \beta^* \alpha \langle \psi_\beta | D_z | \psi_\alpha \rangle \\ &= \alpha^* \beta e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} \langle \psi_1 | D_z | \psi_2 \rangle e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} e^{-i \omega t} + \beta^* \alpha e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} e^{i \omega t} \langle \psi_2 | D_z | \psi_1 \rangle e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} \\ &= \alpha^* \beta d_{12} e^{-i \omega t} + \beta^* \alpha e^{i \omega t} d_{12} \\ &= d_{12} [u \cos \omega t - v \sin \omega t] \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

Les variables u et v permettent donc de calculer le moment dipolaire électrique de l'atome et représentent les parties en phase et en quadrature avec le champ électrique de l'onde.

Les variables collectives permettent également d'obtenir la valeur macroscopique d'un grandeur physique en faisant la somme des variables individuelles de chaque atome. Par exemple la grandeur volumique G_{vol}

$$G_{\text{vol}} = \sum_i \langle G_i \rangle = \sum_i (\alpha_i^* \alpha_i G_{\alpha\alpha} + \beta_i^* \beta_i G_{\beta\beta} + \alpha_i^* \beta_i G_{\alpha\beta} + \beta_i^* \alpha_i G_{\beta\alpha})$$

où l'indice i varie de 1 au nombre n d'atomes par unité de volume. Les grandeurs $G_{\alpha\beta}$, $G_{\alpha\beta}$, $G_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$ sont les éléments de matrice de l'opérateur G dans la base $\{|\psi_\alpha\rangle, |\psi_\beta\rangle\}$. Il est également utile de définir la valeur atomique moyenne dans le volume unité

$$\overline{\langle G \rangle} = \frac{1}{n} G_{\text{vol}} = \frac{1}{n} \sum_i \langle G_i \rangle$$

ce qui conduit à définir cette valeur atomique moyenne sur les variables conjuguées

$$\begin{aligned} \overline{\alpha^* \alpha} &= \frac{1}{n} \sum_i (\alpha_i^* \alpha_i); & \overline{\beta^* \beta} &= \frac{1}{n} \sum_i \beta_i^* \beta_i \\ \overline{\alpha^* \beta} &= \frac{1}{n} \sum_i \alpha_i^* \beta_i; & \overline{\beta^* \alpha} &= \frac{1}{n} \sum_i \beta_i^* \alpha_i \end{aligned}$$

et sur les variables u , v et m

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \frac{1}{n} \sum_i u_i = \overline{\alpha^* \beta} + \overline{\beta^* \alpha} \\ \bar{v} &= \frac{1}{n} \sum_i v_i = i(\overline{\alpha^* \beta} - \overline{\beta^* \alpha}) \\ \bar{m} &= \frac{1}{n} \sum_i m_i = \overline{\alpha^* \alpha} - \overline{\beta^* \beta} \end{aligned}$$

La signification physique de la variable \bar{m} est alors évidente : c'est la différence de population atomique entre les niveaux E_1 et E_2

$$n\bar{m} = n\overline{\alpha^*\alpha} - n\overline{\beta^*\beta} = n_1 - n_2 \quad n_1 + n_2 = n$$

où n_1 et n_2 sont les nombres d'atomes par unité de volume dans l'état E_1 et l'état E_2 .

V.2 Equations différentielles des variables collectives

Nous pouvons aisément retrouver les équations différentielles satisfaites par les variables u , v et w . Par exemple

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d\alpha^*}{dt}\alpha + \alpha^*\frac{d\alpha}{dt} - \frac{d\beta^*}{dt}\beta - \beta^*\frac{d\beta}{dt}$$

et nous utilisons les équations différentielles IV.6 et IV.7 dont sont solutions α et β , et les équations imaginaires conjuguées satisfaites par α^* et β^* . En regroupant les produits $\alpha\alpha^*$, $\beta\beta^*$, $\alpha^*\beta$ et $\beta^*\alpha$, nous pouvons faire apparaître les fonctions u , v et m , ce qui donne

$$\frac{du}{dt} = \delta\omega v ; \quad \frac{dv}{dt} = -\delta\omega u - \omega_1 m ; \quad \frac{dm}{dt} = \omega_1 v$$

Ces trois équations différentielles expriment l'action cohérente de l'onde électromagnétique sur l'atome. Il suffit de faire la moyenne pour obtenir les équations similaires satisfaites par les variables collectives \bar{u} , \bar{v} et \bar{m} .

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = \delta\omega \bar{v} ; \quad \frac{d\bar{v}}{dt} = -\delta\omega \bar{u} - \omega_1 \bar{m} ; \quad \frac{d\bar{m}}{dt} = \omega_1 \bar{v}$$

Nous retrouvons les trois mêmes équations que celles obtenues pour le moment magnétique moyen ou l'aimantation globale dans un champ tournant (équations II.3 et II.4).

V.3 Relaxation et équations de Bloch

Deux processus physiques indépendants rendent incohérente l'évolution collective des atomes en interaction avec une onde électromagnétique :

1. L'émission spontanée. Lorsqu'un atome est excité dans l'état d'énergie E_2 , il peut se désexciter spontanément vers le niveau fondamental E_1 en émetant un photon. Ce processus est *absolument inévitable*. Il se décrit dans le cadre de la quantification du champ électromagnétique et provient du couplage entre et l'atome et les modes électromagnétiques de l'espace vides d'énergie.

2. Les collisions, qui peuvent aussi bien exciter que désexciter les niveaux d'énergie atomiques.

L'émission spontanée entraîne une décroissance exponentielle du nombre d'atomes excités

$$\frac{d}{dt}(\overline{\beta^*\beta}) = -A\overline{\beta^*\beta} = -\frac{1}{\tau_b}\overline{\beta^*\beta}$$

où A est le coefficient d'Einstein et $\tau_b = 1/A$ est la durée de vie du niveau excité E_2 . Cette décroissance conduit à l'équation différentielle suivante sur \overline{m}

$$\frac{d\overline{m}}{dt} = \frac{1 - \overline{m}}{\tau_b}$$

On peut également montrer que sous l'influence de la désexcitation spontanée, les variables croisées \overline{u} et \overline{v} tendent vers zéro avec une constante de temps double $2\tau_b$.

L'effet des collisions se modélise de manière identique à celle de la désexcitation spontanée. Elles font tendre les variables \overline{u} et \overline{v} vers zéro et font décroître la valeur de \overline{m} . Par contre, les collisions induisent une constante de temps des variables \overline{u} et \overline{v} plus courte que la constante de temps de la variable \overline{m} . Et \overline{m} ne tend pas nécessairement vers 1, mais vers une valeur m_0 , car les collisions peuvent partiellement exciter l'état E_2 .

Finalement, on représente l'action simultanée des collisions et de l'émission spontanée par les trois équations

$$\frac{d\overline{u}}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\overline{u}; \quad \frac{d\overline{v}}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\overline{v}; \quad \frac{d\overline{m}}{dt} = \frac{m_0 - \overline{m}}{\tau_1}$$

où la probabilité $1/\tau_1$ est la somme de la probabilité $1/\tau_b$ et d'une probabilité de collision, et la probabilité $1/\tau_2$ la somme de la probabilité $1/2\tau_b$ et d'une probabilité de collision. Si les collisions dominent nous aurons $\tau_2 < \tau_1$, au contraire si l'émission spontanée domine, nous aurons $\tau_1 < \tau_2$.

En combinant l'effet cohérent de l'onde et les effets aléatoires des collisions et de l'émission spontanée, nous aboutissons aux équations de Bloch, dites *optiques*, pour les différencier des équations obtenues pour la résonance magnétique. Mais ce sont les mêmes, à part qu'elles ne portent pas ici sur l'aimantation.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\overline{u}}{dt} &= -\frac{1}{\tau_2}\overline{u} + \delta\omega\overline{v} \\ \frac{d\overline{v}}{dt} &= -\delta\omega\overline{u} - \frac{1}{\tau_2}\overline{v} - \omega_1\overline{m} \\ \frac{d\overline{m}}{dt} &= \omega_1\overline{v} + \frac{m_0 - \overline{m}}{\tau_1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.2})$$

V.4 Solution stationnaire des équations de Bloch

Si les solutions sont stationnaires alors leurs dérivées sont nulles et le système différentiel V.2 se réduit à un système algébrique

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\tau_2}\bar{u} + \delta\omega\bar{v} &= 0 \\ -\delta\omega\bar{u} - \frac{1}{\tau_2}\bar{v} - \omega_1\bar{m} &= 0 \\ \omega_1\bar{v} + \frac{1}{\tau_1}\bar{m} &= \frac{m_0}{\tau_1} \end{aligned}$$

que l'on résoud en exprimant \bar{u} et \bar{m} en fonction de \bar{v}

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \delta\omega\tau_2\bar{v} \\ \bar{m} &= m_0 + \omega_1\tau_1\bar{v} \end{aligned}$$

et en les reportant dans la deuxième équation pour obtenir

$$\bar{v} \left[\frac{1}{\tau_2} + \delta\omega^2\tau_2 + \omega_1^2\tau_1 \right] + \omega_1 m_0 = 0$$

Nous en déduisons l'expression des trois solutions stationnaires

$$\begin{aligned} u_S &= -m_0 \frac{\omega_1 \delta\omega \tau_2^2}{1 + \delta\omega^2 \tau_2^2 + \omega_1^2 \tau_1 \tau_2} = \delta\omega \tau_2 \cdot v_S \\ v_S &= -m_0 \frac{\omega_1 \tau_2}{1 + \delta\omega^2 \tau_2^2 + \omega_1^2 \tau_1 \tau_2} \\ u_S &= m_0 \frac{1 + \delta\omega \tau_2^2}{1 + \delta\omega^2 \tau_2^2 + \omega_1^2 \tau_1 \tau_2} = m_0 \frac{1}{1 + \frac{\omega_1^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \delta\omega^2 \tau_2^2}} \end{aligned}$$

Nous retrouvons les lorentziennes déjà décrites section II.2.3.

V.5 Polarisation atomique. Absorption et dispersion

Nous avons montré section V.1, equation V.1, que la valeur moyenne du moment dipolaire électrique D_z de l'atome

$$\langle D_z \rangle = d_{12}(u \cos \omega t - v \sin \omega t)$$

Rappelons que lorsqu'un atome est dans un état d'énergie bien défini, E_1 ou E_2 , son moment dipolaire électrique est nul. C'est donc l'oscillation de Rabi qui fait évoluer l'état

de l'atome $|\psi(t)\rangle$ entre les états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$, et qui est à l'origine du moment dipolaire électrique de l'atome. Les variables croisées u et v représentent respectivement les parties en phase et en quadrature avec l'onde du moment dipolaire électrique.

En physique expérimentale macroscopique, on définit la polarisation volumique \vec{P} d'un diélectrique

$$P_z = n\langle D_z \rangle = nd_{12}(u_S \cos \omega t - v_S \sin \omega t)$$

où n est le nombre d'atome par unité de volume. On définit de plus la susceptibilité électrique χ comme le coefficient de proportionnalité entre la polarisation volumique et le champ électrique appliqué : $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$. Comme \vec{P} comprend une partie en phase et une partie en quadrature avec l'onde, la susceptibilité est forcément complexe, $\chi = \chi' + i\chi''$, pour obtenir

$$P_z = \chi' \epsilon_0 E_0 \cos \omega t + \chi'' \epsilon_0 E_0 \sin \omega t$$

L'identification entre les deux équations permet d'obtenir l'expression des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique

$$\begin{aligned} \chi' &= n \frac{d_{12}}{\epsilon_0} \cdot \frac{u_S}{E_0} = nm_0 \frac{d_{12}^2 \tau_2}{\epsilon_0 \hbar} \times \frac{-\delta\omega\tau_2}{1 + \delta\omega^2\tau_2^2 + \omega_1^2\tau_1\tau_2} = -\delta\omega\tau_2\chi'' \text{ (dispersion)} \\ \chi'' &= n \frac{d_{12}}{\epsilon_0} \cdot \frac{-v_S}{E_0} = nm_0 \frac{d_{12}^2 \tau_2}{\epsilon_0 \hbar} \times \frac{1}{1 + \delta\omega^2\tau_2^2 + \omega_1^2\tau_1\tau_2} \\ &= \chi_0'' \frac{1}{1 + \delta\omega^2\tau_2^2 + \omega_1^2\tau_1\tau_2} \text{ (absorption)} \end{aligned}$$

où nous avons utilisé l'expression de $\omega_1 = d_{12}E_0/\hbar$.

Nous avons ainsi calculé quantiquement l'indice de réfraction $n_r = \sqrt{1 + \chi'}$ et le coefficient d'absorption $K = (2\pi/\lambda)\chi''$ du gaz atomique étudié, ce qui permet de calculer la trajectoire d'un rayon lumineux à travers le gaz et la puissance lumineuse transmise à travers l'épaisseur x : $P(x) = P(0)e^{-Kx}$.

Les formules montrent que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption dépendent de l'amplitude du champ électrique, donc de l'intensité de la lumière reçue. Cette dépendance, qui apparaît expérimentalement lors de l'utilisation de lasers intenses, n'était pas prévue par la physique classique. Elle n'est sensible que lorsque la valeur de $\omega_1^2\tau_1\tau_2$ devient grande devant 1. Si le champ est tel que $\omega_1^2\tau_1\tau_2 > 1$, on parle de *saturation*. Dans un régime saturé, le milieu devient transparent, l'indice de réfraction décroît, et la largeur de la transition croît avec l'intensité du champ incident. On entre dans le domaine de l'optique *non linéaire*.

Enfin, mentionnons que dans les milieux condensés, comme les liquides ou les solides notre modèle ne peut pas s'appliquer. D'une part le milieu agit sur lui-même et d'autre part les perturbations de l'environnement sont si fortes que le modèle d'atome à deux niveaux n'est plus valable. Le calcul de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption d'un tel milieu est alors beaucoup plus compliqué.

Chapitre VI

Applications de l'interaction onde électromagnétique – atome

Nous allons dans ce chapitre décrire deux applications modernes de la physique de l'interaction entre un atome et une onde électromagnétique que nous venons de présenter. Tout d'abord, nous présentons le mécanisme de refroidissement par mélasse optique, puis le fonctionnement des horloges atomiques.

VI.1 Déplacements lumineux

VI.1.1 Le hamiltonien en représentation tournante

Nous réutilisons ici notre description de l'oscillation de Rabi présentée plus haut. L'atome est dans un état

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |\psi_1\rangle + b(t) |\psi_2\rangle$$

En appliquant l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien total $H_0 + H_I$ nous trouvons les équations

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{dt} &= i\frac{\omega_1}{2}\beta \\ \frac{d\beta}{dt} &= i\frac{\omega_1}{\alpha} + i\delta\omega\beta\end{aligned}$$

où nous avons introduit les variables

$$\alpha(t) = a(t)e^{+i\frac{E_1}{\hbar}t} \quad \text{et} \quad \beta(t) = b(t)e^{+i\frac{E_1}{\hbar}t} e^{iI\omega t}$$

et fait l'approximation séculaire.

Si nous passons totalement en représentation tournante, l'état peut s'écrire

$$|\psi(t)\rangle = \alpha(t) |\psi_\alpha\rangle + \beta(t) |\psi_\beta\rangle$$

où nous avons introduit les deux nouveaux vecteurs de base

$$|\psi_\alpha\rangle = e^{-iE_1 t/\hbar} |\psi_1\rangle \quad \text{et} \quad |\psi_\beta\rangle = e^{-iE_1 t/\hbar} e^{-i\omega t} |\psi_2\rangle$$

Dans cette base, nous considérons $|\psi_\alpha\rangle$ et $|\psi_\beta\rangle$ comme fixes. Nous pouvons écrire une nouvelle équation semblable à l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right]_{\text{RT}} = \frac{d\alpha}{dt} |\psi_\alpha\rangle + \frac{d\beta}{dt} |\psi_\beta\rangle = \frac{1}{i\hbar} H_{\text{RT}} |\psi\rangle$$

Cette expression conduit à identifier les coefficients de la matrice représentant l'opérateur H_{RT}

$$\frac{1}{i\hbar} H_{\text{RT}} = \begin{pmatrix} 0 & i\frac{\omega_1}{2} \\ i\frac{\omega_1}{2} & i\delta\omega \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad H_{\text{RT}} = -\hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{\omega_1}{2} \\ \frac{\omega_1}{2} & \delta\omega \end{pmatrix}$$

Comme d'habitude en physique quantique, nous allons diagonaliser cet hamiltonien pour chercher ses valeurs propres sous la forme $\hbar\lambda$ et ses vecteurs propres de composantes α_p et β_p

$$H_{\text{RT}} |\varphi_{\text{propre}}\rangle = \hbar\lambda |\varphi_{\text{propre}}\rangle, \quad \text{avec} \quad |\varphi_{\text{propre}}\rangle = \alpha_p |\psi_\alpha\rangle + \beta_p |\psi_\beta\rangle$$

soit en projetant l'équation ci-dessus sur les vecteurs de base $|\psi_\alpha\rangle$ et $|\psi_\beta\rangle$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\omega_1}{2}\beta_p &= \lambda\alpha_p \\ -\frac{\omega_1}{2}\alpha_p - \delta\omega\beta_p &= \lambda\beta_p \end{aligned} \right\} \quad \text{soit} \quad \frac{\alpha_p}{\beta_p} = -\frac{\omega_1/2}{\lambda} = -\frac{\lambda + \delta\omega}{\omega_1/2}$$

dont nous tirons l'équation aux valeurs propres

$$\lambda^2 + \lambda\delta\omega - \frac{\omega_1^2}{4} = 0$$

dont les solutions sont

$$\lambda_\pm = -\frac{\delta\omega}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta\omega^2 + \omega_1^2} = -\frac{\delta\omega}{2} \pm \frac{\Omega}{2}$$

Ils nous restent à déterminer les vecteurs propres en calculant leurs composantes α_p et β_p . Compte tenu de la condition de normalisation $\alpha_p^2 + \beta_p^2 = 1$, nous pouvons définir un angle θ tel que $\alpha_p = \cos \theta$ et $\beta_p = -\sin \theta$. Nous en déduisons

$$\begin{aligned} \tan \theta &= -\frac{\beta_p}{\alpha_p} = \frac{\lambda}{\omega_1/2} = \frac{\omega_1/2}{\lambda + \delta\omega} \\ \cot \tan 2\theta &= \frac{1 - \tan^2 \theta}{2 \tan \theta} = \frac{\delta\omega}{\omega_1} \end{aligned}$$

Pour chaque valeur de $\delta\omega$, nous obtenons deux valeurs de l'angle 2θ différentes de π , c'est-à-dire deux valeurs pour l'angle lui-même, différant de $\pi/2$, et dont les sinus et cosinus sont croisés ; c'est-à-dire que nous choisissons un angle θ , compris entre 0 et $\pi/2$, qui correspond à λ_+ ($\sin\theta$ et $\cos\theta$ positifs), et l'angle $(\theta - \pi/2)$ correspond à λ_- . Nous en déduisons les deux fonctions propres orthogonales :

$$\begin{aligned} |\varphi_+\rangle &= \cos\theta |\varphi_\alpha\rangle - \sin\theta |\varphi_\beta\rangle \\ |\varphi_-\rangle &= \sin\theta |\varphi_\alpha\rangle + \cos\theta |\varphi_\beta\rangle \end{aligned}$$

VI.2 Cas non résonant des déplacements lumineux et applications au refroidissement Sysiphe

Nous nous plaçons maintenant dans les cas très largement non résonnants. Si nous souhaitons que les probabilités de transitions soient nulles, il faut que l'écart à la résonance soit beaucoup plus grand que ω_1

$$|\delta\omega| \gg \omega_1 \gg \frac{1}{\tau_1}, \frac{1}{\tau_2}$$

Dans ces conditions, nous pouvons faire un calcul approché de la racine carrée

$$\sqrt{\delta\omega^2 + \omega_1^2} = |\delta\omega| \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{\delta\omega^2}} \approx |\delta\omega| \left(1 + \frac{\omega_1^2}{2\delta\omega^2} \right) = |\delta\omega| + \frac{\omega_1^2}{2|\delta\omega|}$$

nous en déduisons les solutions approchées suivant le signe de $\delta\omega$

$$\begin{aligned} \text{pour } \delta\omega \gg \omega_1 & \quad \begin{cases} \lambda_+ \approx \epsilon_1 = \frac{\omega_1^2}{4\delta\omega} \\ \lambda_- \approx -(\delta\omega + \epsilon_1) \end{cases} \\ \text{pour } \delta\omega \ll -\omega_1 & \quad \begin{cases} \lambda_+ \approx -(\delta\omega + \epsilon_1) \\ \lambda_- \approx \epsilon_1 \end{cases} \end{aligned}$$

Pour les vecteurs propres nous avons

$$\begin{aligned} \text{pour } \delta\omega \gg \omega_1 & \rightarrow \begin{cases} \cos\theta \approx 1 \\ \sin\theta \approx 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} |\varphi_+\rangle \approx |\varphi_\alpha\rangle \\ |\varphi_-\rangle \approx |\varphi_\beta\rangle \end{cases} \\ \text{pour } \delta\omega \ll -\omega_1 & \quad \begin{cases} \cos\theta \approx 0 \\ \sin\theta \approx 1 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} |\varphi_+\rangle \approx -|\varphi_\beta\rangle \\ |\varphi_-\rangle \approx |\varphi_\alpha\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

En définitive, après avoir fait le calcul dans la représentation tournante, il nous est facile retourner dans la représentation normale, de vecteurs de base $|\psi_a\rangle$ et $|\psi_b\rangle$. Le hamiltonien $H_0 + H_I$ a deux états propres approchés

$$\begin{cases} |\psi'(t)\rangle \approx e^{-i\epsilon_1 t} |\varphi_\alpha\rangle = e^{-i(\frac{E_a}{\hbar} + \epsilon_1)t} |\psi_a\rangle = e^{-i\frac{E'_a}{\hbar}t} |\psi_a\rangle \\ |\psi''(t)\rangle \approx e^{i(\delta\omega + \epsilon_1)t} |\varphi_\beta\rangle = e^{-i(\frac{E_b}{\hbar} - \epsilon_1)t} |\psi_b\rangle = e^{-i\frac{E''_b}{\hbar}t} |\psi_b\rangle \end{cases}$$

avec $E'_a = E_a + \hbar\epsilon_1$ et $E''_b = E_b - \hbar\epsilon_1$.

Ces déplacements des niveaux d'énergie sous l'effet d'une irradiation intense ont tout d'abord été observé dans le domaine des radiofréquences, puis dans le domaine optique par Claude Cohen-Tannoudji. Ce dernier a développé sa théorie de l'atome habillé par la lumière pour expliquer cet effet. Il est utilisé pour refroidir les atomes, sous le nom d'effet Sisyphes, pour lequel Claude Cohen-Tannoudji a obtenu le Prix Nobel de Physique en 1997.

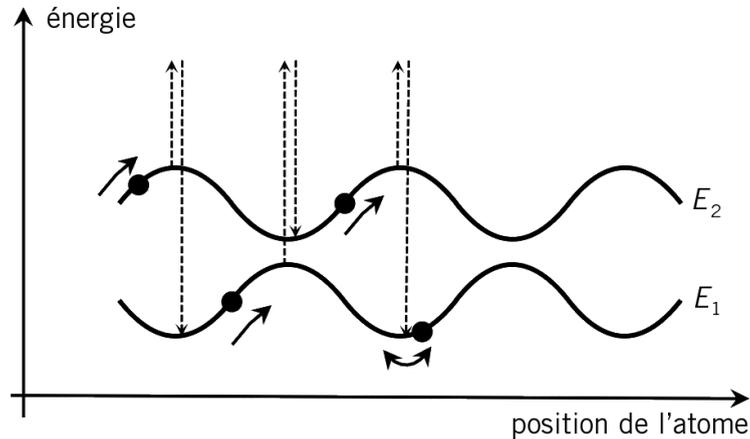


FIGURE VI.1 – Principe du refroidissement Sisyphes. Dans une onde lumineuse stationnaire, les niveaux d'énergie sont modulés dans l'espace. Il existe des configurations telles que l'atome monte sans cesse des collines de potentiel, le pompage optique le plaçant au fond d'une vallée dès qu'il atteint un sommet. Quand son énergie devient trop faible, l'atome est piégé au fond d'un puits de potentiel.

VI.3 Franges de Ramsey

La méthode des franges de Ramsey consiste à faire subir à un atome deux interactions avec un champ électrique pendant un temps court τ , séparées par une évolution longue, pendant un temps T , sans interaction avec l'onde, dite évolution dans le *noir*. Il est très important dans cette méthode que le champ électrique soit cohérent pour les deux interactions, c'est-à-dire qu'il ait évolué sans rupture de phase entre les deux interactions.

Pour étudier les franges de Ramsey, nous devons étudier l'évolution des variables u , v et m dans le temps, c'est-à-dire ne pas seulement chercher la solution stationnaire. Reprenons les trois équations que nous multiplions par des coefficients pour obtenir une équation

uniquement sur m

$$\begin{array}{l|l} \frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau_2} + \omega_1 m = 0 & \times \omega_1 \\ \frac{dm}{dt} - \omega_1 v + \frac{m}{\tau_1} = \frac{m_0}{\tau_1} & \times \frac{1}{\tau_2} \\ \frac{d^2 m}{dt^2} - \omega_1 \frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau_1} \frac{dm}{dt} = 0 & \times 1 \end{array}$$

qui donne une équation différentielle du second ordre

$$\frac{d^2 m}{dt^2} + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \frac{dm}{dt} + \left(\omega_1^2 + \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \right) m = \frac{m_0}{\tau_1 \tau_2}$$

dont les solutions de l'équation caractéristique s'écrivent

$$x = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right)^2 - \omega_1^2}$$

Nous nous plaçons dans le cas d'un champ fort de sorte que

$$\omega_1 > \frac{1}{2} \left| \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right|$$

de sorte que x s'écrit

$$x = -\gamma + i\Omega \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \\ \Omega = \sqrt{\omega_1^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right)^2} \approx \omega_1 \end{cases}$$

On montre alors que les solutions pour les grandeurs macroscopiques s'écrivent

$$\begin{aligned} u(t) &= -m_0 \frac{\omega_1 \delta \omega}{\Omega^2 + \gamma^2} \left[1 - e^{-\gamma t} \left(\cos \Omega t + \frac{\gamma}{\Omega} \sin \Omega t \right) \right] \\ v(t) &= -m_0 \frac{\omega_1 \gamma}{\Omega^2 + \gamma^2} \left[1 - e^{-\gamma t} \left(\cos \Omega t + \frac{\gamma}{\Omega} \sin \Omega t \right) \right] \\ m_0 - m(t) &= m_0 \frac{\omega_1^2}{\Omega^2 + \gamma^2} \left[1 - e^{-\gamma t} \left(\cos \Omega t + \frac{\gamma}{\Omega} \sin \Omega t \right) \right] \end{aligned}$$

Pour faire un calcul de simple des franges de Ramsey, nous nous plaçons dans le cas où les durées τ et T sont très courtes devant les temps d'amortissement τ_1 et τ_2 . Dans cette hypothèse, $\gamma \approx 0$ permet de simplifier les formules ci-dessus. A la fin de la première

impulsion, les grandeurs atomiques ont pour expression

$$\begin{aligned} u(\tau) &= -m_0 \frac{\omega_1 \delta\omega}{\Omega^2 + \gamma^2} (1 - \cos \Omega\tau) = -2m_0 \frac{\omega_1 \delta\omega}{\Omega^2 + \gamma^2} \sin^2 \frac{\Omega\tau}{2} \\ v(\tau) &= -m_0 \frac{\omega_1}{\Omega} \sin \Omega t \\ m_0 - m(\tau) &= m_0 \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} (1 - \cos \Omega t) = 2m_0 \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2} \end{aligned}$$

L'oscillation évolue ensuite dans le noir. Dans ce cas là, les équations différentielles s'écrivent

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\frac{1}{\tau_2} u + \delta\omega \cdot v \\ \frac{dv}{dt} &= -\delta\omega \cdot u - \frac{1}{\tau_2} v \\ \frac{dm}{dt} &= \frac{m_0 - m}{\tau_1} \end{aligned}$$

qui donne des solutions de la forme

$$\begin{aligned} u(t) &= e^{-\frac{t}{\tau_2}} (u_0 \cos \delta\omega t + v_0 \sin \delta\omega t) \\ v(t) &= e^{-\frac{t}{\tau_2}} (-u_0 \sin \delta\omega t + v_0 \cos \delta\omega t) \end{aligned}$$

Toujours en négligeant l'amortissement, au bout de la seconde phase

$$\begin{aligned} u(\tau + T) &= u(\tau) \cos \delta\omega T + v(\tau) \sin \delta\omega T \\ v(\tau + T) &= -u(\tau) \sin \delta\omega T + v(\tau) \cos \delta\omega T \\ m_0 - m(\tau + T) &= m_0 - m(\tau) \end{aligned}$$

Sans faire un calcul un peu fastidieux, une étude simple permet de trouver l'allure de la solution $m(T + 2\tau)$ à la fin de la troisième étape :

- si $\delta\omega T = 2\pi \cdot N$ avec N entier. Les valeurs initiales des trois variables u , v et m au début de la troisième étape sont rigoureusement identiques aux valeurs finales de la première étape, c'est-à-dire que cette troisième étape se comporte comme la suite continue de la première étape : tout se passe comme si les atomes subissaient une interaction continue pendant la durée 2τ ; et permet d'écrire la solution

$$m_0 - m(T + 2\tau) = 2m_0 \frac{\omega_1^2}{\omega^2} \sin^2 \Omega\tau$$

- si $\delta\omega T = \pi + 2\pi \cdot N$, nous nous retrouvons dans la situation en opposition de phase $v(\tau + T) = -v(\tau)$. En l'absence d'amortissement, les équations sont invariantes pour un reversement du temps, et donc après la seconde évolution, on se retrouve dans la situation initiale

$$m(T + 2\tau) = m_0, \quad u(T + 2\tau) = u(0), \quad v(T + 2\tau) = v(0) = 0.$$

La troisième étape dans ce cas détruit complètement l'acquis de la première étape et on obtient une population quasiment nulle dans l'état excité.

En définitive, l'interférence entre l'oscillation propre de la polarisation atomique dans le noir, à la fréquence circulaire ω_0 , et l'oscillation de l'onde à la fréquence ω crée sur l'axe des fréquences des franges interférence espacées d'un écart de fréquence $2\pi/T$.

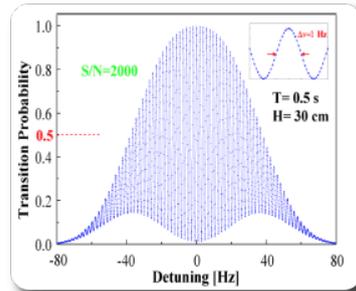


FIGURE VI.2 – Franges de Ramsey d'une horloge atomique obtenues au SYRTE.