



HAL
open science

Etude par pompage optique de la relaxation d'atomes de rubidium

Marie-Anne Bouchiat

► **To cite this version:**

Marie-Anne Bouchiat. Etude par pompage optique de la relaxation d'atomes de rubidium. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris, 1964. Français. NNT: . tel-00011797

HAL Id: tel-00011797

<https://theses.hal.science/tel-00011797>

Submitted on 8 Mar 2006

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

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

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-ANNE BOUCHIAT-GUIOCHON

1^{re} THÈSE

ÉTUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DE LA RELAXATION D'ATOMES DE RUBIDIUM

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ORIENTATION NUCLÉAIRE DE ^3He

Soutenues, le 25 juin 1964, devant la Commission d'Examen

Jury { MM. KASTLER *Président.*
 { BROSSEL
 { DE GENNES } *Examineurs.*
 { ABRAGAM

SÉRIE A, N° 4312
N° D'ORDRE : 5162

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADÉ DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-ANNE BOUCHIAT-GUIOCHON

1^{re} THÈSE

ÉTUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DE LA RELAXATION D'ATOMES DE RUBIDIUM

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ORIENTATION NUCLEAIRE DE ^3He

Soutenues, le 25 juin 1964, devant la Commission d'Examen

Jury { MM. KASTLER *Président.*
BROSSEL
DE GENNES } *Examineurs.*
ABRAGAM }

ÉTUDE PAR POMPAGE OPTIQUE
DE LA RELAXATION
D'ATOMES DE RUBIDIUM

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées.	DESTOUCHES . .	T	Théories physiques.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	AMIEL	T	Chimie générale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	HOCART	T	Minéralogie et cristallog.
WYART	T	Minéralogie et cristallog.	J.-P. MATHIEU..	T	Physique (Optique).
TEISSIER	T	Zoologie.	COUTEAUX	T	Cytologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathémat.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du globe.	MALAVARD	T	Aviation (tech. aéronaut.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégr.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	NORMANT	T	Synthèse organique.
DRACH	T	Zoologie.	BENARD	T	Chimie minérale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie (Orsay).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	ULRICH	T	Physiologie vég. appliquée.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	CHADEFAUD	T	Botanique.
MORAND	T	Physique enseignement.	M ^{lle} LE BRETON . .	T	Physiologie de la nutrition.
SOLELLET	T	Physique (P.C.B.).	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.	DEVILLERS	T	Anatomie et histol. comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie phys. et géologie.
EICHHORN	T	Botanique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	PISOT	T	Techn. math. de la physique.
M ^{lle} CAUCHOIS . . .	T	Chimie physique.	ROCH	T	Géologie.
THELLIER	T	Physique du globe.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	TERMIER	T	Géologie générale.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Mécanique générale.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
QUELET	T	Chimie organique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	M ^{me} TONNELAT . .	T	Physique théorique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
JUNG	T	Géologie.	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
TRILLAT	T	Miscroscopie et diffraction électronique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struct.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et phys. céleste (Orsay).	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
			M ^{me} HUREL-PY . .	T	Biologie végétale (P.C.B.).
			PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).

BRUN T Mécanique théor. des fluides.
 LEDERER T Chimie biologique (Orsay).
 M^{me} DUBREIL .. T Mathématiques (agrég.).
 M^{me} LELONG... T Mathématiques II (E.N.S.).
 BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
 COTTE..... T Physique électricité.
 DUBOIS J. E. . . T Chimie organique.
 LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).
 MICHEL A. T Chimie minérale (Orsay).
 OLMER T Énergétique générale.
 ROUAULT T Électricité (Orsay).
 GAUTHIER T Mécanique appliquée.
 BARCHEWITZ .. T Chimie physique.
 BROUSSEL..... T Physique atomique.
 BUSER T Physiologie comparée.
 CAMUS T Physiologie vég. (Orsay).
 CASTAING T Physique II. Therm. (Orsay).
 CURIE T Minéralogie et cristallog.
 MOYSE T Physiologie végétale (Orsay).
 NOIROT T Évolution des êtres organ.
 PANNETIER T Chimie générale.
 POSSOMPES T Zoologie.
 PULLMANN..... T Chimie quantique.
 TEILLAC T Phys. nucl. et radio-activité
 (Orsay).
 TONNELAT T Biologie physico-chim. (Orsay).
 VILLÉ T Économétrie.
 WILLEMART... T Chimie (P.C.B.).
 DODÉ T Chimie (Orsay).
 FREYMANN T Recherches physiques.
 GUINOCHE T Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
 ROLLET T Chimie minérale.
 M^{lle} JOSIEN ... T Chimie (S.P.C.N.).
 CHEVALLEY ... T Géométrie algéb. et théorie des
 groupes.
 ARNOULT T Électronique (Orsay).
 CHAPELLE T Physique I (Orsay).
 DELANGE T Mathématiques I (Orsay).
 DENY T Mathématiques gén. (Orsay).
 GERMAIN T Mécanique théor. des fluides.
 LUCAS G. T Géologie.
 ALLARD T Chimie physique.
 BERTHELOT ... T Physique des particules fonda-
 mentales (Orsay).
 BRICARD T Météorologie et physique de
 l'atmosphère.
 M^{me} ALBE-FESSARD T Psychophysologie.
 FRIEDEL T Physique des solides (Orsay).
 M. JULIA T Études des molécul. compl.
 LENDER T Biologie animale (S.P.C.N.)
 (Orsay).
 MAGAT T Physico-chimie des radio-
 éléments.
 M^{lle} QUINTIN .. T Electrochimie.
 MONOD T Chimie du métabolisme.
 BENOIT..... T Physiologie animale (Orsay).
 DE POSSEL T Analyse numérique.
 CHARLOT T Chimie analytique.
 LEMÉE T Écologie végétale (Orsay).
 GUÉRIN T Chimie (M.P.C.) (Orsay).
 CHATELET M... T Chimie (P.C.B.).

JEAN T Physique nucléaire (Orsay).
 MATTLER T Physique (S.P.C.N.).
 BERGERARD ... T Zoologie (Orsay).
 BERTEIN T Électronique (Orsay).
 BOUSSIÈRES .. T Radiochimie.
 M^{me} COUTURE.. T Thermodynamique et mécan.
 physique.
 ELLENBERGER.. T Géologie des grandes régions
 du globe.
 FRANC T Biologie animale (P.C.B.).
 SCHNELL Botanique tropicale.
 STOLKOWSKY ... T Physiologie végétale.
 ACHER T Chimie biologique.
 BAUDOIN Biologie animale (P.C.B.).
 BEAUMONT..... Biologie animale (S.P.C.N.).
 BLAMONT T Géophysique ionosphère.
 BOURREAU T Botanique.
 CURIE D. Physique (M.G.P.).
 DURAND-DELGA. T Géologie.
 FREON T Chimie organique (Orsay).
 HELLER T Physiologie végétale.
 TORTRAT T Calcul des probabilités.
 CAILLEUX T Géologie (S.P.C.N.).
 MAGNAN..... T Physique (S.P.C.N.).
 DAUDEL T Méc. ondulatoire appliquée à
 la chimie théorique et à la
 physique nucléaire.
 M^{lle} FOURCROY. Biologie végétale (S.P.C.N.).
 M^{me} CHOQUET-
 BRUHAT T Méc. anal. et méc. céleste.
 M^{lle} VEIL..... T Physiologie générale.
 LWOFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK... T Mécanique phys. et expérim.
 LACOMBE T Métallurgie des métaux nucl.
 (Orsay).
 BROCHARD T Physique (P.C.B.) (Orsay).
 CABANNES T Mécanique générale.
 LESIEUR..... T Mathématiques I (Orsay).
 MAZET T Mécanique générale (Orsay).
 CAIRE Géographie phys. et géologie
 dynamique.
 COMOLET T Mécanique des fluides.
 CORABOEUF ... T Physiologie animale (Orsay).
 DELLOUE Physique de l'exosphère.
 GORENFLOT ... Botanique II (Orsay).
 HOUILLON Biologie animale (P.C.B.).
 JULLIEN J. Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
 MALGRANGE ... T Technique math. de la phys.
 (Orsay).
 OLIVIER Antropologie.
 NOZERAN T Botanique II (Orsay).
 BLANC-
 LAPIERRE T Phys. (E.N.S.) (Orsay).
 CHEVAUGEON .. T Botanique (Orsay).
 KAHANE..... T Mathématiques (Orsay).
 SAMUEL T Mathémat. (E.N.S. féminines).
 KOURGANOFF .. T Astronomie (Orsay).
 THIRY T Mécanique céleste.
 ABELÈS Physique (S.P.C.N.).
 AMAT T Physique (P.C.B.).
 AUBOIN T Géologie.

M ^m BENOIT- GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).	NÉRON	T	Mathémat. (M.P.C.) (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).	M ^m PECKER- WIMEL	T	Astrophysique.
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).	BALKANSKY		Physique (M.P.C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).	LE CORRE	T	Électricité.
CHABBAL	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).	DELCHROIX	T	Physique théorique (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématiques prop.	GOURDIN		Phys. théorique des hautes énergies (Orsay).
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).	LEHMANN	T	Phys. expér. des hautes énergies (Orsay).
FURON	T	Géologie (S.P.C.N.).	NATAF	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
M ^m GANS	T	Génétique.	ÉCHALIER		Biologie animale (P.C.B.).
GÈNEVÉS		Biologie végétale (P.C.B.).	BARRAUD		Physiologie cellulaire.
GUILBERT		Physique (C.S.U.) (Orléans).	LIORÉ		Physiologie végétale (Orsay).
HUPE	T	Pétrographie.	DARS		Géologie structurale et géologie appliquée.
HOLLANDE	T	Biologie générale.	CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
LIONS	T	Analyse numérique.	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
MAITTE	T	Chimie (P.C.B.).	BLAQUIÈRE		Électronique (Orsay).
MEYER		Physique propédeutique.	ARNOUS	T	Physique théorique.
NICOLAS		Géologie appliquée.	TATIBOUET		Chimie (C.S.U.) (Orléans).
PANIGEL		Biologie générale.	MALLIAVIN	T	Mathématiques prop. (Orsay).
RAVIER		Pétrographie.	GAUDEMAR		Chimie propédeutique.
ROSEAU	T	Mécan. théor. des fluides.	PÉREZ Y JORBA		Phys. expér. des hautes énergies (Orsay).
ROUBINE	T	Électronique.	DAVID	T	Chimie (agrég.) (Orsay).
SILBER	T	Chimie (P.C.B.).	BROUSSE	T	Mécanique théorique.
UEBERSFELD	T	Électronique.	ROCH	T	Astronomie.
YVON	T	Théories physiques.			
HERVÉ	T	Mathématiques.			

Secrétaire général R. POUILLAIN

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure au cours des années 1960-1963. Je suis heureuse de remercier M. ROCARD, Directeur du Laboratoire, pour son hospitalité.

M. le Professeur KASTLER m'a accueillie dans son groupe où j'ai pu bénéficier d'une atmosphère scientifique des plus stimulantes et d'excellentes conditions de travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

M. J. BROUSSEL n'a pas seulement guidé mes recherches en m'apportant sur tous les plans une aide indispensable, il s'est de plus chargé de la réalisation fort délicate des enduits qui sont étudiés dans ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude.

Au sujet des problèmes théoriques que j'ai abordés, j'ai bénéficié de discussions fructueuses avec C. COHEN-TANNOUJJI et avec mon mari. M^{lle} S. BARRAL, M^{me} VIDAL-COURET et M. J. NASSER ont participé à l'étude expérimentale de la variation du temps de relaxation en fonction du champ magnétique et effectué de nombreuses mesures. M. et M^{me} FRANÇOIS ont programmé des calculs numériques pour la calculatrice I.B.M. 1620. Je les en remercie tous très vivement ainsi que tous ceux, chercheurs ou techniciens qui, par leur aide, ont rendu ce travail possible.

Je remercie la Direction des Études et Moyens d'Essais pour l'intérêt qu'elle a témoigné à ces recherches et l'aide qu'elle m'a accordée.

M^{lle} BRODSCHI a assuré le travail ingrat de la frappe, je lui en suis très reconnaissante.

A mes parents.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
Introduction	1
CHAPITRE I. — Origine physique et caractères de l'interaction désorientatrice lors des collisions sur la paroi	5
A. — Caractères généraux	5
B. — Origine physique	7
C. — Autres origines possibles	8
1 Interaction $\vec{S} \cdot \vec{N}$	8
2 Molécules polaires	10
3 Autres interactions	11
D. — Nature du processus d'adsorption physique	13
1 Forces et durées d'adsorption	13
2 Nombre d'atomes adsorbés par unité de surface	14
3 Mouvement d'un atome adsorbé	15
4 Temps de corrélation	16
CHAPITRE II. — Théorie de la relaxation magnétique d'atomes alcalins	19
A. — Rappel des étapes du calcul théorique	20
1 Champ faible	21
2 Champ fort	32
3 Champ quelconque	32
B. — Résultats relatifs à un spin \vec{S} isolé	35
C. — Résultats relatifs à un spin \vec{S} couplé à un spin \vec{I} quelconque	39
1 Champ faible	40
2 Champ fort	44
3 Champ quelconque	45
CHAPITRE III. — Méthode d'étude de la relaxation	51
A. — Résultats théoriques du cycle de pompage optique des alcalins	53
1 Hypothèses et condition de validité	53
2 Étude du processus d'absorption	57
3 Étude du processus d'émission spontanée	66
4 Évolution globale de l'état excité	69
5 Évolution globale de l'état fondamental	70
6 Cas d'une résonance magnétique dans l'état fondamental	78

	PAGES
B. — Conditions de détection de diverses observables	79
1 En lumière « broad line »	79
2 En lumière « narrow line »	81
C. — Description des effets transitoires permettant la mesure des constantes de temps de relaxation	82
1 Méthode directe de la relaxation « dans le noir »	83
2 Méthode indirecte par les transitoires de pompage	84
3 Comparaison des deux méthodes	87
D. — Calcul des transitoires de pompage optique et de radiofréquence	89
1 Transitoire de pompage optique pour $\langle S^z \rangle$	89
2 Transitoire de pompage optique pour $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$	95
3 Transitoire de radiofréquence pour $\langle S^z \rangle$	98
4 Transitoires de radiofréquence pour $\langle P_{F\pm} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle$	101
CHAPITRE IV. — Résultats expérimentaux. Interprétation	103
A. — Techniques expérimentales	103
1 Préparation des enduits	103
2 Dispositif expérimental en champ faible	109
3 Dispositif expérimental en champ quelconque	114
B. — Résultats de l'étude expérimentale de la relaxation en champ faible ...	118
1 Effet queusot	118
2 Étude de l'évolution de $\langle S^z \rangle$	121
3 Étude de l'évolution de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$	126
4 Interprétation des résultats	132
C. — Résultats de l'étude expérimentale de la relaxation en champ fort ...	140
1 Rappel des résultats théoriques	140
2 Résultats expérimentaux	142
3 Conclusions	143
Conclusion	147
APPENDICE I	149
APPENDICE II	151
APPENDICE III	152
Bibliographie	153

INTRODUCTION

Les premières expériences de production d'une orientation atomique par pompage optique [51], [27] ont été faites sur des jets atomiques [24], [48]. Ce dispositif, en dépit des difficultés qu'il présente, avait été choisi pour la raison suivante : dans un jet, les atomes sont « isolés », sans interaction mutuelle, et les processus de relaxation sont inexistant; rien n'est susceptible de détruire l'orientation atomique une fois qu'elle a été obtenue et le temps de relaxation T_1 de l'aimantation longitudinale M_z est très long. Cependant, les taux d'orientation obtenus dans ces expériences sont relativement très faibles : le temps dont on dispose pour produire l'orientation atomique est en effet très court; c'est le temps τ_v ($\sim 10^{-4}$ s) qu'un atome du jet met pour traverser la partie illuminée par le faisceau pompant (10 à 20 cm). Il faut donc que la probabilité $1/T_p$ d'exciter un atome (et ainsi de le soumettre au pompage optique) soit appréciable au cours du temps τ_v [27]; c'est-à-dire que la condition $T_p \ll \tau_v$ soit réalisée. T_p dans cette expression représente le temps moyen séparant l'absorption successive, par le même atome, de deux photons de pompage. Il faut des sources lumineuses très intenses pour satisfaire à la condition $T_p < 10^{-4}$ s qui est donc, en règle générale, difficile à réaliser.

L'expérience fut ensuite reprise [8] sur la vapeur saturante de métaux alcalins, dans des cellules de résonance de quelques centimètres de diamètre. Aux pressions très faibles auxquelles on opère (10^{-7} mm de mercure), le libre parcours moyen est grand devant les dimensions de la cellule, et l'atome va en ligne droite, en un temps τ_v , d'une paroi à l'autre. L'expérience indique que lors d'une collision sur une paroi de verre [26], un atome alcalin est soit perdu pour la vapeur (il diffuse dans le verre, ou réagit chimiquement avec lui), soit désorienté. Dans ce cas, le temps de relaxation T_1 est égal à τ_v , et la condition $T_p < T_1$ est au moins aussi difficile à remplir que dans les expériences sur les jets. Cela constituait une difficulté majeure au développement et à l'utilisation des techniques du pompage optique. Deux méthodes ont été utilisées pour tourner cet obstacle.

Dans la première, on opère sur la vapeur alcaline en présence d'un gaz (« gaz tampon ») [25], [11] à des pressions de quelques millimètres. L'atome alcalin entre en collision avec les molécules de gaz et suit un trajet très compliqué, si bien qu'il est en pratique comme « emprisonné » autour d'une position moyenne. Les temps de diffusion d'un atome vers la paroi deviennent très *longs devant* τ_v .

L'expérience montre qu'il faut environ 10^8 collisions [13] entre de nombreux gaz (gaz rares, azote) et un atome alcalin pour désorienter ce dernier. Il est clair que, par l'usage d'un gaz tampon, on peut réduire considérablement l'action désorientatrice des parois. Si la pression utilisée est assez forte, ces dernières ne jouent plus aucun rôle et l'on observe la relaxation par le gaz lui-même. En allongeant T_1 , la méthode permet des gains substantiels sur l'orientation globale obtenue.

L'expérience montre en outre que les collisions précédentes conservent la phase relative [35] des composantes de la fonction d'onde sur les vecteurs propres et que le temps de relaxation de l'aimantation transversale T_2 est, lui aussi, considérablement allongé. Ceci, ajouté à la réduction de la largeur Doppler par effet DICKE [43] a permis d'obtenir des raies de résonance magnétique extrêmement fines, ce qui est à l'origine de nombreuses applications.

Cependant l'emploi d'un gaz tampon ne présente pas que des avantages.

D'abord, le cycle de pompage optique est gravement affecté comme DEHMELT [41] l'a souligné pour la première fois : si les collisions sont assez nombreuses pendant la durée de vie de l'état excité, elles provoquent une thermalisation entre sous-niveaux de cet état, avant réémission. Il en résulte une efficacité moindre du pompage optique.

En deuxième lieu, si le champ statique H_0 n'est pas homogène, l'emploi du gaz tampon est à l'origine d'un élargissement inhomogène des raies.

Enfin, la théorie du cycle de pompage en présence du gaz tampon est complexe [35] : à cause de l'absorption des atomes par les parois, elle est compliquée par les phénomènes de diffusion, et par le fait que le degré d'orientation de la vapeur, et par suite l'absorption optique sur le faisceau pompant, sont différents près des parois et au centre de la cellule.

Une deuxième méthode a été utilisée pour augmenter le temps de relaxation T_1 [31], [65]. Elle consiste à modifier la nature de la paroi, en recouvrant le verre d'un enduit qui ne réagit pas chimiquement avec l'alcalin et qui ne le désoriente pas lors de la collision.

L'expérience a montré que divers « silanes » (diméthyl-dichorosilane par exemple) [3] et les paraffines saturées donnent d'excellents résultats. Dans des cellules de 6 cm de diamètre, on parvient à obtenir des temps de relaxation de l'ordre de 1 s en tous points comparables à ceux de la relaxation nucléaire de ^{199}Hg sur des parois de quartz. Les taux d'orientation obtenus sont supérieurs à ceux que fournit la première méthode et ils sont considérables même si l'on utilise des sources pompantes qui ne sont pas particulièrement brillantes.

L'origine de la relaxation résiduelle est restée longtemps obscure. Les résultats publiés présentaient une grande dispersion indiquant les difficultés qu'il y a à réaliser des enduits reproductibles et à éviter les contaminations erratiques ou les dégazages. Il nous a paru important de reprendre la question à la base et de l'étudier en détail. C'est le résultat de nos études qui est présenté dans le présent mémoire. Nous sommes parvenu à déterminer la nature de l'interaction désorientatrice, à calculer en détail la relaxation correspondante et à vérifier expérimentalement les conclusions théoriques.

Les raisons qui nous ont poussé à faire cette étude sont multiples.

1° L'étude du pompage optique en l'absence de gaz étranger présente un intérêt : d'abord on pouvait espérer trouver des types d'enduits plus favorables encore, ce qui peut présenter une importance considérable pour les applications du pompage optique qui sont conditionnées par une augmentation de T_1 . Nous avons trouvé effectivement que les paraffines deutérées [18] sont très supérieures aux paraffines hydrogénées.

Ensuite, le pompage est plus efficace qu'en présence de gaz tampon et les inhomogénéités statiques sur le volume de la cellule peuvent être assez facilement « moyen-

nées par le mouvement ». Tous ces faits et l'augmentation de T_1 permettent d'obtenir des orientations équivalentes avec des intensités pompantes plus faibles, ce qui permet de diminuer l'importance de la relaxation optique et d'améliorer la précision des mesures.

Enfin, la théorie du pompage optique dans ce cas est plus simple qu'en présence de gaz tampon puisque les propriétés de la vapeur sont uniformes dans le volume de la cellule et que l'on n'a pas à se préoccuper des phénomènes de diffusion.

2° Beaucoup des résultats publiés étaient difficilement interprétables.

Une première raison est due à la complexité des situations expérimentales adoptées. Dans la plupart des cas, la relaxation avait des origines multiples :

- relaxation lumineuse;
- collisions atomes alcalin-gaz tampon;
- collisions d'échange entre atomes identiques et (très souvent entre isotopes différents [42]);
- collisions sur la paroi.

Il est, dans ces conditions, très difficile de répondre à la plupart des questions concernant la signification des grandeurs mesurées ou l'origine d'une limitation observée (par exemple l'origine de la largeur des raies).

Nos études portent sur une situation beaucoup plus simple; elles sont relatives à la relaxation dans « le noir » en l'absence de gaz tampon, et portent sur une espèce isotopique déterminée. L'effet de l'échange entre atomes identiques a été éliminé en faisant les mesures à plusieurs tensions de vapeur. Nous pensons avoir atteint ainsi les caractères mêmes de la relaxation sur la paroi. (Accessoirement, nous avons été amenés à mesurer les sections efficaces d'échange ^{87}Rb - ^{87}Rb , ^{85}Rb - ^{85}Rb et ^{85}Rb - ^{87}Rb [19].)

Une deuxième difficulté grave qui rend très difficile l'interprétation des résultats publiés par de nombreux auteurs tient à ce que les conditions expérimentales qui ont été adoptées ne permettent pas de savoir quelle est l'observable mesurée.

Par exemple, lorsque la source présente des caractéristiques d'émission « broad line » (égalité des composantes hyperfines) sur D_1 (ou D_2), on montre que la lumière absorbée L_A sur le faisceau pompant (σ^+) dépend linéairement de l'aimantation électronique longitudinale $\langle S^z \rangle$ [17]. S'il n'en est pas ainsi, L_A est une combinaison linéaire de $\langle S^z \rangle$, de $\langle I^z \rangle$ et de la différence des populations des deux niveaux hyperfins. Une chose analogue se produit, si la source étant « broad line », l'absorption par la cellule est forte. Dans ce dernier cas, d'ailleurs, les transitoires de pompage optique peuvent être totalement déformées, etc.

Les diverses observables relaxent de manière *très différente* et si des précautions très strictes ne sont pas prises, il est difficile de dire à quelle grandeur physique les résultats se rapportent réellement. Nous pensons que la grande dispersion des résultats publiés (sur l'échange entre autres) a son origine dans des faits de cet ordre. Nous avons pris beaucoup de précautions à cet égard.

3° Les justifications précédentes à notre travail sont, en elles-mêmes, importantes; mais son intérêt essentiel réside dans le fait que cette étude nous a permis d'étudier le comportement d'un atome sur une paroi, et de déterminer les paramètres qui permettent de le décrire. Comme nous le verrons, les diverses observables évoluent avec

des constantes de temps qui s'expriment en fonction des paramètres microscopiques caractéristiques de l'interaction désorientatrice : temps de séjour de l'atome sur la paroi, temps de corrélation de l'interaction, valeur quadratique moyenne du champ magnétique aléatoire qui lui est associé, distance d'approche moyenne, etc., c'est-à-dire des paramètres qui interviennent dans la théorie de l'adsorption physique [40]. Les méthodes usuelles d'étude de l'adsorption ne donnent souvent que des ordres de grandeur de ces paramètres. L'étude actuelle représente, à cet égard, un progrès certain. Elle est dans la ligne de plusieurs études analogues (relaxation de ^{199}Hg , ^{201}Hg sur des parois de quartz [28] [37]) utilisant le pompage optique qui se révèle comme une méthode extrêmement utile pour l'étude de la physique des états de surface.

Le mémoire présenté ci-après comporte les points suivants : Dans le premier chapitre, nous analysons les types d'interactions magnétiques qui sont susceptibles de désorienter l'atome lors des collisions sur la paroi. Nous donnons les résultats expérimentaux qui nous permettent de conclure qu'il s'agit, dans le cas présent, d'une interaction faible, obéissant au critère de moyennage par le mouvement. Elle est identifiée comme étant — au moins en partie — l'interaction dipôle-dipôle entre les spins nucléaires des protons sur la paroi et le spin électronique de l'atome alcalin [18].

Dans le deuxième chapitre, nous faisons le calcul théorique de la relaxation par des interactions du type précédent en adoptant le modèle que les résultats du premier chapitre nous imposent.

Dans le troisième chapitre, nous donnons les résultats du calcul du cycle de pompage optique, dans le cas d'un atome alcalin. Nous précisons les conditions d'observation des diverses observables; nous décrivons enfin les séquences utilisées dans nos mesures et justifions, par le calcul de quelques transitoires, leur interprétation.

Dans le quatrième chapitre, après avoir décrit la technique de fabrication des enduits et les montages expérimentaux, nous donnons le résultat de nos mesures et leur interprétation. Nos mesures n'ont porté que sur la relaxation longitudinale; l'étude des temps de relaxation transversaux aurait nécessité une homogénéité du champ magnétique statique que notre équipement ne permettait pas de réaliser. L'ensemble de nos résultats s'explique par l'existence de deux interactions agissant simultanément sur le spin électronique, mais sans corrélation entre elles. L'une est l'interaction dipôle-dipôle dont le temps de corrélation ($4 \cdot 10^{-10}$ s) est relativement long. L'autre, d'importance assez faible sur les enduits hydrogénés, a un temps de corrélation beaucoup plus court (quelques 10^{-12} s).

**ORIGINE PHYSIQUE ET CARACTÈRES
DE L'INTERACTION DÉSORIENTATRICE
LORS DES COLLISIONS SUR LA PAROI**

Nous présentons au chapitre II un calcul de la relaxation d'atomes de Rb orientés lors des collisions sur des parois recouvertes d'enduits de paraffines saturées. Ce calcul repose sur *un modèle* que le présent chapitre a pour but de *décrire et de justifier*.

Dans le premier paragraphe, A, nous donnons des résultats expérimentaux qui permettent de fixer des caractères très généraux de l'interaction désorientatrice. Dans le paragraphe B, nous nous préoccupons de l'origine physique de l'interaction; nous disons tout de suite comment l'expérience donne une réponse à cette question et indique l'existence d'une interaction dipôle-dipôle entre le spin électronique \vec{S} de Rb et les spins nucléaires \vec{K} des protons sur la paroi. Mais l'expérience montre aussi que là n'est pas toute l'origine de la relaxation. Dans un paragraphe C, nous passons alors en revue *plusieurs interactions* qui ont été envisagées d'autre part, pour expliquer la relaxation des mêmes atomes de Rb orientés, lors des collisions en phase gazeuse, contre les molécules d'un gaz tampon. On arrive alors à une sorte de paradoxe : en phase gazeuse, l'interaction dipôle-dipôle s'est révélée moins importante que les autres [21], alors que l'inverse est vrai sur la paroi. Nous sommes conduits alors à examiner, dans le paragraphe D, le processus d'adsorption physique. Nous parvenons ainsi à une image qui permet d'interpréter de façon satisfaisante ces divers phénomènes.

Avant d'aborder en détail les points précédents, rappelons que les collisions sont aussi à l'origine de déplacement des niveaux atomiques (déplacement des fréquences de résonance dans les collisions contre les molécules d'un gaz étranger, ou contre la paroi). L'interaction qui est prédominante en ce qui concerne la relaxation n'est pas, en général, celle qui est à l'origine du déplacement des raies. Notre étude n'a porté que sur les phénomènes de relaxation.

**A. — CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE L'INTERACTION DÉSORIENTATRICE
DE L'AIMANTATION ÉLECTRONIQUE LONGITUDINALE $\langle S^z \rangle$
DE LA VAPEUR DE Rb**

Les cellules ont quelques centimètres de diamètre et les parois sont recouvertes d'une paraffine saturée (CH₂)_n. On opère en l'absence de gaz étranger dans un vide maintenu en permanence par un « getter ». La pression de Rb est très basse (10⁻⁷ mm de Hg),

si bien que le libre parcours moyen est très grand devant les dimensions de la cellule. L'atome va en ligne droite d'une paroi à l'autre, le *temps de vol* moyen τ_v étant de l'ordre de 10^{-4} s. Quand il arrive sur la paroi, l'atome est adsorbé, son *temps de séjour* moyen étant τ_s . Durant son séjour, l'atome est soumis à une interaction désorientatrice représentée par le Hamiltonien $\mathcal{H}_1(t)$. Cette interaction est un phénomène aléatoire, de *temps de corrélation* τ_c . Les valeurs de $\mathcal{H}_1(t)$ ne sont pas corrélées en deux points d'impact successifs de l'atome sur la paroi, si bien que τ_s est une *limite supérieure* de τ_c .

Durant le temps de vol, au contraire, l'atome est soumis au seul Hamiltonien statique \mathcal{H}_0 .

La proportion d'atomes adsorbés à un instant t donné est $\frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_v}$. La séquence des processus décrits ci-dessus est illustrée sur la *figure 1*. Nous admettrons que pour

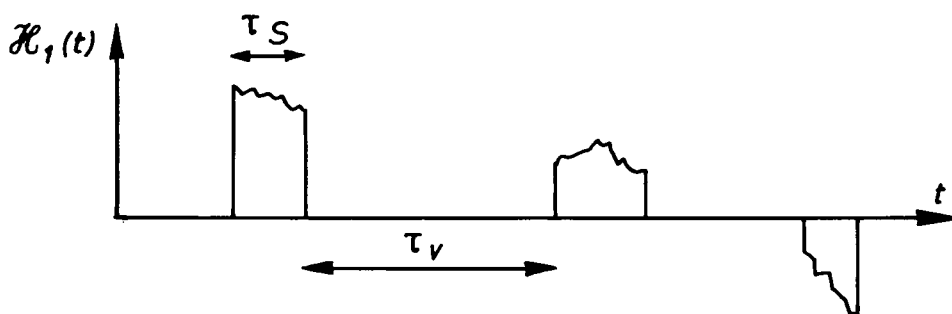


Fig. 1.

la fraction d'atomes adsorbés à un instant donné, la fonction de corrélation de la perturbation est :

$$\overline{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t - \tau)} = \overline{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t)} e^{-\tau/\tau_c}$$

et pour l'ensemble de tous les atomes :

$$\overline{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t - \tau)} = \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_v} \overline{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t)} e^{-\tau/\tau_c}$$

L'expérience conduit aux résultats suivants :

1° $\langle S^z \rangle$ relaxe avec une constante de temps T_1 qui est proportionnelle au diamètre de la cellule. [La réalité est un peu plus compliquée : il y a plusieurs constantes de temps pour lesquelles la propriété précédente est vraie (§ II, C, 1); voir aussi « effet queusot » (§ IV, B, 1).]

Ceci prouve que la relaxation se produit bien sur la paroi et impose en outre :

$$\tau_s \ll \tau_v$$

2° Les valeurs des temps T_1 obtenues sont de l'ordre de la seconde dans des cellules de 6 cm. Ceci indique qu'il faut en moyenne 10^4 collisions pour retourner le spin. Les mesures de largeur de raie (T_2) indiquent de même que des centaines au moins de collisions sont nécessaires pour perturber de façon appréciable la phase relative des

composantes de la fonction d'onde sur les vecteurs propres. Il s'agit donc de collisions *faibles* satisfaisant au critère de rétrécissement par le mouvement. La condition

$$\overline{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t)} \tau_c^2 \ll 1$$

se trouve par suite réalisée. C'est dans le cadre de ce modèle que le calcul de la relaxation sera effectué.

3° On observe que T_1 est pratiquement le même quelle que soit la longueur de la chaîne paraffinique : il est plus *long* d'environ 30 % pour le dotriacontane ($C_{32}H_{66}$) que pour le polythène (et il n'est pas sûr que l'effet ne soit pas lié à l'existence d'une tension de vapeur des paraffines légères).

Tout indique que la mesure permet d'atteindre les propriétés de relaxation par le groupe CH_2 .

Étant donné leur diversité d'origine, les paraffines dont nous disposons sont susceptibles de contenir des impuretés paramagnétiques, ou des groupements polaires (par exemple $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix} C = 0$) dans des proportions *très variables*. Il est clair que ces deux types de centre ne jouent pas de rôle appréciable dans la relaxation étudiée, puisque les temps de relaxation mesurés sur toutes ces paraffines ont des valeurs très voisines.

B. — MISE EN ÉVIDENCE EXPÉRIMENTALE D'UNE ORIGINE PHYSIQUE DE L'INTERACTION DÉSORIENTATRICE

1° L'expérience montre qu'un *enduit de polythène deutéré* $(CD_2)_n$ donne des temps de relaxation beaucoup plus longs que le *polythène hydrogéné* $(CH_2)_n$. La valeur quadratique moyenne du moment magnétique nucléaire est plus petite pour le deuton que pour le proton. Celle du carbone est nulle. Ceci indique qu'une partie au moins de la relaxation sur la paroi se fait par *l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques $\vec{\mu}_S$ de l'atome de Rb, et les moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu}_K$ des atomes d'hydrogène ou de deutérium de l'enduit* (leur paramagnétisme électronique étant bloqué dans la liaison chimique). Nous désignons, ici, pour simplifier le langage, par interaction « dipôle-dipôle » la somme de l'interaction de contact et de l'interaction tensorielle.

Nous faisons, au chapitre II, le calcul théorique de la relaxation sous l'effet de l'interaction précédente (satisfaisant aux critères définis au paragraphe A ci-dessus). Nous verrons alors que le facteur d'allongement de T_1 , quand on passe des enduits hydrogénés aux enduits deutérés devrait être de 16, le rapport mesuré est de l'ordre de 5. Il apparaît donc qu'une *autre* ou plusieurs autres interactions agissant simultanément et ne dépendant pas des spins K , *sont aussi présentes*.

2° Les expériences que nous décrivons au paragraphe IV, B excluent la possibilité d'un effet lié aux collisions d'échange des atomes de Rb entre eux. On peut envisager plusieurs causes de relaxation qui sont évidentes, par exemple, la disparition d'atomes de Rb par *réactivité chimique* sur l'enduit, ou par diffusion à travers l'enduit en direction du verre sous-jacent. Nous reviendrons plus tard sur ces phénomènes; ils ne jouent qu'au cours de la période qui suit l'opération de remplissage; ensuite ils deviennent rapidement peu importants.

Une autre cause, beaucoup plus grave et difficile à contrôler, est une *contamination de l'enduit* par le métal alcalin lors du remplissage. Si un film de Rb métallique recouvre une partie de l'enduit, lorsqu'un atome le rencontre, il s'y condense et un autre atome de Rb s'évapore à sa place pour maintenir la tension de vapeur saturante; au cours du processus, l'orientation est perdue. Prenant les chiffres cités plus haut, il suffit qu'un dix-millième de la surface de l'enduit soit ainsi contaminé pour que le temps de relaxation soit divisé par 2. Un soin extrême doit être pris au remplissage pour éviter les contaminations qui sont une cause de grande dispersion des résultats. On évite cet écueil en isolant par un bouchon la cellule du queusot lors de la distillation du Rb (cf. § IV, A, 1).

Cependant, la cellulite est reliée au queusot qui contient la réserve de Rb, par un capillaire. Un atome qui franchit ce dernier en venant de la cellule, rencontre nécessairement une grande surface de Rb métallique et est, à coup sûr, désorienté. C'est « *l'effet queusot* » que nous avons mesuré comme nous le décrivons plus tard.

Toutes ces causes banales de relaxation peuvent être rendues négligeables ou mesurées et soustraites, comme nous le décrivons au chapitre IV. On reste alors en présence de la relaxation par l'enduit lui-même et il apparaît clairement qu'une deuxième interaction est présente outre l'interaction dipôle-dipôle. La recherche de son origine est la question que nous abordons maintenant. Elle se pose dans les mêmes termes quand on aborde le problème de la désorientation du même atome de Rb lors des collisions contre les molécules d'un gaz étranger : les mêmes mécanismes sont susceptibles d'être présents dans le cas qui nous occupe. De nombreux travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, ont été faits à cet égard. Nous les analysons maintenant.

C. — AUTRES ORIGINES POSSIBLES DE L'INTERACTION DÉSORIENTATRICE

1° Interaction « Spin Orbite » $\vec{S} \cdot \vec{N}$.

BERNHEIM [13] a étudié la relaxation du Rb par collision sur des atomes de gaz rare, G. Le mécanisme de désorientation qu'il propose permet d'interpréter de façon satisfaisante les résultats expérimentaux relatifs à la relaxation en phase gazeuse. Nous verrons par la suite que certains caractères de cette interaction et son ordre de grandeur nous laissent penser qu'elle peut jouer un rôle appréciable au cours d'une collision sur la paroi. Étant donnée l'importance qu'elle est susceptible d'avoir dans le problème actuel, nous analysons sa nature en détail.

Nous allons montrer qu'au cours de la collision Rb-G en phase gazeuse, le couplage spin-orbite ne donne une contribution que si l'on tient compte du couplage entre le mouvement orbital des électrons et le mouvement de rotation des noyaux.

Les notations sont les suivantes dans le système du centre de masse :

— spin électronique	\vec{S}
— moment angulaire orbital électronique	\vec{L}
— projection de \vec{L} sur Oz (axe internucléaire)	Λ

— moment angulaire dû au mouvement des noyaux	$\vec{O} (\perp Oz)$
— moment angulaire orbital total (noyaux et électrons)	$\vec{N} = \vec{L} + \vec{O}$
— moment angulaire total	$\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$.

Le problème de l'interaction entre les deux atomes au cours de la collision se résout en deux étapes :

a) APPROXIMATION ADIABATIQUE.

Rappelons brièvement en quoi consiste l'approximation adiabatique. Par suite de la différence de masse entre les noyaux et les électrons, les vitesses des électrons sont grandes comparées à celles des noyaux. Il est alors possible de considérer que le mouvement des électrons se fait autour de deux noyaux fixes placés à une distance r . On détermine les niveaux d'énergie $U(r)$ de ce système, r étant considéré comme un paramètre. Le potentiel électrostatique créé par les deux noyaux possède une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire, il s'ensuit que Λ est un bon nombre quantique quel que soit r : Λ reste nul durant la collision.

Pour un état électronique donné, on ajoute à l'énergie $U(r)$ précédemment définie la valeur moyenne, sur l'état électronique considéré, de l'énergie centrifuge associée au mouvement des noyaux :

$$\frac{\hbar}{2Mr^2} \overline{O^2}.$$

Soit :

$$U_N(r) = U(r) + \frac{\hbar}{2Mr^2} \overline{(\vec{N} - \vec{L})^2}.$$

Nous allons maintenant considérer l'effet des interactions spin-orbite et spin-spin. L'état électronique étant caractérisé par $\Lambda = 0$ et $S = \frac{1}{2}$, le théorème de KRAMERS [55] permet d'affirmer que dans ce cas ces interactions ne peuvent pas lever la dégénérescence des niveaux $N + \frac{1}{2}$ et $N - \frac{1}{2}$.

b) COUPLAGE ENTRE LE MOUVEMENT ORBITAL DES ÉLECTRONS ET LE MOUVEMENT DE ROTATION DES NOYAUX.

L'énergie centrifuge $\frac{\hbar}{2Mr^2} (\vec{N} - \vec{L})^2 = \frac{\hbar}{2Mr^2} (\vec{N}^2 - 2\vec{N} \cdot \vec{L} + \vec{L}^2)$ contient un terme qui couple \vec{L} à \vec{N} et qui donne lieu à des transitions virtuelles $\Lambda = 0 \rightleftharpoons \Lambda \neq 0$.

Physiquement ces transitions expriment qu'aux faibles distances d'approche, lorsqu'il y a recouvrement des fonctions d'onde, les électrons ne sont pas rigidement entraînés par les noyaux : le système électronique acquiert une composante de \vec{L} le long de \vec{N} .

L'énergie de couplage spin orbite est alors de la forme :

$$\sum \frac{\langle \psi_0 | -\frac{\hbar}{Mr^2} \vec{N} \cdot \vec{L} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \frac{\mu_0}{\hbar mc} \vec{E} \wedge \vec{p} \cdot \vec{S} | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}.$$

$\frac{\mu_0}{\hbar mc} \vec{E} \wedge \vec{p} \cdot \vec{S}$ est le Hamiltonien du couplage spin-orbite agissant sur l'électron de valence (\vec{p} quantité de mouvement de l'électron, \vec{E} champ électrique au niveau de l'électron dû à toutes les autres charges, ψ_n états excités électroniques).

On montre [69] que l'on peut décrire les faits précédents par un Hamiltonien effectif de la forme

$$\mathcal{H}_1 = \gamma \vec{S} \cdot \vec{N}.$$

Une estimation de γ a été donnée par HERMAN [49].

Il a montré en outre que le couplage entre le spin de l'électron de valence et les courants dus au mouvement des charges électroniques et nucléaires (dont il n'a pas été tenu compte) se compensent presque exactement.

Ces effets sont bien connus en spectroscopie moléculaire : ils lèvent la double dégénérescence des niveaux d'énergie dans les molécules $^2\Sigma$. On trouve, analysés dans la référence [68], d'autres effets liés à l'apparition d'un moment magnétique suivant \vec{N} pendant la durée de la collision (L uncoupling).

c) CONCLUSION SUR LA NATURE DE L'INTERACTION DÉSORIENTANT \vec{S} .

Les caractéristiques de l'interaction proposée par BERNHEIM pour expliquer la relaxation du Rb en phase gazeuse sont les suivantes :

— elle agit sur l'atome alcalin par le seul intermédiaire de son spin électronique S , elle se met sous la forme :

$$\mathcal{H}_1(t) = \gamma_s \vec{H}(t) \cdot \vec{S};$$

— $\vec{H}(t)$ est un champ magnétique dirigé suivant le moment cinétique orbital relatif \vec{N} des atomes entrant en collision; la grandeur de ce champ est aussi proportionnelle à $|\vec{N}|$. Les résultats expérimentaux conduisent à lui attribuer une valeur de quelques gauss lorsque G est un atome d'hélium et de quelques milliers de gauss lorsque c'est du xénon. La valeur de la section efficace de désorientation calculée par HERMAN [49] est en accord satisfaisant avec l'expérience.

Quand on en vient au problème d'une collision d'un atome de Rb sur la paroi, la situation est plus complexe : la définition du moment cinétique orbital relatif de Rb et des atomes de la paroi est ambiguë. Néanmoins, il est légitime d'admettre qu'il existe une interaction de même nature que celle dont nous venons de rappeler en détail l'origine. Elle agit sur l'électron comme un champ magnétique qui change en grandeur, sens, et direction, chaque fois que la *vitesse relative* de l'atome de Rb vis-à-vis des atomes de la paroi change aussi. Dans la suite, nous la désignons comme l'interaction spin-orbite $\vec{S} \cdot \vec{N}$.

2° Interaction de Rb avec des molécules polaires.

Mc NEAL [60] a traité le cas où les molécules du gaz étranger possèdent un moment dipolaire électrique permanent \vec{D} . Le mécanisme correspondant présente un intérêt pour le problème actuel : il permet de décrire l'effet lié à l'existence de groupements polaires

dans la paraffine qui constitue l'enduit. (Une paraffine préparée par électrolyse d'un acide gras peut, par exemple, contenir des liaisons polaires du type $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix} > C = 0$ à l'état de traces.)

Au cours de la collision, le champ électrique \vec{E} créé par \vec{D} au niveau de l'atome de Rb peut prendre des valeurs de l'ordre de 10^8 V/cm à une distance d'approche de l'ordre de 3 \AA . Ce champ produit l'effet STARK du Rb, ce qui mélange à l'état fondamental des états de parité opposée (des états excités P en particulier). Par suite, il apparaît dans l'état fondamental un moment orbital électronique qui se couple à \vec{S} et est à l'origine d'une désorientation de \vec{S} lors de la collision. Mc NEAL évalue l'ordre de grandeur du champ effectif qui agit ainsi sur \vec{S} ; on obtient 10^4 gauss si $D = 1,5$ debye et si la distance d'approche est de 3 \AA .

Un autre effet apparaît d'ailleurs lors de la collision : quand l'atome de Rb se déplace dans le champ électrique créé par \vec{D} , il « voit » un champ magnétique (transitoire) susceptible lui aussi d'agir sur \vec{S} . Mc NEAL évalue ce champ à quelques gauss; il est totalement négligeable devant le précédent.

Mc NEAL montre que, à égalité de temps de corrélation, il correspond à cette interaction une section efficace environ 10^4 à 10^6 fois plus grande que l'interaction de type $\vec{S} \cdot \vec{N}$. Ceci explique que la relaxation en phase gazeuse de l'atome de Rb par des molécules polaires soit particulièrement rapide. Elle se traduit, elle aussi, par l'existence d'un Hamiltonien aléatoire $\mathcal{H}_1(t) = \gamma_s \vec{H}(t) \cdot \vec{S}$.

Nous avons vu plus haut, qu'il est peu probable qu'elle joue un rôle très important avec les types d'enduits utilisés.

3° Autres aspects possibles de l'interaction désorientatrice.

L'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} et les deux interactions analysées ci-dessus présentent des caractères communs :

- il s'agit d'interactions faibles nécessitant des milliers de collisions pour produire la désorientation de $\langle S^z \rangle$;
- elles agissent directement sur S.

S valant $1/2$, elles sont donc nécessairement linéaires par rapport aux composantes de \vec{S} et prennent par suite la forme :

$$\mathcal{H}_1(t) = \gamma_s \vec{H}(t) \cdot \vec{S};$$

elles s'expriment en fonction d'un champ effectif $\vec{H}(t)$.

Nous développons, dans le chapitre II, la théorie de la relaxation d'un spin \vec{S} (couplé à \vec{I}) par une interaction magnétique aléatoire satisfaisant au critère de moyennage par le mouvement. Le formalisme utilisé s'applique donc indistinctement aux interactions précédentes.

On peut cependant imaginer des mécanismes très différents :

a) INTERACTION N'AGISSANT QUE SUR \vec{I} .

\vec{I} étant couplé à \vec{S} par l'interaction hyperfine $\vec{a}\vec{S}\cdot\vec{I}$, une interaction n'agissant que sur \vec{I} peut produire la relaxation de $\langle S^z \rangle$. Un exemple [37] de ce type d'interaction a été observé au cours des études de la relaxation nucléaire de ^{201}Hg : lors de collisions sur des parois de quartz (qui possèdent des groupements polaires) des gradients de champs électriques transitoires apparaissent au niveau du noyau de ^{201}Hg ; ils agissent sur le moment électrique quadrupolaire nucléaire de ^{201}Hg et provoquent la désorientation de \vec{I} . On peut songer à un mécanisme analogue lors de la collision d'un alcalin sur une paroi.

Cependant, si l'on envisage les ordres de grandeur d'une telle interaction en faisant usage des valeurs numériques obtenues dans les études sur ^{201}Hg , il apparaît qu'un tel mécanisme peut être négligé dans le cas présent.

b) INTERACTION DU TYPE $a(t)\vec{S}\cdot\vec{I}$.

Une interaction qui déforme la fonction d'onde de l'électron de valence pendant le temps de séjour sur la paroi peut modifier la probabilité de présence de l'électron au niveau du noyau et changer l'énergie de couplage hyperfin. Un tel mécanisme est étroitement lié au processus de l'adsorption physique. Lorsque l'atome arrive à proximité de la surface, il est d'abord attiré par les forces de type Van der Waals; par contre, aux faibles distances d'approche, telles que le recouvrement des fonctions d'onde se produise, les forces répulsives d'échange prédominent.

Le premier effet a tendance à diminuer la constante, a , de structure hyperfine en diminuant la densité de présence de l'électron au niveau du noyau, le second produit au contraire une augmentation de a (2).

Une interaction de ce type peut s'écrire $a(t)\vec{S}\cdot\vec{I}$ avec $a(t) \neq 0$. Elle produit un déplacement de la fréquence hyperfine. Ce déplacement a été observé sous l'effet des collisions — en phase gazeuse — sur les molécules d'un gaz tampon [4], [5] et il se produit aussi lors des collisions sur la paroi [23]. Nous envisageons maintenant l'effet que peut produire cette interaction sur la *relaxation* de l'atome.

En champ faible (quand F est un bon nombre quantique), l'interaction $a(t)\vec{S}\cdot\vec{I}$ ne peut pas produire de transitions entre deux niveaux Fm_F différents : elle ne peut pas contribuer aux temps de relaxation longitudinaux; elle peut seulement contribuer au temps de relaxation transversal associé aux cohérences hyperfines (terme adiabatique).

En champ quelconque, la réponse est moins immédiate. L'interaction $a(t)\vec{S}\cdot\vec{I}$ peut produire des transitions entre niveaux de même m_F . Nous avons effectué, en champ quelconque, le calcul explicite des constantes de temps d'évolution qui sont associées à ce mécanisme. Ce calcul est reproduit dans l'appendice I que nous avons rejeté à la fin de ce mémoire car il nécessite la connaissance de certains résultats énoncés au chapitre II. Le résultat final s'exprime en fonction de $\overline{a(t)}$ et de la durée de l'interaction. $\overline{a(t)}$ est relié à la valeur du déplacement de fréquence de la transition hyperfine produit par les collisions sur la paroi. Nous utilisons la valeur mesurée par BREWER pour des collisions de Rb sur des enduits paraffinés. Nous prenons pour durée de l'interaction celle que nous

déduisons de nos propres expériences : $\tau_s \simeq \tau_c \simeq 4 \cdot 10^{-10}$ s. Nous trouvons que même en champ quelconque, les constantes de temps longitudinales associées à l'interaction $a(t) \vec{S} \cdot \vec{I}$ devraient être dix fois plus longues que celles que nous observons. Nous pensons donc que cette interaction ne joue qu'un rôle secondaire dans la relaxation.

Il est possible d'envisager d'autres interactions agissant à la fois sur \vec{S} et \vec{I} , cependant nous pensons que l'analyse ci-dessus décrit en fait les interactions prédominantes.

A ce stade, un certain paradoxe demeure :

Dans son étude sur la relaxation d'atomes de Rb — en phase gazeuse — sous l'effet de collisions avec les molécules d'un gaz tampon, BERNHEIM n'envisage que l'interaction « spin-orbite » $\vec{S} \cdot \vec{N}$; il peut rendre compte de tout un ensemble de résultats expérimentaux. D'autre part, BREWER [21] a observé que la relaxation en phase gazeuse sur le deutérium est *plus rapide* que sur l'hydrogène. Ceci tend à prouver que l'interaction « spin-orbite » $\vec{S} \cdot \vec{N}$ est beaucoup plus importante que l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} si l'on prend pour l'une et l'autre le même temps de corrélation (correspondant à un temps de collision élastique) 10^{-12} s. C'est du reste la conclusion explicitement tirée par BREWER [22].

HERMAN a repris le problème du point de vue théorique. Il trouve que l'interaction dipôle-dipôle (la partie scalaire de cette interaction) est plus importante que ne le pense BREWER : à égalité de temps de corrélation, elle peut avoir une importance comparable à l'interaction « spin-orbite » $\vec{S} \cdot \vec{N}$ [49].

Or l'expérience montre que lors de collisions sur des enduits hydrogénés, l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} est largement prépondérante. Ceci ne peut s'expliquer que si son temps de corrélation est plus *long* que celui de l'interaction $\vec{S} \cdot \vec{N}$. Pour comprendre et justifier ce fait, il est nécessaire de préciser la nature du processus d'adsorption physique. Nous le faisons maintenant.

D. — NATURE DU PROCESSUS D'ADSORPTION PHYSIQUE [40]

1° Forces et durées d'adsorption.

Nous supposons que le comportement de l'atome de Rb sur la surface est déterminé par le processus d'*adsorption physique* : en l'absence d'impuretés, une réaction chimique de Rb avec une paraffine saturée est exclue. La distance moyenne d'approche est relativement grande, et l'énergie mise en jeu, E_a , est faible [nous verrons (chap. IV) que nos résultats sont compatibles avec une valeur de E_a de l'ordre de 0,1 eV]. L'atome adsorbé garde son individualité lorsqu'il est sur la surface.

Comme nous l'avons déjà signalé, le mouvement de l'atome à proximité de la paroi résulte d'une compétition entre les forces attractives de Van der Waals et les forces répulsives d'échange (nous supposons que ces forces déterminent la valeur du temps de séjour τ_s , de l'atome sur la surface : τ_s est susceptible d'avoir des valeurs qui varient dans de grandes limites).

τ_s peut être de l'ordre d'un temps de collision cinétique, 10^{-12} s (temps nécessaire pour qu'un atome animé de la vitesse quadratique moyenne à la température T

parcours un diamètre atomique). Dans ce cas, l'atome rebondit élastiquement et n'a pas le temps d'entrer en équilibre thermique avec la paroi (au cours d'une collision). Il est à noter que les temps de collision en phase gazeuse sont de cet ordre et il en est par suite de même des temps de corrélation des interactions désorientatrices dans ce cas.

τ_s peut avoir au contraire des valeurs beaucoup plus longues. Nous verrons par exemple au chapitre IV que l'expérience donne des valeurs de τ_s de l'ordre de $4 \cdot 10^{-10}$ s, pour les collisions de Rb sur les parois paraffinées. Dans ce cas, l'atome entre en équilibre thermique avec la paroi au cours d'une collision individuelle. On peut montrer alors que τ_s varie avec la température, en suivant une loi

$$(I, D, 1) \quad \tau_s = \tau_0 e^{E_a/kT}.$$

τ_0 est la limite de τ_s pour de très fortes températures, cas où l'atome tend à rebondir élastiquement sur la paroi. Ceci indique — ce que l'on peut montrer — que τ_0 est de l'ordre de 10^{-12} s.

E_a représente l'énergie moyenne d'adsorption. (Notons tout de suite que si $\tau_s \simeq 4 \cdot 10^{-10}$ s, $\tau_0 \simeq 10^{-12}$ s et $T \simeq 300^\circ$ K, on trouve pour E_a la valeur de 0,1 eV que nous indiquons plus haut.) On voit que, si $kT \simeq E_a$, ($\tau_s \simeq \tau_0$) prend les valeurs caractéristiques du rebondissement élastique. E_a représente l'énergie cinétique que doit avoir l'atome pour s'échapper dans une direction perpendiculaire à la paroi.

Disons enfin que la formule (I, D, 1) indique comment τ_s — qui est aussi la *durée pendant laquelle agit l'interaction désorientatrice* — varie avec la température. Il est clair que cette formule laisse prévoir un allongement des temps de relaxation quand la température de la paroi augmente. On peut déduire de ces variations une détermination de E_a (indépendante de la précédente) (cf. § IV, B).

2° Nombre d'atomes adsorbés à un instant donné sur la surface.

Nous supposons que la paroi est vierge de contaminations métalliques. Un calcul très simple, utilisant les données numériques ci-après, permet d'évaluer le « degré d'occupation » de la surface par les atomes de Rb, c'est-à-dire le nombre d'atomes adsorbés à un instant donné par atome de la surface :

— nombre d'atomes de Rb par cm^3 en phase vapeur à la pression p de vapeur saturante à 23° C ($p = 10^{-7}$ mm Hg) : $N_1 = 3,3 \cdot 10^9$ atomes/ cm^3 ;

— vitesse moyenne : $\bar{u} = 2,8 \cdot 10^4$ cm/s;

— nombre d'atomes frappant 1 cm^2 de surface, par seconde : $n = \frac{1}{4} N_1 \bar{u} = 2 \cdot 10^{13}$;

— temps moyen d'adsorption (expérimental) : $\tau_s \simeq 4 \cdot 10^{-10}$ s;

— nombre d'atomes adsorbés à un instant donné par cm^2 de surface : $n \tau_s = 8 \cdot 10^3$.

On trouve ainsi qu'il y a, en moyenne, un atome de Rb pour 10^{12} atomes de la surface. La petitesse de ce degré d'occupation entraîne les conséquences suivantes :

a) la distance de deux atomes de Rb sur la surface est très grande par rapport aux dimensions atomiques, si bien que deux tels atomes n'ont aucune chance d'agir l'un sur l'autre.

α) Les phénomènes de désorientation par collision d'échange entre deux atomes de Rb sur la paroi sont exclus.

- β) La formation d'un germe de condensation de Rb est infiniment peu probable : pour qu'un film monomoléculaire, amorce d'un germe à trois dimensions, soit susceptible de se former, il serait nécessaire que le degré d'occupation soit de l'ordre 1 sur une portion de la surface de l'ordre de quelques unités atomiques.

On comprend donc que l'on parvienne à conserver un enduit non contaminé, même à la suite de cycles répétés de chauffage et de refroidissement en présence de vapeur saturante. Les seules chances de contamination se produisent lors du remplissage de la cellule. Nous avons déjà dit que nous prenions de grandes précautions pour les éviter. Nous reviendrons, au chapitre IV, sur ces questions. Rappelons qu'un film de Rb métallique constitue une surface sur laquelle la relaxation est très rapide. Nous avons fait allusion à ce fait à l'occasion de la description de « l'effet queusot ».

b) Les chiffres ci-dessus permettent de calculer l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que tout spin \vec{K} ait subi l'interaction d'un spin \vec{S} : $\tau_S \times 10^{12} \simeq 400$ s. C'est une limite inférieure du temps qui serait nécessaire pour polariser totalement les spins \vec{K} de l'enduit en l'absence de relaxation de ces derniers par collisions avec des spins \vec{S} orientés par pompage optique (même s'il s'agissait de collisions fortes, ce qu'elles ne sont certainement pas). Or ce temps paraît beaucoup plus long que le temps de relaxation des protons dans l'enduit. Nous pensons donc qu'il n'existe pas d'orientation appréciable des spins \vec{K} de l'enduit.

Ceci revient à dire que si l'on prend la moyenne sur un grand nombre de spins \vec{K} à un instant t donné, les composantes $K^{(r)}$, $K^{(0)} = K^z$, $K^{(\pm 1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (K^x \pm iK^y)$ satisfont à la relation :

$$(1, D, 2) \quad \overline{K^{(r)}(t) K^{(r')}(t)} = \frac{1}{3} \overline{|K(t)|^2} \delta_{r, -r'} = \frac{K(K+1)}{3} \delta_{r, -r'}$$

Plus généralement, le calcul développé au chapitre II fait l'hypothèse que \vec{S} interagit avec un champ magnétique n'existant qu'au voisinage de la paroi et suppose que ce champ varie de façon aléatoire en grandeur et en direction d'un point à un autre :

$$(1, D, 3) \quad \overline{\tilde{H}^{(r)}(t) \tilde{H}^{(r')}(t)} = \frac{1}{3} \overline{|\tilde{H}(t)|^2} \delta_{r, -r'} = \frac{1}{3} h^2 \delta_{r, -r'}$$

(le signe ondulé signifie que la moyenne est prise par rapport à tous les atomes de Rb, qui se trouvent à un instant t , donné, sur la paroi).

3° Mouvement de l'atome adsorbé, sur l'enduit.

Pendant le temps d'adsorption τ_S l'atome n'est pas immobile sur la paroi. Deux effets sont susceptibles de le mettre en mouvement :

a) Tout d'abord la surface a une structure atomique, l'énergie d'adsorption peut être tout à fait différente d'un point à l'autre — par exemple près d'un atome de carbone et d'un atome d'hydrogène. Dans ce cas, l'atome adsorbé peut sauter d'un site à l'autre chaque fois que les fluctuations thermiques lui communiquent la quantité d'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre les deux sites : nous

avons vu que c'est ce même phénomène qui permet à l'atome, en franchissant la barrière de potentiel E_a , de retourner en phase vapeur en échappant à l'attraction de la surface.

Soit ΔE_a ($\Delta E_a \gtrsim E_a$) la valeur moyenne de la différence d'énergie d'adsorption entre deux sites voisins, l'atome sera susceptible de migrer d'un site à l'autre si $kT \simeq \Delta E_a$. Il est donc plus facile à l'atome de se déplacer sur la surface que de la quitter : ces phénomènes sont à l'origine de faits bien connus. Si l'on condense un jet atomique de très faible densité sur une surface, il peut se faire que la vitesse de migration latérale sur la surface soit plus rapide que la vitesse d'arrivée des atomes du jet; dans ces conditions, quel que soit le temps que dure l'expérience, il n'y a pas formation d'un miroir au point d'impact.

On montre alors que l'atome reste en moyenne pendant le temps τ'_S (inférieur à τ_S) en un site déterminé. τ'_S varie avec la température

$$(I, D, 4) \quad \tau'_S = \tau'_0 e^{\frac{\Delta E_a}{kT}}$$

τ'_0 est, comme τ_0 , de l'ordre de 10^{-12} s.

Dans le cas où l'enduit est très inhomogène à l'échelle atomique : $\Delta E_a \simeq E_a$, τ'_S est de l'ordre de τ_S .

b) Un second effet est susceptible de mettre l'atome en mouvement quand il est dans un site donné (pendant le temps τ'_S). Les atomes de la surface sont toujours en mouvement d'agitation thermique. Ils se déplacent dans des directions parallèles et perpendiculaires à la surface : il en résulte des fluctuations de l'énergie d'adsorption. Ces fluctuations sont caractérisées par les fréquences des ondes d'agitation thermique (10^{12} s⁻¹).

Ainsi donc, on peut décrire l'atome adsorbé comme sautant d'un site à l'autre à des intervalles de temps de l'ordre de τ'_S et pendant qu'il est en un site, comme vibrant de façon aléatoire autour de sa position d'équilibre avec des fréquences de l'ordre de 10^{12} s⁻¹.

4° Temps de corrélation.

Il est intéressant d'examiner avec cette image, ce que l'on peut dire des temps de corrélation $(\tau_c)_1$ de l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} et $(\tau_c)_2$ de l'interaction spin-orbite \vec{S}, \vec{N} agissant sur l'atome de Rb adsorbé.

a) INTERACTION DIPÔLE-DIPÔLE \vec{S}, \vec{K} .

En deux sites voisins, le champ magnétique $\vec{H}_1(t)$ (dû à \vec{K} et qui relaxe \vec{S}) est produit par des spins \vec{K} différents. Puisque les directions de deux spins \vec{K} voisins ne sont pas corrélées [éq. I, D, 2], le temps de corrélation $(\tau_c)_1$ est *au plus* τ'_S . On peut se demander quelles sont les fluctuations de $\vec{H}_1(t)$ en un site donné, pendant τ'_S .

Tout d'abord, il est légitime de supposer que la direction d'un spin \vec{K} ne change pas (τ'_S est en effet de l'ordre de $4 \cdot 10^{-10}$ s, c'est-à-dire beaucoup plus court que le temps de relaxation des spins \vec{K}). Des fluctuations d'amplitude de $\vec{H}_1(t)$ existent par contre du fait des mouvements d'agitation thermique. Comme l'amplitude des vibrations est

plus petite qu'une distance interatomique et comme la loi de variation de $H_1(t)$ est en $1/r^3$, la valeur moyenne du champ magnétique *en un site* pendant le temps τ'_S est *différente de zéro*. La figure 2 a représente les fluctuations aléatoires des éléments de matrice de l'interaction dipôle-dipôle : petites fluctuations à intervalles de temps de l'ordre de 10^{-12} s (dues aux vibrations thermiques de Rb en un site donné) et fluctuations importantes à des intervalles de temps τ'_S (saut d'un site à un autre). Si la condition $\tau'_S \ll \tau_S$ était réalisée, ces dernières fluctuations se produiraient autour de la valeur moyenne 0.

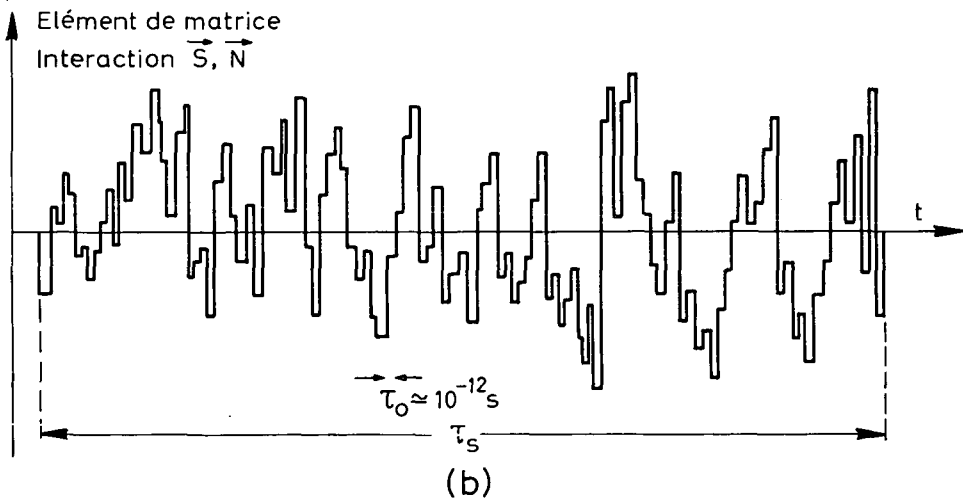
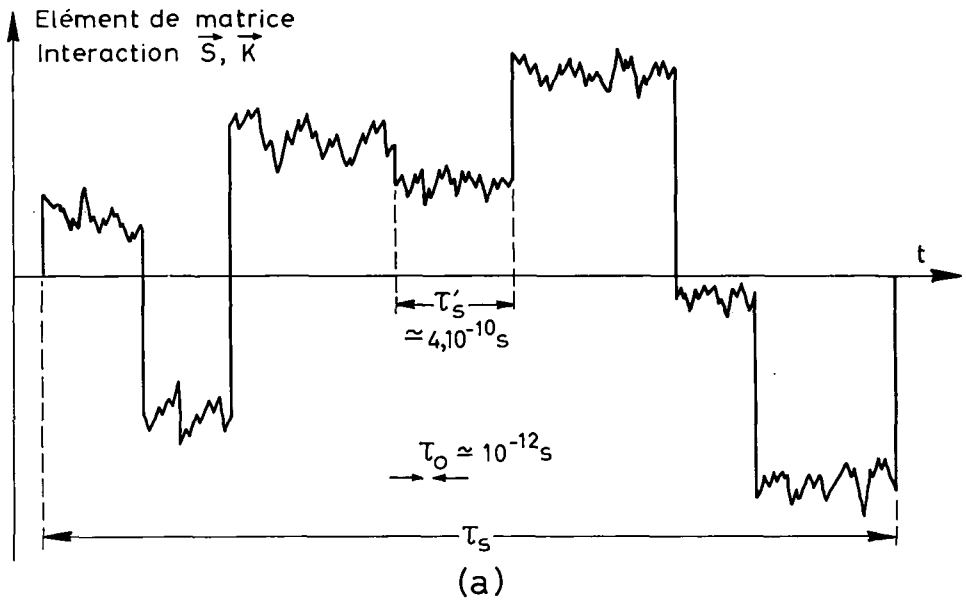


Fig. 2.

En résumé, l'interaction \vec{S}, \vec{K} dure en moyenne le temps τ_S , son temps de corrélation $(\tau_c)_1$ est de l'ordre de τ'_S ; il est possible qu'un second temps de corrélation, très court $\approx 10^{-12}$ s, puisse lui être aussi associé.

b) INTERACTION SPIN-ORBITE $\vec{S} \cdot \vec{N}$.

Nous avons rappelé, au paragraphe I, C, 1, qu'un élément de matrice de cette interaction est proportionnel au moment angulaire orbital relatif des deux atomes entrant en collision et que son *signe* change avec celui de leur *vitesse relative*. Étant donné le mouvement d'agitation thermique d'un atome sur la surface, le *signe* de cette interaction change environ tous les 10^{-12} s et l'interaction se moyenne à zéro au bout d'un temps long comparé à 10^{-12} s. La *figure 2 b* représente les fluctuations aléatoires d'un élément de matrice de l'interaction pendant le temps τ_s .

En résumé, l'interaction $\vec{S} \cdot \vec{N}$ dure en moyenne le temps τ_s mais son temps de corrélation $(\tau_c)_2$ est seulement de l'ordre de 10^{-12} s. Au terme de cette analyse, on comprend l'importance de l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} dans la relaxation d'un atome de Rb adsorbé sur un enduit de paraffine saturée. Elle tient à la longueur du temps de corrélation $(\tau_c)_1$ qui est de l'ordre de τ'_s temps de séjour en un site ($\sim 4 \cdot 10^{-10}$ s). L'interaction $\vec{S} \cdot \vec{N}$ au contraire garde un temps de corrélation $(\tau_c)_2$ (10^{-12} s) comparable à celui qui existe *pour les DEUX interactions* dans la relaxation en phase gazeuse.

Comme nous le verrons au chapitre II, les temps de relaxation sont tous inversement proportionnels au carré moyen de l'amplitude du champ magnétique aléatoire, à son temps de corrélation τ_c et au temps pendant lequel dure l'interaction. Le rapport des probabilités de transition C_1 et C_2 induites par les interactions \vec{S}, \vec{K} ($\overline{|\vec{H}_1(t)|^2} = h_1^2$) et $\vec{S} \cdot \vec{N}$ ($\overline{|\vec{H}_2(t)|^2} = h_2^2$) peut ainsi s'évaluer :

α) lors d'une collision sur la paroi :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_1^2}{h_2^2} \times \frac{(\tau_c)_1}{(\tau_c)_2};$$

β) lors d'une collision en phase gazeuse :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_1^2}{h_2^2}.$$

De la valeur du rapport $(\tau_c)_1/(\tau_c)_2 \simeq 400$, on déduit qu'il suffit que h_1/h_2 soit supérieur à $1/20$ pour que l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} soit prépondérante dans le cas α sans l'être nécessairement dans le cas β .

THÉORIE DE LA RELAXATION MAGNÉTIQUE D'ATOMES ALCALINS

INTRODUCTION

Nous avons décrit, dans le premier chapitre, les résultats expérimentaux qui nous ont permis de montrer que la relaxation se produit sur la paroi, et de déterminer la nature de l'interaction qui en est responsable; en même temps, ces résultats ont justifié le choix d'un modèle (modèle dit avec « moyennage par le mouvement ») et ils nous ont permis de décrire le processus de relaxation à l'aide de paramètres microscopiques : temps d'adsorption τ_s de l'atome sur la paroi, temps de corrélation $(\tau_c)_1, (\tau_c)_2, \dots$ des interactions magnétiques; valeurs quadratiques moyennes h_1, h_2, \dots des champs magnétiques aléatoires agissant sur le spin \vec{S} lors de l'adsorption. Nous pouvons maintenant aborder le calcul théorique lui-même : dans le formalisme d'étude de la relaxation dans les liquides et les gaz, les temps de relaxation s'expriment en fonction des paramètres que nous venons de définir. Des calculs de ce type sont assez nombreux dans la littérature. En particulier dans le livre d'ABRAGAM [1] est traité le cas de deux ensembles de spins \vec{S} et \vec{K} qui interagissent d'une façon aléatoire au cours du temps, par l'intermédiaire de l'interaction dipôle-dipôle entre leurs moments magnétiques. Le cas qui nous intéresse ici est différent : le spin que nous observons \vec{S} ($S = 1/2$) appartient à un atome alcalin ayant une structure hyperfine; outre l'interaction avec le champ magnétique H_0 , les spins \vec{S} sont donc soumis au *couplage statique avec un autre spin* \vec{I} , couplage représenté par le Hamiltonien $a \vec{S} \cdot \vec{I}$. Ce fait modifie sensiblement les résultats décrits dans la référence précédente : d'une part, les temps de relaxation T_1, T_2 peuvent changer de grandeur suivant la multiplicité du spin I , d'autre part les variations de T_1 et T_2 , en fonction du champ H_0 , sont très affectées, car la grandeur relative des Hamiltoniens Zeeman et hyperfin dépend de H_0 . L'interprétation des variations de T_1, T_2, \dots en fonction du champ est donc complexe dans le cas actuel. Cependant plusieurs raisons nous ont poussé à entreprendre cette étude tant sur le plan théorique qu'expérimental; la confrontation des résultats peut en effet donner de nombreuses informations :

— on peut d'abord chercher à vérifier si tous les résultats expérimentaux sont bien compatibles avec le type d'interactions envisagé ici, c'est-à-dire interactions faibles satisfaisant la condition du rétrécissement par le mouvement et n'agissant sur l'atome alcalin que par l'intermédiaire de \vec{S} ;

— il est possible, à partir de cette étude, d'établir s'il existe une ou plusieurs interactions différentes (du type envisagé) agissant simultanément sur \vec{S} , mais sans corrélation entre elles et avec des temps de corrélation différents : $(\tau_c)_1, (\tau_c)_2, \dots$;

— on peut enfin obtenir des renseignements quantitatifs sur les valeurs des paramètres microscopiques de la théorie $\tau_s, (\tau_c)_1, (\tau_c)_2, \dots, h_1, h_2, \dots$.

Or les méthodes usuelles d'étude de l'adsorption d'atomes sur une surface donnent rarement des résultats *quantitatifs* sur la valeur de ces paramètres. Surtout quand le nombre d'atomes adsorbés par unité de surface est très faible, comme c'est ici le cas, les déterminations des *temps d'adsorption* τ_s sont généralement très imprécises.

Les valeurs des *temps de corrélation* sont liées au mouvement de l'atome sur la surface pendant la durée de l'adsorption (cf. § I,D,4).

Toutes ces grandeurs sont donc intéressantes pour comprendre le processus d'adsorption physique et les nombreux phénomènes qui y sont liés.

Les paramètres h_1, h_2 d'autre part caractérisent la force de l'interaction agissant sur \vec{S} et, comme nous le verrons, il est intéressant de les comparer aux sections efficaces de désorientation qui ont été calculées ou mesurées pour les collisions rubidium-molécule diamagnétique en phase gazeuse.

Nos calculs ont déjà été publiés en détail dans deux articles au *Journal de Physique* [15], [16] que nous désignons ci-après comme JP 1 et JP 2. Nous ne les reproduisons pas dans le cadre de la publication actuelle; nous nous contentons d'indiquer simplement, dans une première partie, quelles en sont les étapes successives. Dans une deuxième partie, nous donnons les *résultats* du calcul pour un spin S isolé. Dans la troisième partie, nous rappelons les résultats de JP 1 et JP 2 pour un spin S couplé, par l'interaction hyperfine, à $\vec{S} \cdot \vec{I}$, à un spin nucléaire I *quelconque*. L'exposé des résultats dans cet ordre a l'avantage de distinguer dans l'expression des divers temps de relaxation deux sortes de facteurs :

— ceux liés au type d'interaction envisagée et au modèle utilisé : ils sont indépendants du spin nucléaire I;

— et ceux qui varient au contraire d'un isotope à l'autre : ils font intervenir la multiplicité de l'état fondamental $(2I + 1)$ et l'énergie de couplage hyperfin ΔW . Leur expression est différente suivant que ΔW est grand ou petit devant l'interaction Zeeman et elle devient assez complexe dans le cas intermédiaire; c'est la raison pour laquelle nous sommes amenés, dans cette troisième partie, à distinguer trois cas suivant les valeurs du champ magnétique H_0 .

A. — RAPPEL DES ÉTAPES DU CALCUL THÉORIQUE

Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, et comme nous le décrivons en détail lors de la discussion des résultats expérimentaux, ceux-ci révèlent qu'il existe au moins deux causes de relaxation. La première est l'interaction magnétique avec les spins \vec{K} de la paroi. La deuxième est moins facile à identifier, mais on peut penser qu'elle n'agit que sur \vec{S} et qu'elle peut être décrite par un champ magnétique aléatoire $\vec{H}(t)$.

Il est clair que la première interaction peut aussi être mise sous cette forme, dans laquelle on renonce à analyser l'origine physique du champ $\vec{H}(t)$.

Nous avons donc été amenés à faire le calcul de la relaxation dans les *deux modèles* pour tenir compte des deux interactions présentes. Dans celui où intervient $\vec{H}(t)$, le réseau est décrit « classiquement ». Dans celui où l'on identifie $\vec{H}(t)$ au champ créé par les spins \vec{K} , nous décrivons quantiquement les niveaux d'énergie du spin \vec{K} . Nous désignons ce modèle par « semi-quantique ».

Plutôt que de présenter séparément les résultats qui ont de nombreux points communs, nous les décrivons simultanément en soulignant les différences au fur et à mesure qu'elles se présentent.

1° Cas d'un champ magnétique statique faible : $\omega_S \ll a$.

a) DÉFINITION DES NOTATIONS; RAPPEL DES HYPOTHÈSES.

Nous décrivons d'abord le Hamiltonien statique qui agit sur l'atome alcalin puis le Hamiltonien aléatoire dépendant du temps qui produit la relaxation.

α) Hamiltonien statique.

Dans un champ magnétique nul, le niveau fondamental de l'atome se compose de deux niveaux hyperfins $F_{\pm} = I \pm 1/2$ dont la distance d'énergie est $\Delta W = \frac{2I+1}{2} a$ (a , constante de structure hyperfine). Dans un champ magnétique faible, chaque niveau hyperfin F se décompose en $2F+1$ sous-niveaux, dont la distance est $\omega_F = |g'_F| \omega_S$; ω_S est la pulsation de Larmor du spin S isolé, g'_F est donné par l'expression :

$$(II, A, 1) \quad g'_F = \frac{F(F+1) + S(S+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}.$$

Pour les deux niveaux F_+ et F_- , les facteurs de Landé $2g'_F$ (en négligeant le moment magnétique nucléaire μ_I) prennent des valeurs opposées :

$$(II, A, 2) \quad g'_{F_+} = -g'_{F_-} = \frac{1}{2I+1}.$$

Nous supposons, dans ce premier paragraphe, que H_0 est suffisamment petit pour que F reste un bon nombre quantique. Nous utilisons les opérateurs de projection sur les états F_+ et F_- :

$$(II, A, 3, a) \quad P_{F_+} = \frac{2\vec{S} \cdot \vec{I} + I + 1}{2I + 1};$$

$$(II, A, 3, b) \quad P_{F_-} = \frac{2\vec{S} \cdot \vec{I} - I}{2I + 1}.$$

A l'aide de ces opérateurs, le Hamiltonien statique agissant sur l'ensemble des spins \vec{S} et des spins \vec{K} est :

$$(II, A, 4, a) \quad \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0(S) - \omega_K K^z$$

avec :

$$(II, A, 4, b) \quad \mathcal{H}_0(S) = a \vec{S} \cdot \vec{I} + \sum_{F+F-} P_F g'_F \omega_S F^z.$$

Dans toute la suite, nous exprimons les énergies en unités de pulsation.

β) *Hamiltonien d'interaction.*

— Le type général d'interaction que nous envisageons dans le présent travail est l'interaction de \vec{S} , avec un champ magnétique n'existant qu'au voisinage de la paroi; ce champ varie de façon aléatoire en grandeur et en direction d'un point à un autre. Du fait du mouvement des atomes, les composantes du champ magnétique que voit un spin \vec{S} sont des fonctions aléatoires du temps $H^{(n)}(t)$.

$$\mathcal{H}_1(t) = \gamma_S \vec{H}(t) \cdot \vec{S}.$$

Rappelons que \mathcal{H}_1 satisfait au critère de moyennage par le mouvement (§ I, A) et qu'on peut traduire toutes les hypothèses concernant cette interaction par les équations :

$$(II, A, 6, a) \quad \overline{|\mathcal{H}_1|^2} \tau_c^2 \ll 1;$$

$$(II, A, 6, b) \quad \overline{\mathcal{H}_1(t)} = 0;$$

$$(II, A, 6, c) \quad \overline{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t - \tau)} = \frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_v} \widetilde{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t)} e^{-\tau/\tau_v}.$$

La moyenne figurant dans le premier membre porte sur l'ensemble de *tous* les atomes (dans la vapeur et sur la paroi), celle du second membre ne porte que sur la fraction

$\frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_v}$ des atomes adsorbés à un instant t donné.

$\mathcal{H}_1(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire : $\widetilde{\mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t)}$ ne dépend pas du temps. Cette expression fait intervenir des quantités du type :

$$(II, A, 6, d) \quad \widetilde{H^{(r)}(t) H^{(r')}(t)} = \frac{h^2}{3} \delta_{r, -r'}.$$

Cette dernière équation exprime qu'il n'existe aucune corrélation entre les composantes de $\vec{H}(t)$ suivant deux directions orthogonales.

— On peut faire le calcul en gardant au Hamiltonien $\mathcal{H}_1(t)$ la forme précédente ou en l'explicitant si on précise son origine. Dans le cas où il est produit par les moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu}_K$ des protons de l'enduit qui constitue la paroi, le hamiltonien d'interaction prend la forme : (BETHE-SALPETER [14]) :

$$(II, A, 7) \quad \mathcal{H}_1(t) = - \frac{8\pi}{3} h \gamma_S \gamma_K \delta^3(\vec{r}_{SK}) \vec{S} \cdot \vec{K} + \frac{h \gamma_S \gamma_K}{r_{SK}^3} \left[\vec{S} \cdot \vec{K} - 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r}_{SK})(\vec{K} \cdot \vec{r}_{SK})}{r_{SK}^2} \right].$$

REMARQUE : le symbole h représente la constante de Planck divisée par 2π ; il ne pas être confondu avec le symbole \hbar qui figure dans l'expression (II, A, 6, d).

\mathcal{H}_1 est fonction aléatoire du temps par l'intermédiaire des coordonnées de *position relative* de $\vec{\mu}_S$ et $\vec{\mu}_K$: r_{SK} , θ , φ (fig. 3). Les deux termes de \mathcal{H}_1 correspondent respectivement à l'interaction de contact (partie scalaire) et à l'interaction dipôle-dipôle (partie tensorielle).

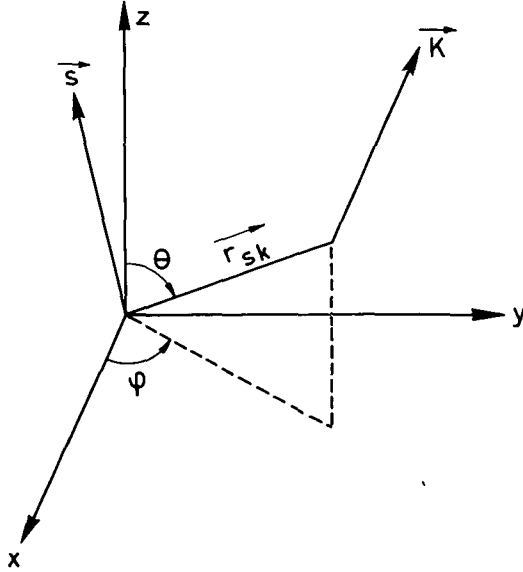


Fig. 3.

Suivant la méthode habituelle, nous décomposons \mathcal{H}_1 en opérateurs A^{lm} agissant sur l'ensemble des spins \vec{S} et \vec{K} , ayant la caractéristique d'induire des transitions à m quanta entre deux états propres de \mathcal{H}_0 :

$$\Delta(m_S + m_K) = m, \quad -l \leq m \leq l.$$

Les opérateurs A^{lm} sont construits à partir de $S^{(r)}$ et $K^{(r)}$ ($r = 0, \pm 1$) que nous définissons comme des harmoniques sphériques :

$$(II, A, 8) \quad \begin{aligned} S^{(0)} &= S^z, & K^{(0)} &= K^z \\ S^{(\pm 1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S^x \pm iS^y), & K^{(\pm 1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(K^x \pm iK^y). \end{aligned}$$

Leur expression générale est :

$$A^{lm} = \sum_r \alpha_r^{lm} S^{(r)} K^{(m-r)}.$$

Nous donnons la valeur des coefficients numériques α_r^{lm} dans JP 1 (éq. 11) (les carrés de ces coefficients sont proportionnels aux carrés des coefficients de CLEBSCH GORDAN $|(l m | 1 r 1 m - r)|^2$; les opérateurs A^{lm} se transforment par rotation comme des harmoniques sphériques d'ordre l et de rang m).

L'expression de $\mathcal{H}_1(t)$ en fonction des opérateurs A^{lm} est la suivante :

$$(II, A, 9) \quad \mathcal{H}_1(t) = \sum_{lm} a_l F^{lm}(t) A^{lm}.$$

L'opérateur $\mathcal{H}_1(t)$ est hermitique. Les seules valeurs de l sont 0 et 2. Elles correspondent aux parties scalaire et tensorielle de l'interaction. Les notations sont :

$$\begin{aligned} a_0 &= \gamma_S \gamma_K \hbar 8\pi/3, \\ a_2 &= \gamma_S \gamma_K \hbar \sqrt{\pi/5}. \end{aligned}$$

Les grandeurs $F^{lm}(t)$, par l'intermédiaire de r, θ, φ , sont des fonctions aléatoires du temps, de la forme :

$$\begin{aligned} F^{lm} &= f_0(r) Y^{lm}(\theta, \varphi), \\ f_0(r) &= \delta^3(\vec{r}_{SK}), \\ f_2(r) &= 1/r_{SK}^3. \end{aligned}$$

$Y^{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques d'ordre l et de rang m .

Nous avons choisi la phase des harmoniques sphériques de telle sorte que :

$$(II, A, 10, a) \quad F^{lm} = F^{l-m*}.$$

Avec cette convention, la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques s'écrit :

$$(II, A, 10 b) \quad \int Y^{lm} Y^{l'm'} d\Omega = \delta_{m, -m'} \delta_{l, l'}.$$

L'expression (II, A, 7) de $\mathcal{H}_1(t)$ ne fait que préciser l'interaction très générale $\mathcal{H}_1(t) = \gamma_S \vec{H}(t) \cdot \vec{S}$: elle fait intervenir davantage de paramètres pour décrire le réseau : $\vec{r}_{SK}(r, \theta, \varphi)$ et $\vec{\mu}_K$ (caractérisé par γ_K et \vec{K}). Il est intéressant d'examiner dans ces conditions ce qu'impliquent les équations (II, A, 6) qui traduisent les hypothèses fondamentales du modèle dans lequel nous travaillons.

— Il n'est pas nécessaire de revenir sur (II, A, 6, a) qui fait intervenir la grandeur de l'interaction et la valeur du temps de corrélation; nous considérons cette condition comme imposée par l'expérience.

— Envisageons maintenant la signification de (II, A, 6, b) en ce qui concerne l'interaction entre spins \vec{S} et \vec{K} . L'interaction est en $1/r^3$; elle se fait à courte distance. Nous admettons que \vec{S} interagit à un instant donné avec *un seul* spin \vec{K} , son plus proche voisin. Si l'on considère l'ensemble des atomes adsorbés à un instant t donné, il paraît légitime de supposer que toutes les valeurs de θ et φ sont également probables. Nous faisons de plus l'hypothèse qu'il n'existe pas de corrélation entre l'orientation de \vec{K} et celle du rayon vecteur \vec{r}_{SK} . Dans ces conditions, l'équation (II, A, 6, b) est vérifiée; elle résulte de : $\int Y^{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = 0$.

— L'équation (II, A, 6, c) permet d'évaluer la *corrélation* moyenne entre les perturbations aux instants t et $t - \tau$: $\overline{\mathcal{J}\mathcal{E}_1(t) \mathcal{J}\mathcal{E}_1(t - \tau)}$ (la moyenne portant sur l'ensemble de tous les atomes). Elle doit être considérée comme une conséquence de la définition du temps de corrélation et du fait que seule la fraction $\frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_\sigma}$ des atomes qui sont adsorbés interagissent avec des spins \vec{K} . Elle ne nécessite aucune hypothèse supplémentaire.

— Si nous examinons l'opérateur indépendant du temps $\widetilde{\mathcal{J}\mathcal{E}_1(t) \mathcal{J}\mathcal{E}_1(t)}$, nous trouvons (II, A, 9) qu'il fait intervenir deux types de facteurs :

$$\widetilde{F^{lm}(t) F^{l'm'}(t)} \quad \text{et} \quad K^{(m-r)} K^{(m'-r')}.$$

Les expressions $\widetilde{F^{lm}(t) F^{l'm'}(t)}$ s'évaluent à l'aide de la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques; elles font intervenir les quantités :

$$(II, A, 11, a) \quad 1/(R_2)^6 = 1/|r_{SK}(t)|^6;$$

$$(II, A, 11, b) \quad 1/(R_0)^6 = |\delta^3(\vec{r}_{SK}(t))|^2 = |\psi_K|^4,$$

(ψ_K représente la valeur de la partie radiale de la fonction d'onde de l'électron de spin \vec{S} au niveau du noyau de spin \vec{K}). On obtient ainsi :

$$(II, A, 12) \quad \widetilde{F^{lm}(t) F^{l'm'}(t)} = \frac{1}{R_0^6} \delta_{l,l'} \delta_{m,-m'}.$$

Cette équation indique que l'interaction scalaire et l'interaction tensorielle agissent sans aucune corrélation entre elles.

Quand on écrit l'équation d'évolution de la matrice densité, on trouve que les opérateurs $K^{(m-r)} K^{(-m-r')}$ agissent sur la matrice densité $\sigma_{(S, K)}$ de l'ensemble des spins \vec{S} et \vec{K} (voir (II, A, 14, b) ci-dessous). En fait, les observations portent sur le système des spins \vec{S} et peuvent se décrire à l'aide de la seule matrice densité $\sigma = \text{Tr}_K \sigma_{(S, K)}$. Pour évaluer σ , nous faisons l'hypothèse fondamentale que les spins \vec{K} demeurent à l'équilibre thermique malgré leur interaction avec les spins \vec{S} et que la matrice densité des spins \vec{K} reste proportionnelle à la matrice unité. C'est en fait l'équivalent en langage quantique de l'hypothèse que nous avons faite sur les composantes du champ $\vec{H}(t)$. Nous l'avons justifiée au paragraphe I, D, 2.

$$(II, A, 13, a) \quad \text{Tr}_K \left\{ \widetilde{K^{(m-r)} K^{(-m-r')}} \sigma_{(S, K)} \right\} = \frac{K(K+1)}{3} \delta_{r,-r'} \sigma.$$

On peut comparer cette expression à (II, A, 6, d).

$$(II, A, 13, b) \quad \widetilde{H^{(r)}(t) H^{(r')}(t)} \sigma = \frac{h^2}{3} \delta_{r,-r'} \sigma.$$

Cette hypothèse signifie que la capacité calorifique du réseau est considérée comme très grande devant celle du système de spins \vec{S} . (Dans les deux équations (II, A, 13), σ désigne dans chaque cas la matrice densité de l'ensemble des spins \vec{S}).

Il existe donc un parallèle étroit entre la description classique du réseau ($\vec{H}(t)$), et la description semi-quantique (seuls les degrés de liberté de spin du réseau sont traités quantiquement; le réseau possède une suite discrète de niveaux d'énergie distants de ω_K). Nous avons explicitement effectué les calculs dans les deux hypothèses (JP 1, 2). Nous nous contentons d'en indiquer ci-après les principales étapes qui sont les mêmes dans les deux cas. Lorsque nous énonçons les résultats relatifs à la relaxation d'un spin \vec{S} isolé (II, B), nous donnons d'abord le résultat « classique », valable quelle que soit l'origine du champ $\vec{H}(t)$, puis nous précisons la forme de ce résultat, lorsqu'on suppose que les spins \vec{K} sont la cause de ce champ. Nous signalons alors ce que la description semi-quantique apporte de différent par rapport à la description classique. Disons tout de suite qu'en ce qui concerne les résultats théoriques susceptibles de vérification expérimentale, les deux points de vue conduisent aux mêmes conclusions.

REMARQUE. — Le problème de la relaxation d'atomes alcalins *en phase gazeuse*, sous l'effet des collisions avec un gaz étranger, peut aussi être traité par la méthode que nous décrivons ci-dessous. Les conditions à cela sont que les collisions n'agissent sur l'atome que par l'intermédiaire de son spin électronique et qu'elles soient des collisions faibles (satisfaisant la condition de rétrécissement par le mouvement). Les temps τ_c et τ_s doivent alors être l'un et l'autre remplacés par la durée de la collision; le temps τ_v (séparant deux collisions sur la paroi) doit être remplacé par le temps qui sépare deux collisions successives subies par le même atome alcalin sur deux molécules de gaz étranger.

b) ÉQUATION D'ÉVOLUTION DE LA MATRICE DENSITÉ.

α) *Mise en équation.*

— Considérons d'abord le point de vue *classique* de la description du réseau. L'évolution de la matrice densité des spins \vec{S} s'écrit dans le formalisme général de la relaxation dans les liquides et les gaz :

$$(II, A, 14, a) \quad \frac{d\sigma^*}{dt} = - \int_0^\infty d\tau \left[\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t - \tau), \sigma^*(t)] \right],$$

$\mathcal{H}_1(t)$ est le Hamiltonien $\gamma_S \vec{H}(t) \cdot \vec{S}$.

$\mathcal{H}_1^*(t)$ et $\sigma^*(t)$ sont écrits en représentation d'interaction par rapport à $\mathcal{H}_0(S)$ [expression (II, A, 4, b)] :

$$\begin{aligned} \sigma^*(t) &= e^{i\mathcal{H}_0(S)t} \sigma e^{-i\mathcal{H}_0(S)t}, \\ \mathcal{H}_1^*(t) &= e^{i\mathcal{H}_0(S)t} \mathcal{H}_1 e^{-i\mathcal{H}_0(S)t}. \end{aligned}$$

La moyenne figurant dans (II, A, 14, a) doit être prise sur l'ensemble de tous les atomes : cette opération s'effectue en utilisant les relations (II, A, 6, c) et (II, A, 6, d).

— Si l'on adopte la description *semi-quantique* du réseau qui fait intervenir les spins \vec{K} , on écrit une équation du même type que (II, A, 14, a) relative cette fois à l'évolution de la matrice densité de l'ensemble des spins \vec{S} et \vec{K} , $\sigma_{(S, K)}$, sous l'effet du Hamiltonien $\mathcal{H}_1(t)$ [expression (II, A, 7)] :

$$(II, A, 14, b) \quad \frac{d\sigma_{(\vec{S}, \mathbf{K})}^*}{dt} = \int_0^\infty d\tau \left[\overline{\mathcal{J}\mathcal{C}_1^*(t), [\mathcal{J}\mathcal{C}_1^*(t - \tau), \sigma_{(\vec{S}, \mathbf{K})}^*(t)]} \right].$$

$\mathcal{J}\mathcal{C}_1^*(t)$ et $\sigma_{(\vec{S}, \mathbf{K})}^*(t)$ sont écrits en représentation d'interaction par rapport à \mathcal{H}_0 [expression (II, A, 4, a)].

La moyenne figurant dans (II, A, 14, b) doit être prise sur l'ensemble des spins \vec{S} et \vec{K} en utilisant les relations (II, A, 6, c) (II, A, 12) et (II, A, 13, a).

Les opérations de moyennes effectuées sur l'équation d'évolution initiale (II, A, 14 a ou b) aboutissent *dans les deux cas* à l'équation d'évolution de la matrice densité $\sigma^*(t)$, relative seulement aux spins \vec{S} . Nous allons maintenant considérer l'aspect de cette équation plus en détail.

REMARQUE. — Les opérateurs $S^{(r)}$ figurant dans $\mathcal{J}\mathcal{C}_1(t)$ ne commutent pas avec le terme hyperfin de $\mathcal{H}_0(S)$. Aussi pour évaluer $\mathcal{J}\mathcal{C}_1(t)$ nous sommes amenés à faire la décomposition suivante :

$$(II, A, 15) \quad S^{(r)} = \sum_p S_p^{(r)} \quad \text{avec} \quad p = 0, \pm 1.$$

Par définition, l'opérateur $S_p^{(r)}$ agissant sur un état $|F, m_F\rangle$ augmente F de p unités : il n'a donc d'éléments de matrice qu'entre l'état $|F, m_F\rangle$ et l'écart $|F + p, m_F + r\rangle$.

β) *Simplification à l'aide de l'approximation séculaire.*

L'équation d'évolution de $\sigma^*(t)$ représente un système d'équations différentielles linéaires couplant $\frac{d}{dt} \sigma_{F', m'_F}^{* F, m_F}$ aux seuls éléments ⁽¹⁾ de matrice $\sigma_{F', m'_F - r}^{* F, m_F - r}$ (F_2 et F'_2 peuvent être égaux à F_1 et F'_1 ou être différents, r est égal à 0 ou ± 1). Dans cette équation, le terme $\sigma_{F', m'_F - r}^{* F, m_F - r}$ est précédé d'un coefficient $e^{-i\Delta\omega t}$.

$$\Delta\omega = (\omega_{F_1, m_{F_1}} - \omega_{F'_1, m'_{F_1}}) - (\omega_{F_2, m_{F_2} - r} - \omega_{F'_2, m'_{F_2} - r}).$$

Lorsque $\Delta\omega$ est nul, on dit qu'on a affaire à un terme « séculaire »; les autres termes oscillent rapidement à la fréquence $\Delta\omega$.

$\Delta\omega$ est nul par exemple pour un terme couplant une population ($F_1 = F'_1, m_F = m'_F$) à une population ($F_2 = F'_2$). Par contre, il est de l'ordre de $\pm \Delta W$ si l'on couple une population à une cohérence hyperfine ($F_2 \neq F'_2$). (Notons qu'il n'existe pas de termes couplant une population à une cohérence Zeeman.) $\Delta\omega$ peut enfin être de l'ordre de $\pm 2 |g'_F| \omega_S$ pour des termes couplant certaines cohérences à d'autres.

Si l'on ne tient compte que des *termes séculaires*, on obtient un système différentiel linéaire à coefficients *constants* par rapport aux variables $\sigma_{F', m'_F}^{* F, m_F}$. Nous pouvons

(1) Par définition $\sigma_{F', m'_F}^{* F, m_F} = \langle F m_F | \sigma^* | F' m'_F \rangle$.

trouver sa solution : comme nous le verrons par la suite, un élément de matrice $\sigma_{F'_1 m'_F}^{F_1 m_F}$ évolue avec plusieurs constantes de temps dont les valeurs restent toujours voisines de celles de $(T_1 \dots)$ qui interviennent dans l'évolution de $\langle S^z \rangle$. On démontre [10] que l'existence de chaque terme non séculaire oscillant à la fréquence $\Delta\omega/2\pi$, apporte une correction d'ordre $1/\Delta\omega T_1$ à la solution précédente de $\sigma^*(t)$. Dans la résolution de l'équation d'évolution, *il est donc justifié de tenir compte seulement de l'existence des termes pour lesquels est réalisée la condition :*

$$(II, A, 16) \quad |\Delta\omega| T_1 \ll 1.$$

Le résultat de l'approximation séculaire se résume ainsi : les équations de la relaxation ne couplent entre eux que les éléments de la matrice densité dont les fréquences propres ne diffèrent que d'une quantité inférieure à $1/2\pi T_1$.

Expérimentalement, nous avons mesuré des temps de relaxation $T_1 \gtrsim 0,1$ s. La condition $\Delta W T_1 \gg 1$, est par suite, toujours réalisée; pour que la condition $g'_F |\omega_S T_1 \gg 1$ le soit, il suffit que le champ statique soit grand devant 10^{-6} gauss, condition très largement satisfaite dans nos expériences. En résumé, nous pouvons toujours négliger, dans le système différentiel, tous les termes oscillant aux fréquences ΔW et $g'_F |\omega_S$. Nous examinons en détail les conséquences de l'approximation séculaire sur l'évolution, $\frac{d}{dt} \sigma_{F'_1 m'_F}^{F_1 m_F}$, d'une population, d'une cohérence hyperfine et d'une cohérence Zeeman.

PREMIER CAS : *évolution des populations :*

$$F_1 = F'_1, m_F = m'_F; \quad \omega_{F_1 m_F} - \omega_{F'_1 m'_F} = 0.$$

La condition (II, A, 16) s'écrit :

$$|\omega_{F_2 m_{-r}} - \omega_{F'_2 m'_{F-r}}| \cdot T_1 \ll 1;$$

elle ne peut être réalisée que si $F_2 = F'_2$, c'est-à-dire si $\sigma_{F'_2 m'_{F-r}}^{F_2 m_{-r}}$ est une population : les *populations sont couplées entre elles, mais elles ne sont pas couplées aux cohérences*. L'étude théorique et expérimentale de l'évolution des populations et de toute grandeur longitudinale (calcul et mesure de T_1) peut donc se faire sans que l'on ait à se préoccuper de l'existence d'une cohérence Zeeman dans l'état initial.

DEUXIÈME CAS : *évolution des cohérences hyperfines :*

$$F_1 \neq F'_1; \quad \omega_{F_1 m_F} - \omega_{F'_1 m'_F} \simeq \Delta W.$$

La condition (II, A, 16) exige $|\omega_{F_2 m_{F-r}} - \omega_{F'_2 m'_{F-r}}| \simeq \Delta W$, c'est-à-dire $F_2 = F_1$, $F'_2 = F'_1$: la relaxation couple uniquement les cohérences hyperfines à d'autres cohérences hyperfines.

Nous supposons qu'à l'instant initial la matrice $\sigma^*(t)$ est diagonale en F, nous voyons que cette propriété subsiste sous l'effet de la relaxation. Nous pouvons donc

décomposer la matrice σ^* en deux sous-matrices correspondant chacune à un niveau hyperfin :

$$\begin{aligned}\sigma^* &= \sigma_{F_+}^* \sigma_{F_-}^*, \\ \sigma_{F_+}^* &= P_{F_+} \sigma^* P_{F_+}, \\ \sigma_{F_-}^* &= P_{F_-} \sigma^* P_{F_-}.\end{aligned}$$

Nous étudierons séparément l'équation d'évolution de chacune de ces sous-matrices.

TROISIÈME CAS : *évolution des cohérences Zeeman* :

$$F_1 = F_1', \quad m_F \neq m_F'; \quad |\omega_{F_1 m_F} - \omega_{F_1 m_F'}| \simeq |g_F'| \omega_S.$$

La condition II, A, 16 s'écrit :

$$|(\omega_{F_1 m_F} - \omega_{F_1 m_F'}) - (\omega_{F_2 m_F - r} - \omega_{F_2 m_F' - r})| \cdot T_2 \ll 1.$$

Cette condition est réalisée sur la *figure 4 a*.

Il est clair que si les facteurs de Landé des deux niveaux sont différents, l'égalité précédente n'est possible que si $F_1 = F_2$. C'est en particulier ce qui se passe pour les sous-niveaux F_+ et F_- de l'état fondamental des alcalins : *il ne peut y avoir de transfert de cohérence Zeeman d'un niveau hyperfin à l'autre* parce que les fréquences de Larmor de F_+ et F_- sont de signes opposés (*fig. 4 b*).

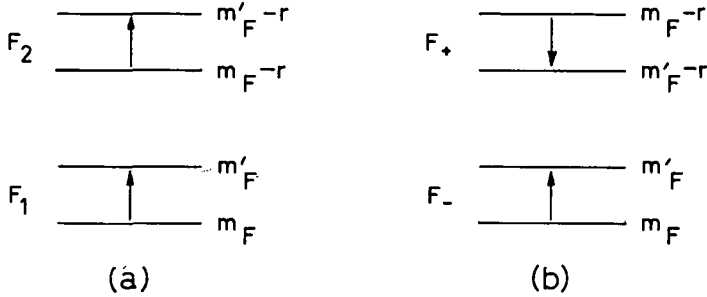


Fig. 4.

Pour que deux cohérences Zeeman $\sigma_{F m_F}^{F m_F'}$ et $\sigma_{F m_F - r}^{F m_F' - r}$ ($r = \pm 1$) soient couplées à l'intérieur d'un niveau F, il faut que les résonances correspondantes *soient confondues à la largeur de relaxation* près. Ceci implique que la valeur du champ magnétique satisfait à la condition :

$$(II, A, 17, a) \quad H_0 < \overline{H}_0,$$

\overline{H}_0 étant la valeur du champ telle que :

$$(II, A, 17, b) \quad |(\omega_{F m_F} - \omega_{F m_F'}) - (\omega_{F m_F \pm 1} - \omega_{F m_F' \pm 1})| \cdot T_2 = 1.$$

(Dans le cas de ⁸⁷Rb, la valeur de \overline{H}_0 est de l'ordre de 50 milligauss.)

En résumé, dans le cas où $H_0 < \overline{H_0}$, une cohérence Zeeman est couplée à elle-même et aux deux cohérences voisines ($r = 0, \pm 1$). Tous les résultats dont nous venons de donner la signification physique sont traduits algébriquement sur les équations (II, A, 20) ci-après décrivant l'évolution de $\sigma_{\mathbb{F}_+}^*$. La matrice $\overline{\sigma_{\mathbb{F}_-}^*}(t)$ qui figure dans cette équation est la matrice *diagonale* qui a les mêmes éléments diagonaux que $\sigma_{\mathbb{F}_-}^*(t)$. Il est donc intéressant de remarquer que $\sigma_{\mathbb{F}_+}^*(t)$ est couplée à $\sigma_{\mathbb{F}_+}^*(t)$ et à $\overline{\sigma_{\mathbb{F}_-}^*}(t)$ (et non pas à $\sigma_{\mathbb{F}_-}^*(t)$: pour la raison que nous avons déjà signalée la relaxation ne permet pas le couplage entre des cohérences Zeeman appartenant à des niveaux hyperfins différents.

Dans le cas $H_0 > \overline{H_0}$, les équations (II, A, 20) ne sont plus valables pour décrire l'évolution des éléments *non diagonaux* de $\sigma_{\mathbb{F}_+}^*$ et $\sigma_{\mathbb{F}_-}^*$. Une cohérence Zeeman n'est alors plus couplée qu'à elle-même. Son équation d'évolution est plus simple; on peut l'obtenir en ne tenant compte que du terme $r = 0$ dans le second membre de (II, A, 20). Il importe de noter que les équations (II, A, 20) sont toujours *valables* pour décrire l'évolution des *populations*, pourvu que le champ magnétique soit assez faible pour que ω_S soit petit devant a . Ces équations permettent l'étude de la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ et des aimantations longitudinales $\langle S^z \rangle$ et $\langle I^z \rangle$ qui s'expriment linéairement en fonction des populations.

γ) *Définition des fonctions J (Ω).*

Il apparaît dans le calcul plusieurs intégrales du même type :

$$\int_0^\infty d\tau e^{i\Omega\tau} e^{-\tau/\tau_c} = \frac{1}{2} J(\Omega) - ik(\Omega).$$

$J(\Omega)$ est la transformée de Fourier pour la fréquence $\Omega/2\pi$ de la fonction de corrélation de la perturbation :

$$(II, A, 18) \quad J(\Omega) = 2\tau_c/1 + \Omega^2\tau_c^2.$$

Nous ne tiendrons pas compte du terme imaginaire qui produit seulement un déplacement des niveaux d'énergie petit devant leur largeur. Nous posons pour la suite :

$$(II, A, 19) \quad J(\Omega)/J(0) = j(\Omega).$$

Les valeurs de Ω qui interviennent sont les distances des niveaux d'énergie du système de spins entre lesquels la relaxation est susceptible d'induire des transitions.

En négligeant $\omega_{\mathbb{F}}/\Delta W$, $\omega_{\mathbb{K}}/\Delta W$ et $\omega_{\mathbb{K}}/\omega_{\mathbb{F}}$ devant l'unité, les seules valeurs de $j(\Omega)$ qui interviennent dans les résultats sont alors $j(\Delta W)$, $j(\omega_{\mathbb{F}})$ (et $j(\omega_{\mathbb{K}})$ lorsqu'on décrit le réseau à l'aide de spins \vec{K}).

δ) *Résultats.*

L'évolution $\frac{d}{dt} \sigma_{\mathbb{F}_\pm}^*$ de $\sigma_{\mathbb{F}_\pm}^*$ s'exprime linéairement en fonction de $j(\Delta W)$, $j(\omega_{\mathbb{F}})$ et $j(\omega_{\mathbb{K}})$ [cf. éq. (30) de JP1]. Il nous paraît plus intéressant de séparer $\frac{d}{dt} \sigma_{\mathbb{F}_\pm}^*$ en deux termes :

$$(II, A, 20, a) \quad \frac{d}{dt} \sigma_{F_+}^* = \left(\frac{d}{dt} \sigma_{F_+}^* \right)_1 + \left(\frac{d}{dt} \sigma_{F_+}^* \right)_2,$$

chacun d'eux ayant une interprétation physique simple :

Le premier existe seul dans le cas où $j(\Delta W) = 0$, c'est-à-dire pour les valeurs de τ_c telles que $\tau_c \gg 1/\Delta W$. Le second existe seul dans le cas du rétrécissement extrême : $j(\Delta W) = j(\omega_F) = j(\omega_K) = 1$, c'est-à-dire pour les valeurs de τ_c telles que $\tau_c \ll 1/\Delta W$.

Nous obtenons, dans l'hypothèse du calcul « classique » :

$$(II, A, 20, b) \quad \left(\frac{d}{dt} \sigma_{F_+}^* \right)_1 = -\frac{C}{2} \sum_r \left[S_p^{(r)}, [S_p^{(-r)}, \sigma_{F_+}^*(t)] \right] \left(j(r\omega_F) - j(\Delta W) \right);$$

(II, A, 20 c)

$$\left(\frac{d}{dt} \sigma_{F_+}^* \right)_2 = -\frac{C}{2} \sum_{p,r} \left\{ P_{F_+} \left[S_p^{(r)}, [S_p^{(-r)}, \sigma_{F_+}^*(t)] \right] P_{F_+} + P_{F_+} \left[S_p^{(r)}, [S_p^{(-r)}, \bar{\sigma}_{F_-}^*(t)] \right] P_{F_+} \right\} j(\Delta W)$$

avec $p = 0, \pm 1$.

Les équations relatives $\sigma_{F_-}^*$ s'obtiennent en échangeant F_+ et F_- dans (II, A, 20).

C est donné par l'expression que nous analysons au paragraphe II, B, 1 :

$$C = \frac{2}{3} \frac{\gamma_S^2 h^2 \tau_c \tau_S}{\tau_S + \tau_v}$$

Dans la description « semi-quantique » du réseau, l'équation (II, A, 20, b) est légèrement différente : à la place de $j(r\omega_F)$, il intervient les fonctions $j(r\omega_F + m\omega_K)$ pondérées par les coefficients $\frac{|\alpha_r^{lm}|^2}{\sum_m |\alpha_r^{lm}|^2}$ (éq. 32 de JP 1).

c) ÉQUATION D'ÉVOLUTION DES OBSERVABLES.

Dans nos expériences en champ faible, nous mesurons soit la polarisation électronique $\langle S^z \rangle$ des atomes de Rubidium, soit une combinaison linéaire des populations des 2 niveaux hyperfins $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. Le procédé de détection de ces observables sera décrit dans le chapitre III. Nous n'avons fait aucune mesure expérimentale des temps de relaxation *transversaux* (à cause des inhomogénéités statiques dans le volume de la cellule); nous avons néanmoins calculé les temps de relaxation de l'aimantation électronique *transversale*, car la *comparaison* des valeurs des constantes de temps longitudinales et transversales présente un certain intérêt.

Étant donné un opérateur Q représentant l'observable Q, il nous reste à calculer, à ce stade, l'évolution en fonction du temps de $\langle Q \rangle^* = \text{Tr} \left\{ \sigma^* Q \right\}$.

$\frac{d \langle Q \rangle^*}{dt}$ se calcule à partir des équations d'évolution de $\sigma_{F_+}^*$ (II, A, 20) et des équations analogues relatives à $\sigma_{F_-}^*$. Le plus simple et le plus instructif consiste à effectuer le calcul en deux étapes, en traitant successivement le cas $j(\Delta W) = 0$ et le cas du rétrécissement extrême $j(\Delta W) = j(0)$. L'équation d'évolution dans le cas général (τ_c quelconque) se déduit immédiatement de l'étude de ces deux cas particuliers.

L'ensemble des résultats relatifs à l'évolution, *en champ faible*, des diverses observables que nous avons étudiées est présenté ci-après, dans le paragraphe II, C, 1.

Les calculs peuvent être menés sous forme *opératoire*. Ils utilisent des propriétés d'algèbre et surtout de commutation des moments angulaires. Nous avons groupé en appendice de JP 1 les remarques qui permettent de rétablir les résultats.

2° Cas d'un champ magnétique H_0 fort.

Les hypothèses en ce qui concerne le champ magnétique statique sont maintenant les suivantes :

$$\omega_S > a, \quad \omega_I < a.$$

Nous employons la méthode de perturbation et prenons pour Hamiltonien statique principal des atomes : $\overline{\mathcal{H}}_0 = \omega_S S^z$, considérant $-\omega_I I^z + a \vec{S} \cdot \vec{I}$ comme une perturbation de $\overline{\mathcal{H}}_0$. Au premier ordre, le Hamiltonien de perturbation s'écrit :

$$\overline{\mathcal{H}}'_0 = -\omega_I I^z + a S^z I^z.$$

En remplaçant $\mathcal{H}_0(S)$ par $\overline{\mathcal{H}}_0 + \overline{\mathcal{H}}'_0$, on commet sur la position des niveaux d'énergie une erreur relative de l'ordre de $(a/\omega_S)^2 = \frac{1}{x^2}$ ($x \gg 1$) et sur le carré des coefficients des fonctions d'onde une erreur relative également de l'ordre de $1/x^2$ (on prend pour états propres des états $m_S = +1/2$ et $m_S = -1/2$ alors que les états propres de $\mathcal{H}_0(S)$ sont un mélange dans la proportion $1/x$ de $m_S = \mp 1/2$ et de $m_S = \pm 1/2$.)

Rien n'est changé en ce qui concerne le Hamiltonien d'interaction. Le calcul de la relaxation *du spin* \vec{S} devient très voisin du calcul de la référence [1]. Celui de la relaxation *de spin* \vec{I} conduit à un temps de relaxation nucléaire infini : si m_S est un bon nombre quantique $\mathcal{H}_I(t)$, qui n'agit que sur \vec{S} , ne peut induire que des transitions du type $\Delta m_S = 1, \Delta m_I = 0$. Aussi, pour évaluer le temps de relaxation *nucléaire*, nous tenons compte des termes du deuxième ordre du Hamiltonien statique. Les résultats du calcul de l'évolution de $\langle S^z \rangle$ et $\langle I^z \rangle$ en champ fort sont donnés ci-après en (II, C, 2).

3° Cas d'un champ magnétique statique quelconque.

C'est le cas où les termes hyperfin et Zeeman du Hamiltonien statique sont du même ordre de grandeur :

$$\mathcal{H}_0(S) = a \left(\vec{S} \cdot \vec{I} + x S^z - x \frac{\omega_I}{\omega_S} I^z \right).$$

$x = \frac{\omega_S}{a}$ peut être quelconque, nous continuons à négliger $\frac{\omega_I}{\omega_S} \simeq 10^{-3}$ devant l'unité. En champ H_0 quelconque, nos expériences ont seulement porté sur l'observation de $\langle S^z \rangle$. Le calcul que nous avons fait est nécessaire à l'interprétation de ces expériences; il permet aussi de décrire l'évolution de n'importe quelle grandeur *transversale* dans un champ *quelconque*.

Nous employons ici une technique de calcul tout à fait différente de celle qui a été analysée plus haut : on renonce à décrire l'évolution de $\langle S^z \rangle$ sous forme *opératoire*. L'équation d'évolution de la matrice densité est mise sous la forme :

$$\frac{d\sigma^*}{dt} = R\sigma^*.$$

On explicite tous les termes $R_{F_1 m_F, F_2 m_F}^{F_1 m_F, F_2 m_F - r}$ qui décrivent le couplage sous l'effet de la relaxation entre $\frac{d}{dt} \sigma_{F_1 m_F}^*$ et $\sigma_{F_2 m_F}^*$. Lorsque nous envisageons les populations $F_1 = F_1', F_2 = F_2', m_F = m_F'$, nous désignons chaque niveau par une seule lettre (*a, b... h* pour ^{87}Rb ; cf. *fig. 5*); *m* et *n* dans la suite représenteront l'un quelconque de ces niveaux, σ_m et σ_n leurs populations et R_{mn} le coefficient qui couple $\frac{d\sigma_m}{dt}$ à σ_n .

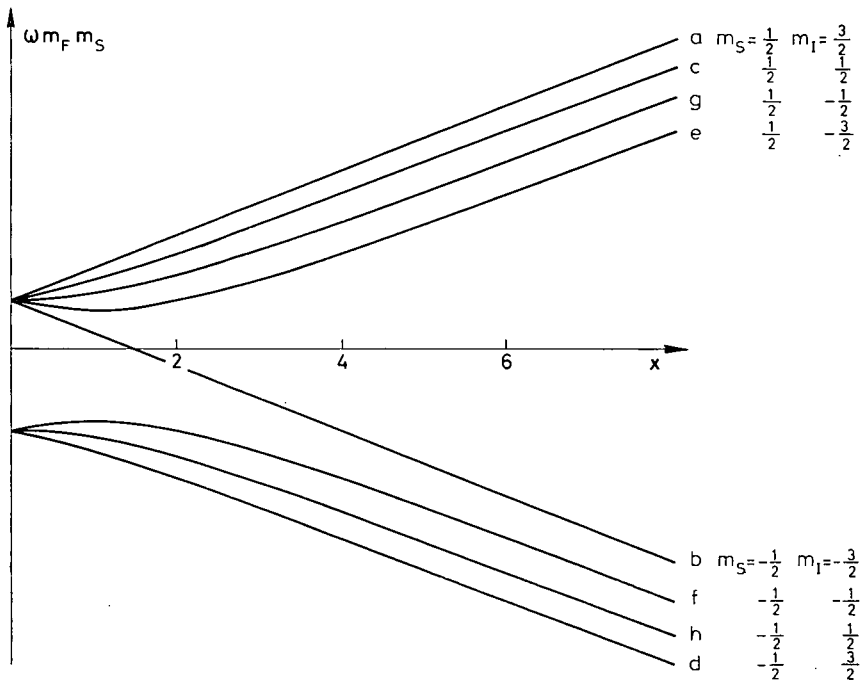


Fig. 5.

Position des niveaux d'énergie en fonction du champ H_0 pour un isotope de spin nucléaire $3/2$

a) CALCUL DE L'ÉVOLUTION DE L'AIMANTATION LONGITUDINALE.

R_{mn} s'exprime en fonction des probabilités de transition induite par la relaxation entre les niveaux *m* et *n*; chaque probabilité de transition est pondérée par le facteur $j(\omega_{mn})$, ω_{mn} étant la différence d'énergie entre les deux niveaux *m* et *n*. Il est donc nécessaire de connaître, en fonction du champ, les *énergies* et les *fonctions d'onde* des états propres du Hamiltonien statique $\mathcal{H}_0(S)$. Les formules de la référence (JP 2) permettent de calculer (quel que soit le spin nucléaire I) chaque terme R_{mn} en fonction de H_0 et de τ_c .

Tous les termes R_{mn} constituent une matrice carrée symétrique de rang $2(2I + 1)$: *matrice de relaxation* des populations. La diagonalisation de cette matrice peut être faite à la machine. Nous avons utilisé une I.B.M. 1620. Elle fournit les $2(2I + 1)$ valeurs propres Λ_i et les vecteurs propres associés orthonormés dont nous désignons par $I_{1i} \dots I_{ji}$ les composantes. Au $i^{\text{ème}}$ vecteur propre, nous pouvons faire correspondre la matrice

diagonale $\rho^{(i)} = \begin{pmatrix} I_{1i} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & I_{ji} \end{pmatrix}$. L'équation d'évolution de $\langle S^z \rangle$, à partir d'un état initial décrit par la matrice densité σ_0 , est :

$$(II.A,21) \quad \langle S^z \rangle = \sum_{i=1}^{2(2I+1)} (\sigma_0 | \rho^{(i)}) \text{Tr} \left\{ S^z \rho^{(i)} \right\} e^{-\Lambda_i t}.$$

A moins de conditions initiales tout à fait particulières, l'évolution de $\langle S^z \rangle$ se fait en général avec autant de constantes de temps qu'il y a d'états propres $\rho^{(i)}$ de polarisation électronique différente de 0. L'évolution de $\langle S^z \rangle$ dépend donc en général des *conditions initiales*.

Expérimentalement, on commence par orienter les atomes (par pompage optique) et l'état stationnaire d'orientation atteint définit l'état initial à partir duquel on étudie le phénomène de relaxation (voir, ci-après, la méthode d'étude de la relaxation dans le noir, § III, C, 1). Nous montrons plus loin (cf. § III, D, 1) qu'on peut envisager des conditions de pompage (intensité lumineuse *forte*, polarisation circulaire *pure* de la lumière pompante) telles que *l'état initial* σ_0 *ne dépende pas de* H_0 ; il lui correspond une orientation électronique totale $\langle S^z \rangle_0 = \pm \frac{1}{2}$. Ce sont là les conditions initiales que nous avons choisies, pour calculer explicitement les courbes de relaxation de $\langle S^z \rangle$ en fonction de H_0 et pour diverses valeurs de τ_c . L'ensemble des résultats ainsi obtenus est présenté en détail au paragraphe II, C, 3. Au chapitre IV, nous donnons les résultats obtenus pour les valeurs de τ_c qui s'accordent le mieux avec nos résultats expérimentaux.

b) CALCUL DE L'ÉVOLUTION DE L'AIMANTATION TRANSVERSALE.

Nous envisageons ici le cas où une cohérence Zeeman $\sigma_{Fm'_F, Fm_F}^{Fm_F}$ n'est couplée qu'à elle-même sous l'effet de la relaxation ($H_0 > \overline{H_0}$). Le coefficient de couplage s'explique :

$$(II,A,22) \quad R_{Fm'_F, Fm_F}^{Fm_F, Fm_F} = -\frac{C}{2} | \langle Fm'_F | S_0^{(0)} | Fm'_F \rangle - \langle Fm_F | S_0^{(0)} | Fm_F \rangle |^2 \\ + \frac{1}{2} R_{Fm'_F, Fm'_F} + \frac{1}{2} R_{Fm_F, Fm_F}.$$

C'est la somme de trois termes. Le premier terme représente la disparition de cohérence pour un système atomique sur lequel la relaxation ne produirait aucune transition d'un niveau vers un autre; c'est le terme « adiabatique » sur la signification duquel nous revenons au paragraphe II, B, 2. Les deux derniers termes représentent les demi-durées de vie des niveaux Fm'_F et Fm_F sous l'effet de la relaxation; c'est la disparition de cohérence liée à la probabilité de transition de l'état Fm_F ou Fm'_F vers un état diffé-

rent. L'inverse du coefficient de couplage permet d'obtenir directement le temps de relaxation transversal associé à chaque élément non diagonal de la matrice densité. État donné que nous n'avons pas fait de mesures sur les grandeurs transversales, nous ne revenons que très brièvement sur ce point à la fin de II, C.

4° Remarque sur le retour dans la représentation du laboratoire.

Nous avons jusqu'ici étudié l'évolution de la matrice densité et des observables, pour toutes les valeurs de H_0 , en nous plaçant en représentation d'interaction par rapport au Hamiltonien statique. Le passage de cette représentation à celle du laboratoire se fait au moyen des formules :

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= e^{-i\mathcal{H}_0 t} \sigma^*(t) e^{i\mathcal{H}_0 t}, \\ \frac{d\sigma}{dt} &= e^{-i\mathcal{H}_0 t} \frac{d\sigma^*}{dt} e^{i\mathcal{H}_0 t} - i [\mathcal{H}_0, \sigma].\end{aligned}$$

B. — RÉSULTATS RELATIFS A UN SPIN ISOLÉ

Il nous a paru intéressant de présenter à part les résultats relatifs à la relaxation d'un spin \vec{S} non couplé à \vec{I} : l'étude des constantes de temps de relaxation dans ce cas permet de mettre en évidence les propriétés qui se retrouvent dans le cas général et de discuter l'influence de nombreux paramètres.

— Dans le cas de la *description « classique »* du réseau, le résultat que l'on obtient est le suivant : les aimantations électroniques longitudinale $\langle S^z \rangle$ (et transversale $\langle S^{(\pm)} \rangle$) relaxent l'une et l'autre avec une seule constante de temps T_{S1} (et T_{S2}).

$$(II, B, 1, a) \quad \frac{1}{T_{S1}} = C j(\omega_S);$$

$$(II, B, 1, b) \quad \frac{1}{T_{S2}} = \frac{C}{2} (j(\omega_S') + 1).$$

En champ faible, les deux temps de relaxation sont égaux — et égaux à $1/C$. On trouve (toujours dans la description « classique ») que si \vec{S} est couplé à \vec{I} par l'interaction $a \vec{S} \cdot \vec{I}$, tous les temps de relaxation sont inversement proportionnels à C . Aussi, nous allons analyser en détail les facteurs dont C dépend (§ II, B, 1). Il est évident, par exemple, que C est proportionnel à h^2 , carré de la valeur quadratique moyenne du champ aléatoire $H(t)$ produisant la relaxation.

$j(\omega_S)$ est un facteur numérique fonction du champ statique H_0 . Nous revenons au paragraphe II, B, 2 sur la variation de T_{S1} et T_{S2} en fonction de H_0 .

— Dans le cas de la *description « semi-quantique »* du réseau, plusieurs modifications sont à apporter aux résultats précédents. Pour un spin \vec{S} isolé, les aimantations longitudinale et transversale relaxent toujours exponentiellement avec des constantes

de temps T_{S_1} , T_{S_2} mais dans (II,B,1,b) $j(\omega_S)$ doit être remplacé par une expression plus complexe que nous donnons et discutons ci-après (II, B, 5). L'expression C' de C peut, en outre, être explicitée en fonction des paramètres décrivant l'interaction magnétique de \vec{S} avec les spins \vec{K} de la paroi (II, B, 4). Si le spin \vec{S} est couplé à I par interaction $a\vec{S} \cdot \vec{I}$, les divers temps de relaxation sont inversement proportionnels à C' , ce qui justifie encore une étude séparée de cette expression.

1° Étude des paramètres intervenant dans C .

a) Une description entièrement « classique » du réseau donne pour C :

$$(II,B,2) \quad C = \frac{2}{3} \frac{\gamma_S^2 h^2 \tau_c \tau_S}{\tau_S + \tau_v}$$

$$(II,B,3) \quad = \frac{2}{3} \gamma_S^2 h^2 \tau_c \times \frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_v},$$

L'expression (II,B,3) met deux facteurs en évidence :

$\gamma_S^2 h^2 \tau_c$ est la probabilité de transition sous l'effet de h en présence du rétrécissement par le mouvement ($\gamma_S h \tau_c \ll 1$);

$\frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_v}$ est la fraction d'atomes qui sont absorbés à un instant t donné et qui sont donc soumis aux effets de la relaxation.

b) Si le champ magnétique aléatoire est lié essentiellement à l'existence des moments magnétiques nucléaires de l'enduit, on peut exprimer h en fonction des paramètres K , γ_K , R_0 et R_2 qui décrivent l'interaction magnétique entre \vec{S} et \vec{K} . L'expression obtenue devient :

$$(II,B,4,a) \quad C'_0 = \frac{128 \pi^2 \gamma_S^2 K(K+1) \gamma_K^2 h^2 \tau_c \tau_S}{27 (R_0)^6 (\tau_S + \tau_v)}$$

si l'interaction prédominante est l'interaction scalaire $\vec{S} \cdot \vec{K}$ et :

$$(II,B,4,b) \quad C'_2 = \frac{16 \pi \gamma_S^2 K(K+1) \gamma_K^2 h^2 \tau_c \tau_S}{3 (R_2)^6 (\tau_S + \tau_v)}$$

si l'interaction prédominante est l'interaction tensorielle entre les moments magnétiques $\vec{\mu}_S$ et $\vec{\mu}_K$. On reconnaît la présence des paramètres déjà analysés et on voit apparaître en outre l'influence du magnétisme des spins \vec{K} .

Les formules donnant C'_0 et C'_2 suggèrent les remarques suivantes :

a) Pour un enduit donné, l'influence relative des interactions scalaire et tensorielle est difficile à évaluer. D'une part, leurs temps de corrélation peuvent être différents. D'autre part, la définition de R_0 , $1/(R_0)^6 = |\psi_K|^4$, est très sensible à la déformation des fonctions d'onde pendant la durée de l'adsorption. La définition de R_2 ,

$1/(R_2)^6 = 1/|r_{SK}(l)|^6$, ne relie que très grossièrement ce paramètre à la distance moyenne d'adsorption des atomes de rubidium sur la surface.

β) *Pour deux parois chimiquement identiques* [constituées par des espèces chimiques semblables mais des constituants isotopiques différents, par exemple $(CH_2)_n$ et $(CD_2)_n$], on doit s'attendre à ce que les temps de séjour τ_s et les temps de corrélation τ_c soient les mêmes. Seuls diffèrent les moments magnétiques et la multiplicité des spins \vec{K} . Dans ce cas, les formules (II, B, 4) montrent que *tous les temps de relaxation sont dans un rapport déterminé*. L'effet est le même que l'interaction soit scalaire ou tensorielle.

Le rapport prévu, donné par le coefficient $\gamma_K^2 K(K+1)$ est 16, entre les paraffines hydrogénées et deutérées. Le rapport observé, de l'ordre de 5⁽¹⁾, prouve que l'interaction magnétique entre \vec{K} et \vec{S} existe. Mais comme ce rapport est très inférieur à 16, il est certain qu'une autre (ou plusieurs autres) *interaction ne dépendant pas des spins \vec{K} est simultanément présente*. Comme nous le verrons en détail par la suite, cette deuxième interaction (qui elle aussi n'agit que sur \vec{S}) a très peu d'importance pour la relaxation de $\langle S^z \rangle$ dans le cas des enduits hydrogénés. Par contre, elle joue un rôle très important dans le cas des enduits deutérés.

Il est clair que la comparaison expérimentale de deux parois *différentes* faites d'enduits chimiquement identiques $(CH_2)_n$ et $(CD_2)_n$ est très difficile, les phénomènes d'adsorption physique étant très sensibles à la structure de l'enduit et à sa contamination. Nous reviendrons en détail sur ces problèmes.

γ) *Pour deux parois chimiquement différentes*, les facteurs susceptibles de modifier les temps de relaxation sont :

— le temps de séjour et le temps de corrélation. Il semble peu probable que le temps de relaxation des spins \vec{K} eux-mêmes (long devant τ_s) puisse intervenir;

— les valeurs des moments magnétiques μ_K et des spins nucléaires K de la paroi;

— la distance moyenne d'approche des atomes de rubidium vis-à-vis des noyaux de l'enduit porteurs d'un moment magnétique μ_K . Par exemple, un allongement de T_1 a été signalé [54] dans le cas de la relaxation de l'hydrogène atomique quand on substitue des parois de téflon $(CF_2)_n$ à des parois de paraffine $(CH_2)_n$. Les atomes d'hydrogène et de fluor ont le même spin et des moments magnétiques nucléaires très voisins; la polarisabilité du fluor est un peu supérieure à celle de l'hydrogène et par suite, la durée de l'interaction τ_s est probablement plus longue sur un enduit de téflon que sur un enduit paraffiné; par contre, le rayon atomique du fluor est nettement plus grand que celui de l'hydrogène, donc la force de l'interaction proportionnelle à $1/|r_{SK}(l)|^6$ est beaucoup plus faible. Ceci permet peut-être d'expliquer les avantages d'un enduit de téflon sur un enduit de paraffine hydrogénée dans les expériences de RAMSEY et al. Ces auteurs attribuent cependant ces avantages à une toute autre cause. Malheureusement, un enduit de téflon ne peut pas être utilisé avec les vapeurs alcalines qui l'attaquent chimiquement.

(1) Ceci n'est qu'approximatif. Pour Rb, la relaxation de $\langle S^z \rangle$ fait intervenir deux constantes de temps; nous verrons que le rapport de ces deux constantes de temps n'est pas le même pour les deux types d'enduits. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux est complexe. Nous l'envisageons au paragraphe IV, B, 4.

δ) Remarquons enfin que l'effet d'impuretés paramagnétiques au sein de l'enduit peut se calculer à partir des expressions (II,B,4). L'ordre de grandeur des concentrations d'impuretés (de moment magnétique $10^3 \mu_K$) susceptibles de produire le même effet de relaxation que les protons de l'enduit est 10^{-6} . Nous reviendrons sur ce résultat au moment de la discussion et de l'interprétation de nos résultats expérimentaux : voir en particulier le paragraphe IV, A, 1.

2° Étude de la variation de T_{S_1} et T_{S_2} en fonction du champ.

a) RÉSULTATS OBTENUS DANS LE CADRE D'UNE DESCRIPTION « CLASSIQUE » DU RÉSEAU.

La variation de $1/T_{S_1}$ en fonction du champ H_0 est décrite par le facteur $j(\omega_S) = \frac{1}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2}$. $j(\omega_S)$ décroît de manière sensible dès que ω_S devient de l'ordre de $1/\tau_c$. Nous retrouvons là un résultat très général. Rappelons son interprétation. Si, dans le spectre de Fourier de la perturbation $\mathcal{H}_1(t)$ existent des fréquences ω égales à la distance ω_S entre deux niveaux Zeeman du spin \vec{S} soumis à $\mathcal{H}_1(t)$, des transitions se produisent entre ces niveaux, et le spin perd son orientation. Le spectre de Fourier d'une perturbation de temps de corrélation τ_c possède très peu de composantes de fréquences supérieures à $1/\tau_c$. Il est donc clair que pour $\omega_S \gg \frac{1}{\tau_c}$ les transitions ne pourront être induites et T_{S_1} sera très long.

L'expression (II,B,1,b) montre que $1/T_{S_2}$ est la somme de deux termes :

— le premier est $\frac{1}{2T_{S_1}}$. Sa contribution à la largeur de la raie est la somme des largeurs des niveaux $-1/2$ et $+1/2$ entre lesquels s'effectue la transition (la durée de vie de ces niveaux étant déterminée par la relaxation);

— le second terme, terme *adiabatique*, est indépendant du champ magnétique; il traduit une disparition de cohérence même quand la durée de vie de chaque niveau n'est pas altérée ($j(\omega_S) \simeq 0$). Cet effet est dû à un déplacement des niveaux d'énergie sous l'effet du champ $H(t)$ [terme $S_0^{(0)}$ du Hamiltonien $\mathcal{H}_1(t)$]. Il en résulte une variation de la fréquence de résonance d'un spin \vec{S} . La valeur moyenne de cet effet est nul ($\overline{\mathcal{H}_1(t)} = 0$), mais sa valeur quadratique moyenne ne l'est pas. La raie de résonance n'est pas déplacée mais elle subit un certain « élargissement inhomogène ».

b) RÉSULTATS DANS LE CADRE D'UNE DESCRIPTION « SEMI-QUANTIQUE » DU RÉSEAU.

Lorsqu'on adopte cette description, la *seule* modification à apporter aux résultats précédents concerne le terme « adiabatique » : si l'on envisage l'interaction tensorielle de \vec{S} et \vec{K} , l'expression obtenue pour $1/T_{S_2}$ devient :

$$(II,B,5,a) \quad \frac{1}{T_{S_2}} = \frac{C'_2}{2} \left(\frac{2 + 3j(\omega_K)}{5} + j(\omega_S) \right);$$

si l'on envisage l'interaction scalaire, elle *reste* :

$$(II,B,5,b) \quad \frac{1}{T_{S_2}} = \frac{C'_0}{2} \left(1 + j(\omega_S) \right).$$

L'origine de cette différence de comportement est la suivante : on est amené à distinguer, parmi les transitions adiabatiques pour le spin \vec{S} ($\Delta m_S = 0$), celles qui, pour le spin \vec{K} , ont la propriété $\Delta m_K = 0$ (adiabatiques pour \vec{K}) ou $\Delta m_K \neq 0$ (non adiabatiques pour \vec{K}). Les transitions du premier type ont une probabilité indépendante du champ magnétique. Celles du second type sont plus ou moins probables suivant la valeur de j (ω_K). Elles existent pour l'interaction tensorielle mais n'existent pas pour l'interaction scalaire; c'est l'origine de la différence entre les expressions (II,B,5,a) et (II,B,5,b).

Les temps de corrélation que nous avons mesurés sont de l'ordre de quelques 10^{-10} s; la zone de champ magnétique où l'on pourrait mettre en évidence une variation de j (ω_K) est donc inaccessible à l'expérience. C'est la raison pour laquelle nous remplaçons dans la suite j (ω_K) par 1 dans les expressions qui donnent les temps de relaxation transversaux. Il est cependant des cas où l'effet du terme j (ω_K) ne pourrait être négligé : par exemple celui d'une relaxation de \vec{S} par des impuretés paramagnétiques de l'enduit. Un autre cas où ce facteur interviendrait serait celui d'une relaxation de spins *nucléaires*, portés par les atomes d'une vapeur *diamagnétique*, sous l'effet d'impuretés paramagnétiques sur la paroi. La relaxation dipôle-dipôle correspondante relève du formalisme précédent. Il est possible que ce mécanisme intervienne dans la relaxation nucléaire de ^{199}Hg , ^{111}Cd et ^{113}Cd sur des parois de quartz [28].

REMARQUE. — La description « classique » du réseau à partir des probabilités de transition induite par le champ $H(t)$ amène à la conclusion que la relaxation conduit à *égaler* les populations des niveaux $1/2$ et $-1/2$ de \vec{S} (température infinie). Il n'en est pas de même dans la description « semiquantique » où l'état d'équilibre atteint par les spins \vec{S} correspond à la température des spins \vec{K} du réseau [1].

C. — RÉSULTATS RELATIFS A UN SPIN \vec{S} COUPLÉ STATIQUEMENT A UN SPIN \vec{I} QUELCONQUE

Nous envisageons dans cette partie trois cas suivant la valeur du champ magnétique statique : $\omega_S \ll a$, $\omega_S > a$, $\omega_S \simeq a$.

Dans chaque hypothèse, nous donnons d'abord les résultats du calcul sous l'effet d'une interaction faible *unique* agissant sur l'atome alcalin par l'intermédiaire seulement de son spin électronique \vec{S} . Nous étendons ensuite nos résultats au cas où *plusieurs* interactions du même type, sans corrélation entre elles, agissent simultanément sur \vec{S} .

Tout au long de ce chapitre, nous écrivons systématiquement les formules avec la constante C (II, B, 2). On doit y substituer C'_0 et C'_2 (II,B,4) quand on a affaire à l'interaction magnétique scalaire ou tensorielle avec les spins \vec{K} . Ces constantes C ou C' sont les inverses des temps de relaxation d'un spin \vec{S} isolé qui serait soumis à la même interaction en champ faible ($\omega_S \tau_c \ll 1$). La modification apportée aux conclusions du fait de l'existence de \vec{I} apparaît ainsi clairement sur toutes les formules.

1° Cas d'un champ H_0 faible : $\omega_S \ll a$.

a) ÉVOLUTION DE LA POPULATION GLOBALE D'UN NIVEAU HYPERFIN :

$$Q = \vec{S} \cdot \vec{I}.$$

Elle est décrite par l'équation :

$$(II,C,1) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle}{T_H}.$$

Nous obtenons ici un résultat valable pour toutes les interactions envisagées dans ce travail, quel que soit leur temps de corrélation : il n'existe qu'un seul *temps de relaxation* « hyperfin » T_H :

$$(II,C,2) \quad \frac{1}{T_H} = Cj(\Delta W).$$

T_H est indépendant du spin nucléaire, il ne varie d'un isotope alcalin à l'autre que par l'intermédiaire de l'écart hyperfin. Comme on doit s'y attendre, T_H fait intervenir $j(\Delta W)$, la composante du spectre de Fourier de la perturbation à la fréquence de transition hyperfine : il est infiniment long si cette fréquence est absente du spectre (c'est-à-dire pour $\tau_c \gg 3 \cdot 10^{-11}$ s dans le cas de ^{87}Rb et $\tau_c \gg 6 \cdot 10^{-11}$ s pour ^{85}Rb). T_H est égal à T_{SI} , $(1/C)$, dans le cas du rétrécissement extrême : $j(\Delta W) = 1$.

b) ÉVOLUTION DES AIMANTATIONS ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE LONGITUDINALES :

$$Q = S^z \text{ et } Q = I^z.$$

Les équations d'évolution de $\langle S^z \rangle$ et de $\langle I^z \rangle$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle S^z \rangle &= - \frac{C}{(2I+1)^2} \left\{ \left[j(\omega_F) + 4I(I+1)j(\Delta W) \right] \langle S^z \rangle - 2j(\Delta W) \langle I^z \rangle \right\}, \\ \frac{d}{dt} \langle I^z \rangle &= - \frac{C}{(2I+1)^2} (j(\omega_F) + j(\Delta W)) \langle I^z \rangle. \end{aligned}$$

L'équation d'évolution de $\langle S^z \rangle$ est couplée à celle de $\langle I^z \rangle$.

Il résulte de ce système que les combinaisons linéaires suivantes des populations, $\langle I^z \rangle$ [et $\langle Q_e \rangle = \langle S^z \rangle - \frac{2}{(2I+1)^2 - 2} \langle I^z \rangle$] relaxent l'une et l'autre avec une seule constante de temps T_n (et T_e) :

$$(II,C,3,a) \quad \frac{1}{T_e} = C \left(\frac{j(\omega_F) - j(\Delta W)}{(2I+1)^2} + j(\Delta W) \right),$$

$$(II,C,3,b) \quad \frac{1}{T_n} = \frac{C}{(2I+1)^2} (j(\omega_F) + j(\Delta W)).$$

Les équations de relaxation à partir d'un état initial d'aimantations électronique et nucléaire connues ($\langle S^z \rangle_0$, $\langle I^z \rangle_0$) sont donc :

$$\begin{aligned} \text{(II,C,4,a)} \quad & \left\{ \begin{aligned} \langle S^z \rangle &= \langle Q_e \rangle_0 e^{-t/T_e} + \frac{2}{(2I+1)^2 - 2} \langle I^z \rangle_0 e^{-t/T_n}; \\ \text{(II,C,4,b)} \quad & \langle I^z \rangle = \langle I^z \rangle_0 e^{-t/T_n}. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

avec :

$$\text{(II,C,5)} \quad \langle Q_e \rangle_0 = \langle S^z \rangle_0 - \frac{2}{(2I+1)^2 - 2} \langle I^z \rangle_0$$

— *Le temps de relaxation de $\langle I^z \rangle$, T_n , varie d'un isotope à l'autre par l'intermédiaire de ΔW et surtout par l'intermédiaire de I : T_n est proportionnel à $(2I+1)^2$. Remarquons que la détermination expérimentale du rapport T_n/T_H en champ faible peut être un bon critère pour la comparaison de $j(\Delta W)$ à 1 (si l'interaction qui produit la relaxation peut être décrite à l'aide d'un seul temps de corrélation).*

— $\langle S^z \rangle$ relaxe en général avec deux constantes de temps : T_e et T_n . La comparaison de T_e à T_n conduit à distinguer plusieurs cas suivant les valeurs de τ_c :

α) $(2I+1)^2 j(\Delta W) \ll j(\omega_F)$. valeurs de τ_c relativement longues. Les deux constantes de temps diffèrent très peu; dans ce cas $\langle S^z \rangle$ relaxe donc avec une seule constante de temps dont la valeur est donnée par l'expression :

$$\frac{1}{T_1'} = \frac{C}{(2I+1)^2} j(\omega_F).$$

La comparaison de T_1' à T_{S1} permet de souligner l'influence du spin nucléaire \vec{I} : en champ faible, elle donne une valeur du temps de relaxation de $\langle S^z \rangle$ qui est $(2I+1)^2$ fois plus longue que celle du même spin \vec{S} isolé. Ce fait s'explique qualitativement en remarquant qu'en présence du couplage $a \vec{S} \cdot \vec{I}$ la relaxation de $\langle S^z \rangle$ se fait « en cascade » par une suite de transitions d'un sous-niveau Zeeman à un autre, tandis qu'en l'absence de spin \vec{I} une seule transition suffit à retourner l'orientation du spin électronique.

En champ faible, les constantes de temps T_1' relatives aux deux isotopes du rubidium ^{85}Rb (spin $I = 5/2$) et ^{87}Rb (spin $I = 3/2$) sont théoriquement dans le rapport 2.25 (si la condition précédente est satisfaite simultanément pour les deux isotopes). La variation de $1/T_1'$ en fonction du champ magnétique (dans la zone $\omega_F \ll \Delta W$) est en $j(\omega_F) = 1/(1 + \omega_F^2 \tau_c^2)$.

Ce cas (α) que nous venons d'envisager se trouve en pratique réalisé pour la relaxation de ^{87}Rb sur des enduits de paraffines hydrogénées : la valeur du temps de corrélation de l'interaction dipôle-dipôle (prédominante sur ces enduits) est assez longue, la condition $(2I+1)^2 j(\Delta W_{87}) \ll 1$ est satisfaite. On trouve expérimentalement que $\langle S^z \rangle$ relaxe avec une seule constante de temps.

Il n'en est pas de même pour ^{85}Rb qui relaxe avec deux constantes de temps sur les mêmes enduits, à cause des facteurs $(2I+1)^2$ et $j(\Delta W_{85})$ qui sont l'un et l'autre plus grands, la condition $(2I+1)^2 j(\Delta W_{85}) \ll 1$ n'est pas satisfaite. Dans le cas des

enduits deutérés, la deuxième interaction qui est alors importante possède, comme nous le verrons, un τ_c court; si bien que la condition précédente n'est satisfaite ni pour ^{87}Rb ni pour ^{85}Rb , qui relaxent dans ce cas l'un et l'autre avec deux constantes de temps.

β) *Cas du rétrécissement extrême* $j(\Delta W) = j(\omega_F) = j(0) = 1$, valeurs de τ_c très courtes.

Les deux constantes de temps T_e , T_n sont très différentes : T_e est égale à T_{s1} et indépendante de \vec{I} ; T_n est plus longue par un facteur $\frac{(2I+1)^2}{2}$.

On déduit de (II, C, 4, a) que l'équation de relaxation de $\langle S^z \rangle$ à partir d'un état initial totalement orienté par de la lumière σ^+ ou σ^- est :

$$- \text{ pour } ^{87}\text{Rb } \langle S^z \rangle = \pm 0,286 e^{-t/T_{s1}} \pm 0,214 e^{-t/8T_{s1}};$$

$$- \text{ pour } ^{85}\text{Rb } \langle S^z \rangle = \pm 0,353 e^{-t/T_{s1}} \pm 0,147 e^{-t/18T_{s1}}.$$

Le signe \pm correspond à la condition initiale $\langle S^z \rangle_0 = \pm 0,5$.

Si de telles conditions sont remplies, la courbe de relaxation « dans le noir » doit permettre de mettre facilement en évidence les deux temps de relaxation.

Ce cas (β) se trouve réalisé en pratique pour la relaxation de Rb en phase gazeuse sous l'effet des collisions avec des atomes de gaz rare ou des molécules polaires (interactions faibles du type $\gamma_S \vec{H}(t) \cdot \vec{S}$ [13] [60]).

γ) *Cas intermédiaire* $(2I+1)^2 j(\Delta W) \simeq j(\omega_F)$. T_e et T_n sont dans un rapport compris entre 1 et $\frac{(2I+1)^2}{2}$. Comme nous le disions ci-dessus, c'est le cas de la relaxation de $\langle S^z \rangle$ pour ^{85}Rb sur des enduits de paraffines *hydrogénées*.

Il est difficile de distinguer expérimentalement entre une exponentielle unique et la somme de deux exponentielles de constantes de temps voisines (quel que soit leur poids respectif). La mise en évidence et la détermination des deux constantes de temps T_e et T_n n'est possible que si $T_n/T_e > 2$.

c) ÉVOLUTION DES AIMANTATIONS ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE TRANSVERSALES :

$$Q = S^{(+1)} \quad \text{et} \quad Q = I^{(+1)}.$$

Nous nous limitons ici aux valeurs du champ $H_0 < \overline{H_0}$ (condition de validité de l'équation (II, A, 20) pour les éléments non diagonaux de σ^*). Ces valeurs du champ sont si faibles qu'il est justifié de poser $j(\omega_F) = j(\omega_K) = j(0)$.

Dans le référentiel du laboratoire, les valeurs moyennes de $S^{(+1)}$ prises sur l'ensemble des sous-niveaux de F_+ ou de F_- , $\langle P_{F+} S^{(+1)} \rangle$ et $\langle P_{F-} S^{(+1)} \rangle$, précessent respectivement autour de \vec{H}_0 à la vitesse angulaire $\omega_S / (2I+1)$ et $-\omega_S / (2I+1)$. Nous trouvons que l'amortissement de ces précessions sous l'effet de la relaxation se fait avec les constantes de temps $(T_2)_{F+}$ pour $\langle P_{F+} S^{(+1)} \rangle$ (et $(T_2)_{F-}$ pour $\langle P_{F-} S^{(+1)} \rangle$). $(T_2)_{F+}$ et $(T_2)_{F-}$ sont donnés par les expressions suivantes :

$$(II,C,6,a) \quad \left(\frac{1}{T_2}\right)_{F_+} = C \left\{ \frac{1 - j(\Delta W)}{(2I + 1)^2} + \left(1 - \frac{I(2I + 3)}{(2I + 1)^2}\right) j(\Delta W) \right\};$$

$$(II,C,6,b) \quad \left(\frac{1}{T_2}\right)_{F_-} = C \left\{ \frac{1 - j(\Delta W)}{(2I + 1)^2} + \left(1 - \frac{(I + 1)(2I - 1)}{(2I + 1)^2}\right) j(\Delta W) \right\}.$$

Les mouvements de précession de $\langle P_{F_+} I^{(+1)} \rangle$ (proportionnel à $\langle P_{F_+} S^{(+1)} \rangle$) et de $\langle P_{F_-} I^{(+1)} \rangle$ (proportionnel à $\langle P_{F_-} S^{(+1)} \rangle$) s'amortissent aussi avec les constantes de temps $(T_2)_{F_+}$ et $(T_2)_{F_-}$.

d) COMPARAISON DES TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAUX ET TRANSVERSAUX.

En comparant les équations (II, C, 3) et (II, C, 6), on constate que, pour un champ magnétique très faible, on a en général :

$$T_n > (T_2)_{F_+} > (T_2)_{F_-} > T_e,$$

c'est-à-dire que, malgré le caractère isotrope du Hamiltonien $\mathcal{H}_1(I)$, la relaxation du spin \vec{S} ne se fait pas en général de façon isotrope : les aimantations longitudinale et transversale relaxent de façon différente. On pouvait s'attendre à ce résultat car une transition de F_+ à F_- , sous l'effet de la relaxation, peut conserver partiellement le moment angulaire suivant \vec{H}_0 ; par contre, elle détruit complètement le moment angulaire transversal parce que le mouvement propre de ce moment est différent dans les niveaux F_+ et F_- (facteurs de Landé opposés).

Le seul cas où la relaxation de \vec{S} se fait de façon isotrope est celui où

$$(2I + 1)^2 j(\Delta W) \ll j(\omega_F)$$

les équations (II, C, 3) permettent de montrer que dans cette hypothèse $T_e \simeq T_n = T'_1$ et les équations (II, C, 6) que $(T_2)_{F_+} \simeq (T_2)_{F_-} \simeq T_n$. Le temps de relaxation « hyperfin » T_H (cf. II, C, 2) est alors très long devant tous les autres. Nous pouvons séparer les atomes en deux classes : ceux qui sont dans F_+ et ceux qui sont dans F_- ; la relaxation n'est pas susceptible de faire passer les atomes d'une classe à l'autre. Le problème devient celui de la relaxation de deux catégories de spins \vec{F} soumis aux Hamiltoniens Zeeman et de perturbation. On peut montrer, par un raisonnement analogue à celui fait dans la référence [1] que pour chacune de ces deux classes, la relaxation est isotrope, c'est-à-dire $(T_1)_{F_+} = (T_2)_{F_+}$ et $(T_1)_{F_-} = (T_2)_{F_-}$. Notre calcul montre que, de plus, $(T_1)_{F_+} = (T_1)_{F_-} = T'_1$. Ce résultat est une conséquence du fait que les facteurs de Landé des niveaux F_+ et F_- ont même valeur absolue.

e) EXTENSION DES RÉSULTATS AU CAS DE LA RELAXATION SOUS L'EFFET DE DEUX OU PLUSIEURS INTERACTIONS.

Chaque interaction est caractérisée par son temps de corrélation $(\tau_c)_1$ et la valeur quadratique moyenne h_1 du champ magnétique aléatoire qui lui correspond. Nous lui associons la quantité C_1 qui représente la probabilité de relaxation (en champ faible) du spin \vec{S} isolé soumis à cette seule interaction. Les résultats de la relaxation sous l'effet simultané de deux interactions de ce type sont basés sur l'hypothèse qu'elles agissent sans aucune corrélation sur l'atome.

On peut montrer que les équations d'évolution (II, C, 1) et (II, C, 4) demeurent valables, à condition de définir les nouvelles constantes de temps T_H , T_e , T_n de la manière suivante :

$$(II,C,7,a) \quad \frac{1}{T_H} = C_1 j_1(\Delta W) + C_2 j_2(\Delta W);$$

$$(II,C,7,b) \quad \frac{1}{T_e} = C_1 \left(\frac{j_1(\omega_F) - j_1(\Delta W)}{(2I+1)^2} + j_1(\Delta W) \right) + C_2 \left(\frac{j_2(\omega_F) - j_2(\Delta W)}{(2I+1)^2} + j_2(\Delta W) \right)$$

$$(II,C,7,c) \quad \frac{1}{T_n} = \frac{C_1}{(2I+1)^2} \left(j_1(\omega_F) + j_1(\Delta W) \right) + \frac{C_2}{(2I+1)^2} \left(j_2(\omega_F) + j_2(\Delta W) \right),$$

$$\text{avec :} \quad j_1(\Delta W) = \frac{1}{1 + [\Delta W (\tau_e)_1]^2} \quad \text{et} \quad j_2(\Delta W) = \frac{1}{1 + [\Delta W (\tau_e)_2]^2}$$

Autrement dit, les probabilités de transition, sous l'effet des interactions 1 et 2, s'ajoutent.

La mesure de T_H , T_e , T_n pour deux isotopes différents sur le même enduit permet donc en principe la détermination de C_1 , C_2 , $(\tau_e)_1$ et $(\tau_e)_2$.

2° **Cas d'un champ H_0 fort** : $\omega_S > a$.

a) *Évolution de $\langle S^z \rangle$.*

Le résultat est obtenu au premier ordre de la théorie des perturbations (en négligeant les termes qui sont en $\frac{1}{x^2} = \left(\frac{a}{\omega_S}\right)^2$).

On trouve que $\langle S^z \rangle$ relaxe exponentiellement avec la constante de temps T_{S1} égale à celle d'un spin \vec{S} isolé, pour la même valeur du champ H_0 :

$$\frac{1}{T_{S1}} = C \cdot j(\omega_S).$$

b) *ÉVOLUTION DE $\langle I^z \rangle$.*

Le résultat obtenu au second ordre de la théorie des perturbations est le suivant : $\langle I^z \rangle$ relaxe exponentiellement avec la constante de temps T_{n1} :

$$\frac{1}{T_{n1}} = C \frac{j\left(\frac{a}{2}\right) + j(\omega_S)}{4x^2}.$$

Dans le cas du rétrécissement extrême $j\left(\frac{a}{2}\right) = j(\omega_S)$, la relaxation de $\langle I^z \rangle$ se fait beaucoup plus lentement que celle de $\langle S^z \rangle$ $\left(\frac{1}{2x^2} \ll 1\right)$. Dans le cas contraire : $j(\omega_S) \ll j\left(\frac{a}{2}\right) \ll 1$ et $j\left(\frac{a}{2}\right)/j(\omega_S) \simeq 4x^2$, la relaxation nucléaire est aussi rapide que la relaxation électronique. (Ceci devrait, par exemple, être le cas pour la relaxation de l'isotope ^{87}Rb sur des enduits hydrogénés.)

L'interprétation détaillée de ces phénomènes est donnée dans JP 2 (p. 612); nous ne la reproduisons pas ici.

3° Cas d'un champ H_0 quelconque.

a) ÉVOLUTION DE L'AIMANTATION LONGITUDINALE $\langle S^z \rangle$.

Nous avons donné dans l'introduction les raisons qui justifient l'étude de la variation des conditions de relaxation de $\langle S^z \rangle$ en fonction du champ H_0 .

α) Causes de variation de la (« pseudo ») constante de temps T_1 de relaxation.

Nous avons vu que, dans le cas actuel, un grand nombre de constantes de temps interviennent dans la relaxation de $\langle S^z \rangle$. Par suite, l'aspect de la courbe de relaxation est celui d'une exponentielle; il est difficile de distinguer cette courbe d'une exponentielle. Les calculs théoriques aboutissent donc à définir une (« pseudo ») constante de temps T_1 (qui est, nous le verrons, celle que l'expérience permet de déterminer).

Deux causes essentielles sont à l'origine de la variation de T_1 en fonction du champ.

— Nous avons déjà rencontré la première cause, lors de l'étude de la variation de T_{S1} en fonction de H_0 : sous l'effet de la relaxation, la probabilité de transition entre deux sous-niveaux distants de ω_S est proportionnelle à $j(\omega_S)$, transformée de Fourier de la fonction de corrélation à la fréquence $\omega_S/2\pi$. Les diverses constantes de temps qui interviennent dans la courbe de relaxation dépendent, elles aussi, de $j(\omega_S)$. Il en résulte une variation de T_1 se produisant aux valeurs de H_0 pour lesquelles ω_S est de l'ordre de $1/\tau_c$.

— La seconde cause est liée à l'existence du couplage $a \vec{S} \cdot \vec{I}$, elle se produit aux valeurs de H_0 pour lesquelles ω_S est de l'ordre de a . Son origine est la suivante : en champ faible ($\omega_S \ll a$), nous avons vu que $\langle S^z \rangle$ relaxe avec deux constantes de temps T_e et T_n [formules (II, C, 3)]. Par contre, en champ fort ($\omega_S \gg a$), le temps de relaxation (unique) de $\langle S^z \rangle$ est le même que pour un spin \vec{S} isolé : T_{S1} . Il peut se faire que le temps de corrélation τ_c soit assez court pour que la valeur de la transformée de Fourier $j(\omega_S)$ ne change pratiquement pas dans la gamme de fréquences correspondant au cas où ω_S et a sont du même ordre de grandeur. Sous le seul effet du découplage de \vec{S} et \vec{I} dû au champ H_0 , les temps de relaxation passeront des valeurs (T_e, T_n) à la valeur T_{S1} (qui est plus courte). On s'attend donc à ce que la (« pseudo ») constante de temps T_1 de $\langle S^z \rangle$ varie qualitativement, en fonction de ω comme l'indique la figure 6. Notons que pour les champs beaucoup plus grands, l'effet de $j(\omega_S)$ se manifestera pour les valeurs de $\omega_S \simeq 1/\tau_c$ (partie de la courbe en pointillé).

Les résultats expérimentaux montrent que, pour l'interaction dipôle-dipôle (prédominante sur les enduits hydrogénés), la valeur de τ_c est telle que nous nous trouvons dans le cas où la variation du temps de relaxation en fonction de H_0 provient *simultanément* des deux causes rappelées ci-dessus. Il est clair que pour interpréter les résultats expérimentaux et en déduire la valeur de τ_c , il est nécessaire de calculer l'équation d'évo-

lution de $\langle S^z \rangle$ pour une valeur de H_0 *quelconque*. Comme nous le verrons, la même étude permet, en outre, de déterminer s'il existe ou non plusieurs interactions simultanées ayant des temps de corrélation différents.

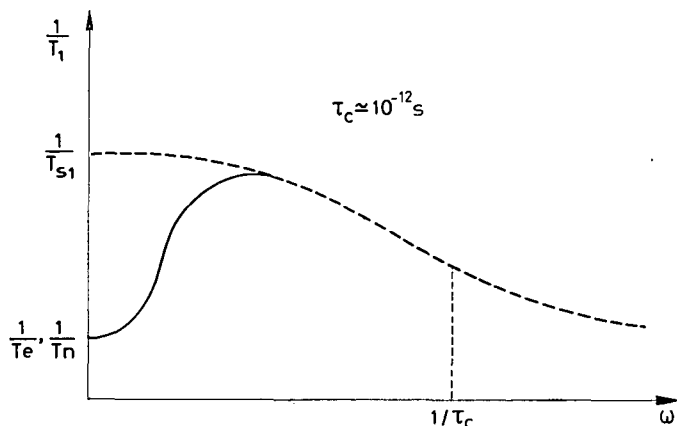


Fig. 6.

β) Résultats dans le cas de l'isotope ^{87}Rb .

Le calcul montre que sept constantes de temps interviennent effectivement dans la relaxation de $\langle S^z \rangle$ mais avec des coefficients qui diffèrent selon que l'état initial est $+1/2$ ou $-1/2$. (En fait, trois ou quatre d'entre elles prédominent par la grandeur de leur coefficient.) Quand on trace en pratique cette combinaison linéaire d'exponentielles, on trouve dans un très grand nombre de cas qu'il est effectivement impossible de distinguer la courbe obtenue d'une exponentielle unique de constante de temps T_1 , mais les valeurs obtenues pour T_1 sont différentes suivant que la condition initiale est $\langle S^z \rangle_0 = +1/2$ ou $-1/2$. Lorsqu'il n'en est plus ainsi (la courbe théorique de relaxation ne peut plus être confondue avec une exponentielle), on obtient une *courbe* (en portant en ordonnées $\log |\langle S^z \rangle|$ en fonction du temps) au lieu d'une *droite* de pente $1/T_1$. Nous avons construit la tangente à cette courbe au point où nous admettons que la précision des mesures expérimentales est la meilleure et nous avons appelé « temps de relaxation » T_1 , dans ce cas, l'inverse de la pente de cette tangente. Cette méthode revient à dire que les mesures expérimentales aboutissent, en fait, à la détermination du paramètre T_1 ainsi défini. Cette convention nous permet de poursuivre la description qualitative des résultats. Nous avons pu ainsi représenter, dans tous les cas, les variations de $1/T_1$ en fonction du champ magnétique pour différentes valeurs de τ_c . Nous appelons courbes σ^+ et σ^- les courbes donnant respectivement $1/T_1$ pour une condition initiale $\langle S^z \rangle_0 = +\frac{1}{2}$ et $\langle S^z \rangle_0 = -\frac{1}{2}$.

En champ faible ($\omega_s \ll a$) les courbes σ^+ et σ^- sont confondues. (On peut vérifier facilement à partir de l'équation (II, C, 4, a) que les valeurs des pseudo-constantes de temps attribuées à la courbe de relaxation pour un état initial $\langle S^z \rangle_0 = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ sont bien les mêmes.) Aux fortes valeurs du champ, pour lesquelles la relaxation de $\langle S^z \rangle$ se fait avec la seule constante de temps T_{s1} , les courbes σ^+ et σ^- sont aussi confondues.

Pour les valeurs intermédiaires du champ, les deux courbes diffèrent très fortement l'une de l'autre.

Pour les valeurs de τ_c de l'ordre de 10^{-10} s ou plus longues, les courbes σ^+ et σ^- sont des courbes décroissantes (fig. 7), la courbe σ^+ décroît beaucoup plus vite que la courbe σ^- . Nous pouvons dire que l'allure de ces courbes reflète essentiellement la variation liée à j (ω_F) mais le fait que les deux courbes soient distinctes est dû à la présence du spin nucléaire.

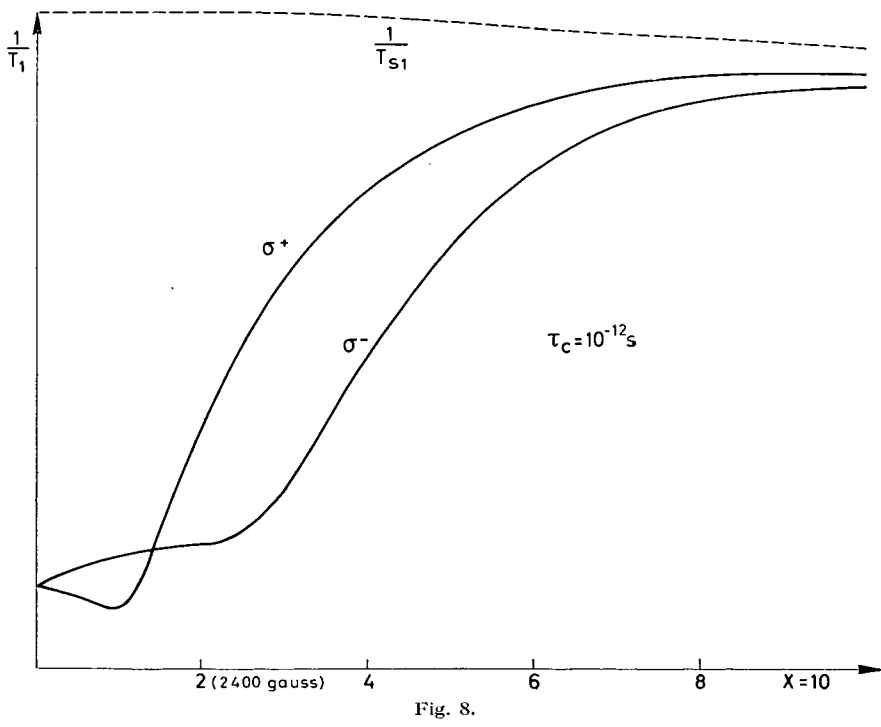
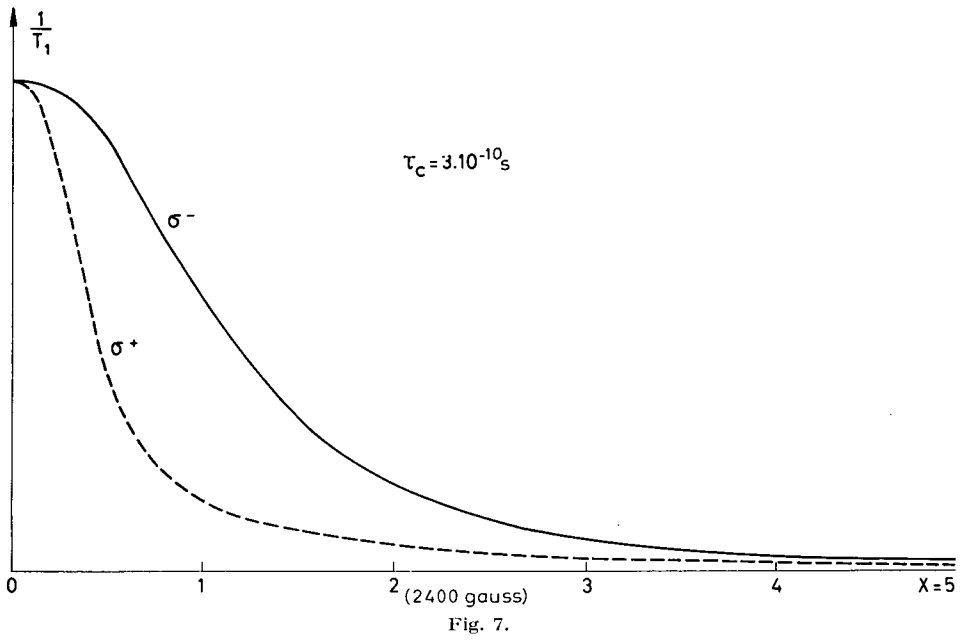
Pour une valeur de τ_c très courte, 10^{-12} s les courbes σ^+ et σ^- sont représentées (fig. 8); elles ont même allure que la courbe qualitative donnée (fig. 6); elles reflètent uniquement la variation de $1/T_1$ liée au découplage de \vec{I} et \vec{S} lorsque le terme Zeeman du Hamiltonien statique devient du même ordre de grandeur que le terme hyperfin. $1/T_1$ augmente par un facteur de l'ordre de 8 entre les valeurs 0 et 10 000 gauss et ce n'est que pour les valeurs encore plus élevées du champ que l'on retrouve la décroissance de $1/T_1$ due à j (ω_S).

γ) *Extension des résultats au cas de la relaxation sous l'effet de deux interactions différentes non corrélées.*

Nos hypothèses concernant ces deux interactions sont les mêmes que dans le paragraphe II, C, 1, e. Un élément de la matrice de relaxation est alors une combinaison linéaire des éléments de matrice correspondants de chaque interaction lorsqu'elle agit seule; les coefficients de cette combinaison linéaire dépendent de l'importance relative des deux interactions : ils sont proportionnels à C_1 et C_2 . La diagonalisation de la nouvelle matrice de relaxation permet de trouver l'allure de la variation de $1/T_1$ en fonction du champ. Nous verrons que le cas que nous rencontrons en pratique est celui où les deux interactions en présence ont des temps de corrélation très différents : $(\tau_c)_1 \simeq$ quelque 10^{-10} s et $(\tau_c)_2 \simeq 10^{-12}$ s. L'allure de la variation de $1/T_1$ en fonction du champ est tout à fait différente des courbes représentées fig. 7 et 8 : pour les faibles valeurs du champ, l'allongement de T_1 dû à l'interaction de τ_c long l'emporte, tandis que pour des valeurs plus fortes du champ, la relaxation est dominée par l'interaction de τ_c court. La confrontation des courbes théoriques et expérimentales peut donc mettre en évidence l'existence de plusieurs temps de corrélation. Elle permet aussi de déterminer l'ordre de grandeur de $(\tau_c)_1$ $(\tau_c)_2$... ainsi que celui de C_1 , C_2 ... qui représentent les poids relatifs de chaque interaction. Ces déterminations sont assez directes et doivent recouper celles qui sont basées sur la mesure des temps de relaxation (et de leur rapport) en champ faible (discutées au paragraphe II, C, e).

b) ÉVOLUTION DE L'AIMANTATION TRANSVERSALE.

Dans la référence JP 2, nous donnons l'expression des largeurs $1/\pi T_2$ pour les diverses résonances Zeeman dans un champ H_0 pour lequel les deux conditions $H_0 > \overline{H_0}$ et $x \ll 1$ sont réalisées simultanément. En comparant ces résultats à celui que nous avons obtenu en champ très faible ($H_0 < \overline{H_0}$) nous trouvons un *affinement* des résonances Zeeman d'un niveau F lorsqu'elles se confondent (à la largeur de relaxation près) en champ faible. Cet effet provient du couplage des cohérences dont la fréquence d'évolution propre est la même à $1/2\pi T_2$ près.



Pour $x \gg 1$, II, A, 22 donne l'expression de la largeur de n'importe quelle résonance.

On trouvera résumés les résultats du paragraphe II, C dans le tableau 1 où nous indiquons le nombre de constantes de temps avec lesquelles diverses observables envisagées relaxent.

TABLEAU 1

Tableau donnant le nombre de constantes de temps avec lequel les diverses observables envisagées relaxent

Observables s'exprimant en fonction des populations	Champ faible $\omega_S < a$		Champ intermédiaire	Champ fort $\omega_S > a$
$\langle S^z \rangle$	Deux : T_e et T_n		$(4I + 1)$	Une : T_{S1}
$\langle I^z \rangle$	Une : T_n		$(4I + 1)$	Une : T_{n1}
$\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$	Une : T_H			
Observables s'exprimant en fonction des cohérences	$H_0 < \overline{H}_0$	$H_0 > \overline{H}_0$		
$\langle P_{F+} S^{(+1)} \rangle *$ et $\langle P_{F+} I^{(+1)} \rangle *$	Une : $(T_2)_{F+}$	$F_+ = I + \frac{1}{2}$		
$\langle P_{F-} S^{(+1)} \rangle *$ et $\langle P_{F-} I^{(+1)} \rangle *$	Une : $(T_2)_{F-}$	$F_- = I - \frac{1}{2}$		

CHAPITRE III

MÉTHODE D'ÉTUDE DE LA RELAXATION

INTRODUCTION

Nous avons vu, dans le premier chapitre, comment nous sommes parvenus à localiser l'origine de la relaxation d'atomes de rubidium dans une cellule dont les parois sont paraffinées, à identifier l'interaction responsable et à donner ses caractéristiques essentielles. A partir du modèle ainsi imposé par l'expérience, nous avons fait au chapitre II le calcul de l'évolution d'un certain nombre d'observables sous l'effet de la relaxation précédente : notre étude permet de décrire la dynamique du retour à l'équilibre de Boltzmann à partir d'un état initial comportant des « cohérences » et des répartitions de populations arbitraires. Le schéma d'expérience qui correspond à la situation analysée jusqu'à présent est donc le suivant : *on prépare le système dans l'état initial* défini ci-dessus et *on le laisse évoluer sous l'effet de la relaxation* en l'absence de toute autre perturbation. Les méthodes expérimentales que nous avons utilisées sont des méthodes *optiques*, tant pour préparer le système dans l'état initial que pour détecter son évolution.

La préparation du système utilise un premier faisceau lumineux (faisceau 1) qui sert au « pompage » de la vapeur. Ce faisceau est convenablement filtré et polarisé de manière à obtenir les inégalités de populations souhaitées. L'introduction des « cohérences » s'obtient par application d'un champ de radiofréquence aux fréquences convenables (hyperfines ou Zeeman). Si l'on coupe le faisceau 1, on peut laisser le système évoluer « dans le noir » sous le seul effet de la relaxation. Pour suivre cette évolution on fait usage d'un deuxième faisceau : faisceau détecteur 2. Suivant la méthode de Franzen [46], on peut suivre cette évolution en allumant 2, θ secondes après la coupure de 1 et en mesurant la valeur de l'observable étudiée à cet instant. On recommence la séquence en faisant varier θ . On peut aussi donner au faisceau 2 une intensité très faible, en sorte qu'il perturbe très peu l'évolution sous le seul effet de la relaxation. Notons que rien ne s'oppose à ce que les faisceaux 1 et 2 coïncident : le faisceau unique joue alors un double rôle, pompage et détection. C'est, en fait, le cas pour toutes nos expériences. Dans ces conditions, *il est nécessaire de connaître l'évolution du système sous l'effet simultané du pompage optique, de la radiofréquence et de la relaxation*. Tel est l'objet du présent chapitre.

Nous calculons d'abord dans une *première partie (A) l'évolution de la matrice densité sous l'effet du pompage optique et de la radiofréquence*. Le calcul est semblable à celui de BARRAT et COHEN-TANNOUJJI [10], [36] et celui de LEHMANN [56]. Il est applicable au cas des alcalins. Il tient compte du spin nucléaire et de l'existence des structures hyper-

finies ΔW et $\Delta \mathcal{W}$ dans l'état fondamental et dans l'état excité; la grandeur relative de $\Delta \mathcal{W}$ et Γ , largeur naturelle du niveau excité, peut être quelconque; les résultats sont valables pour toute valeur du champ. Notre calcul ne présente qu'une seule restriction que nous précisons dans la suite (elle est relative à la forme de la raie excitatrice). Les expressions obtenues permettent de traiter le problème de manière très générale et de prévoir quelques phénomènes nouveaux. Étant donné le nombre de travaux sur le pompage optique des alcalins, il nous a paru utile d'écrire les équations correspondantes.

Nous donnons l'expression tout à fait générale de la lumière absorbée L_A en fonction des éléments de la matrice densité de l'ensemble des atomes de l'état fondamental et des caractéristiques du faisceau 2 (composition spectrale, direction, polarisation). Nous obtenons des résultats simples et nous les commentons dans la deuxième partie (B). Ces résultats sont valables quel que soit le spin nucléaire de l'alcalin, c'est-à-dire quelle que soit la complexité de l'état fondamental. Il est facile de choisir les caractéristiques du faisceau 2, pour que L_A représente une grandeur physique macroscopique $\langle Q \rangle$ de la vapeur, telle que la polarisation électronique longitudinale $\langle S^z \rangle$, ou transversale $\langle S^x \rangle$, ou encore la différence de populations entre les deux niveaux hyperfins. Nous disons dans chaque cas quelles doivent être ces caractéristiques. Nos mesures utilisent uniquement la lumière absorbée L_A sur un faisceau se propageant dans la direction du champ (faisceau longitudinal).

Dans la troisième partie (C) de ce chapitre, nous décrivons les deux méthodes dont nous avons fait usage pour déduire des transitoires observées sur L_A les constantes de temps de relaxation dans le noir.

Dans la quatrième partie (D), nous justifions ces méthodes, en faisant le calcul des transitoires à partir des résultats de l'étude de la relaxation (chap. II) et de l'étude du pompage optique (première partie du chapitre actuel).

Le lecteur intéressé seulement au problème de la relaxation peut très bien négliger la lecture des parties A, B, et D de ce chapitre où nous envisageons d'une façon assez détaillée l'étude théorique du pompage optique des atomes alcalins; les seuls résultats qui y sont démontrés et dont la connaissance est nécessaire à la compréhension de la suite de l'exposé sont résumés ci-dessous.

1° Conditions de détection des observables.

a) La lumière absorbée sur un faisceau longitudinal polarisé circulairement varie comme $\langle S^z \rangle$ et permet l'étude de sa relaxation, quelle que soit la valeur du champ H_0 , moyennant trois conditions :

α) les caractéristiques de la source doivent être telles que $i_2 = i_1$ (dans le cas de Rb la structure hyperfine de l'état excité n'est pas résolue, il n'existe que deux composantes hyperfines d'intensité i_1 et i_2 , distantes de ΔW);

β) l'absorption par la vapeur doit être faible;

γ) les intensités des raies D_1 et D_2 parvenant au détecteur doivent être différentes.

Un test expérimental simple permet de vérifier que les conditions α et β sont satisfaites.

b) La lumière absorbée sur un faisceau longitudinal non polarisé varie comme $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, si l'absorption par la vapeur est faible et si $i_2 \neq i_1$.

2° Méthodes de mesure des temps de relaxation.

La méthode d'étude de la relaxation dans le noir permet de tracer point par point la courbe de relaxation. Elle permet en particulier de mettre expérimentalement en évidence l'existence d'une ou de plusieurs constantes de temps. Si $\langle S^z \rangle$ relaxe avec deux constantes de temps distinctes T_e et T_n , une seconde méthode permet la détermination indépendante de la constante de temps longue T_n .

Le lecteur qui désire avoir plus de précisions sur ces méthodes peut, à ce stade, aborder la partie C indépendamment des autres.

A. — RÉSULTATS THÉORIQUES DU CALCUL DU CYCLE DE POMPAGE OPTIQUE DES ATOMES ALCALINS

Interprétation physique

Dans cette première partie, nous donnons les résultats du calcul de l'évolution d'un système d'atomes alcalins sous l'effet :

- a) de l'excitation par un faisceau lumineux;
- b) de l'émission spontanée;
- c) de « l'évolution propre », c'est-à-dire des causes d'évolution autres que l'interaction entre l'atome et le champ de rayonnement (interactions hyperfine et Zeeman).

1° Hypothèses et conditions de validité.

Les équations ci-dessous s'obtiennent en transposant au cas des alcalins la théorie quantique du cycle de pompage optique développée par J. P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUJDI [10], [36] et plus récemment par LEHMANN [56].

a) NOTATIONS.

Nous nous intéressons à l'une ou à l'autre des deux transitions $^1S_{1/2} - ^2P_{1/2}$ ou $^1S_{1/2} - ^2P_{3/2}$ correspondant aux deux composantes D_1 ou D_2 de structure fine de la raie de résonance optique des alcalins. Nous utilisons les notations suivantes :

— ΔW et $\Delta \mathcal{W}$ désignent les structures hyperfines de l'état fondamental et de l'état excité.

— Un champ magnétique H_0 appliqué le long de Oz décompose chaque niveau F (ou \mathcal{F}) en $2F + 1$ (ou $2\mathcal{F} + 1$) niveaux. Pour toute valeur du champ, nous utilisons la représentation $|Fm_F\rangle$ des sous-niveaux de l'état fondamental : la valeur moyenne de F^z sur l'état $|Fm_F\rangle$ est m_F et pour les faibles valeurs du champ $|Fm_F\rangle$ tend par continuité vers le sous-niveau pour lequel la valeur moyenne de F^2 est $F(F + 1)$. La notation est analogue $|\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}\rangle$ pour l'état excité.

— ω_f et ω_e (proportionnels à H_0) désignent l'ordre de grandeur de la structure Zeeman de l'état fondamental et de l'état excité. De manière plus précise $\omega_{Fm_F} - \omega_{Fm'_F}$ (ou $\omega_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \omega_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}$) est l'écart d'énergie entre deux sous-niveaux Zeeman donnés, calculable à partir des formules de BREIT-RABI [63]. On fait dans ce chapitre $\hbar = c = 1$.

— $\sigma_{\mathbf{F}'m'_F}^{\mathbf{F}m_F}$ représente un élément de la matrice densité de l'ensemble des atomes dans l'état fondamental et $\sigma_{\mathbf{F}'m'_F}^{\mathbf{F}m_F}$ un élément de la matrice densité de l'ensemble des atomes dans l'état excité.

b) RAPPEL DES RÉSULTATS DE LA THÉORIE QUANTIQUE DU CYCLE DE POMPAGE OPTIQUE.

Ces résultats sont groupés dans le chapitre II de la référence [36]. Nous les rappelons brièvement.

— La vitesse de variation $\frac{d}{dt} \sigma$ de la matrice densité représentant l'ensemble des atomes dans l'état excité et dans l'état fondamental est une somme de trois termes :

$$(III,A,1) \quad \frac{d}{dt} \sigma = \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma + \frac{d^{(2)}}{dt} \sigma + \frac{d^{(3)}}{dt} \sigma.$$

$\frac{d^{(1)}}{dt}$ décrit l'effet de l'excitation optique, $\frac{d^{(2)}}{dt}$ celui de l'émission spontanée, $\frac{d^{(3)}}{dt}$ celui des causes d'évolutions autres que l'interaction entre l'atome et le champ de rayonnement (évolution propre). Les équations correspondantes sont des équations différentielles linéaires à coefficients constants.

— Moyennant certaines conditions qui seront précisées plus loin, on peut déduire de $\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma$ et $\frac{d^{(2)}}{dt} \sigma$ les signaux de détection optique : la quantité de lumière de polarisation \vec{e}_{λ_0} absorbée par unité de temps, $L_A(\vec{e}_{\lambda_0})$, s'exprime à partir des éléments de la matrice densité de l'état fondamental; la quantité de lumière émise par unité de temps dans une direction donnée avec un état de polarisation \vec{e}_{λ} donné, $L_F(\vec{e}_{\lambda})$, s'exprime à partir des éléments de la matrice densité de l'état excité.

c) CONDITIONS DE VALIDITÉ DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS.

Nous les énumérons ci-dessous.

α) *Caractère incohérent du faisceau excitateur.*

Le faisceau n'a pas de phase définie. L'excitation lumineuse n'est pas susceptible de faire apparaître d'éléments non diagonaux de la matrice densité entre un sous-niveau de l'état excité et un sous-niveau de l'état fondamental.

β) *Hypothèse faite sur l'intensité du faisceau lumineux.*

En présence de l'excitation optique, l'état fondamental acquiert une durée de vie finie T_p inversement proportionnelle à l'intensité pompante. Nous supposons $\Gamma \gg \frac{1}{T_p}$. Cette condition permet de négliger les effets de l'émission induite devant ceux de l'émission spontanée.

γ) *Conditions relatives à la largeur Δ de la raie excitatrice.*

$u(k)$ représente la forme spectrale de la raie excitatrice; la largeur de $u(k)$ est désignée par Δ (nous admettons que sur un intervalle d'énergie égal à Δ , $u(k)$ ne varie pas de façon appréciable). COHEN-TANNOUDJI a montré que l'on peut interpréter $1/\Delta$ comme étant « la durée effective » du processus d'absorption (cf. § II, D de [36]).

— Pour que $\frac{d}{dt} \sigma$ puisse se mettre sous la forme d'une équation du type (III,A,1), on doit avoir nécessairement :

$$\begin{aligned} \Delta &\gg \frac{1}{T_p}, \\ \Delta &\gg \Gamma. \end{aligned}$$

Ces conditions expriment que la « durée effective » du processus d'absorption doit être très courte devant les temps d' « évolution radiative » (due au couplage avec le champ de rayonnement) de l'état fondamental (T_p) et de l'état excité ($\frac{1}{\Gamma}$). (Les conditions correspondantes pour la « durée effective » du processus d'émission spontanée, $\frac{1}{k_0}$, sont toujours réalisées; elles s'écrivent $k_0 \gg \Gamma, \frac{1}{T_p}$).

— L'équation (III, A, 1) prend une forme encore plus simple si l'on suppose en plus :

$$\Delta \gg \omega_e, \omega_f.$$

Cette condition exprime que la « durée effective » du processus d'absorption est en plus très courte devant les temps d' « évolution propre » du système atomique. Pendant le processus d'absorption, tout se passe donc comme si le champ H_0 n'existait pas. Les coefficients qui figurent dans l'expression de $\frac{d^{(1)}}{dt}$ n'ont alors aucune raison de dépendre de ω_e et ω_f , c'est-à-dire du champ.

— Il est à noter que la condition $\Delta \gg \omega_e, \omega_f$ n'est pas essentielle. Lorsqu'elle n'est pas réalisée, l'équation (III,A,1) demeure toujours valable. Les coefficients figurant dans $\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma$ dépendent alors de ω_e et ω_f : il faut tenir compte de la variation de l'intensité lumineuse excitatrice d'une composante Zeeman à l'autre.

Par contre, on peut montrer que dans ce cas ($\Delta \lesssim \omega_e, \omega_f$) on ne peut pas déduire simplement l'expression de la lumière absorbée L_A de $\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma$, lorsqu'il existe dans l'état fondamental des cohérences Zeeman oscillant à des fréquences $\frac{r \omega_f}{2\pi}$ (r entier) rapides devant Δ et lorsque L_A est sensible à ces cohérences. Cette dernière situation n'est pas réalisée dans nos expériences et nous n'insisterons pas davantage sur ce problème.

d) CONDITIONS DE VALIDITÉ DANS LE CAS DES ATOMES ALCALINS.

Les différences essentielles avec le cas précédent proviennent de l'existence de structures hyperfines dans l'état excité (ΔW) et dans l'état fondamental (ΔW). Nous supposons toujours réalisées les conditions α et β du paragraphe précédent; de même la condition $\Delta \gg \frac{1}{T_p}, \Gamma$. L'évolution de σ , $\frac{d}{dt} \sigma$, est donc toujours donnée par une équation du type (III, A, 1), et ceci quelles que soient les grandeurs relatives de $\Delta, \omega_e, \omega_f, \Delta W, \Delta W$.

Si l'excitation est « *broad line* », ($\Delta \gg \Delta\mathcal{W}$, $\Delta\mathcal{W}$, ω_f , ω_e) les coefficients figurant dans $\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma$ ne dépendent pas de $\Delta\mathcal{W}$, $\Delta\mathcal{W}$, ω_f , ω_e . L'expression donnant L_A est correcte qu'il y ait ou non des cohérences hyperfines ou Zeeman dans l'état fondamental.

Si l'excitation est « *narrow line* » par rapport aux structures hyperfines ($\Delta \lesssim \Delta\mathcal{W}$, $\Delta\mathcal{W}$) tout en restant « *broad line* » par rapport aux structures Zeeman ($\Delta \gg \omega_f$, ω_e), les coefficients figurant dans $\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma$ dépendent de l'intensité excitatrice pour les diverses composantes hyperfines. Par contre, il n'est pas simple de former l'expression de L_A lorsqu'il existe des cohérences hyperfines dans l'état fondamental et que L_A est sensible à ces cohérences hyperfines (Δ étant grand devant ω_f , l'existence de cohérences Zeeman ne crée par contre aucune difficulté). Dans toute la suite de ce travail, lorsque l'excitation est « *narrow line* » et que nous utilisons l'expression de L_A , nous supposons implicitement que toutes les cohérences hyperfines sont nulles.

Les questions que nous renonçons à analyser sont donc relatives à *tous les phénomènes transitoires apparaissant sur le signal d'absorption L_A et dont l'évolution est importante sur des intervalles de temps de l'ordre de $1/\Delta$* . Par exemple : si la lumière est absorbée sur une *seule composante hyperfine* par un atome qui se trouve dans une superposition cohérente des deux états hyperfins du niveau fondamental, quelles sont les caractéristiques de la modulation (éventuelle) de L_A à la fréquence $\Delta\mathcal{W}$?

e) EFFETS NOUVEAUX DANS LE CAS DES ATOMES ALCALINS.

α) Effets liés à l'existence de $\Delta\mathcal{W}$.

Dans le cas envisagé par COHEN-TANNOUDJI, l'état excité seul possède une structure hyperfine $\Delta\mathcal{W}$. COHEN-TANNOUDJI fait l'hypothèse $\Delta\mathcal{W} \gg \Gamma$. Dans ce cas, on peut ignorer totalement les cohérences hyperfines $\sigma_{\mathcal{F}'m';\mathcal{F}}^{\mathcal{F}m;\mathcal{F}}$ avec $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$ parce qu'elles ne survivent pas à l'évolution propre de l'état excité : la matrice de l'état excité se résout en deux sous-matrices découplées relatives à chaque niveau hyperfin.

Dans le spectre des alcalins, $\Delta\mathcal{W}$ peut être de l'ordre de Γ pour les niveaux de résonance optique. *Nous avons donc mené le calcul en supposant $\Delta\mathcal{W}/\Gamma$ quelconque*. En ce qui concerne l'état excité nos hypothèses sont donc semblables à celles de LEHMANN [56] et elles permettent de prévoir tous les effets qu'il a décrits et qui sont liés aux cohérences hyperfines $\sigma_{\mathcal{F}'m';\mathcal{F}}^{\mathcal{F}m;\mathcal{F}}$. Comme dans le cas de LEHMANN, les éléments de matrice dipolaire électrique qui figurent dans nos expressions doivent être pris à la valeur actuelle du champ (ω_e peut être grand devant $\Delta\mathcal{W}$).

En pratique dans le cas des isotopes ^{87}Rb et ^{85}Rb qui nous intéresse, les structures hyperfines de l'état excité sont de l'ordre de la largeur Doppler et sont petites devant la largeur de la raie excitatrice ($\Delta > \Delta\mathcal{W}$).

β) Effets liés à l'existence de $\Delta\mathcal{W}$.

Notre calcul permet d'étudier l'évolution dans le temps des cohérences hyperfines $\sigma_{\mathcal{F}'m';\mathcal{F}}^{\mathcal{F}m;\mathcal{F}}$ avec $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$ (que l'excitation soit « *narrow line* » ou « *broad line* »). $\sigma_{\mathcal{F}'m';\mathcal{F}}^{\mathcal{F}m;\mathcal{F}}$ peut être créé directement dans l'état fondamental par un champ de radiofréquence. Les

effets lumineux sur les transitions hyperfines (élargissement et déplacement des raies de résonance magnétique) peuvent être calculés quantitativement à partir de nos équations. La modulation de L_A aux fréquences hyperfines ΔW est calculée (uniquement dans le cas d'une excitation « broad line »). Par ailleurs, la circulation des cohérences hyperfines le long du cycle de pompage optique soulève un certain nombre de problèmes intéressants.

Dans la suite de ce travail, nous insistons plus particulièrement sur les effets nouveaux apparaissant dans le cas des atomes alcalins et nous ne revenons pas sur les effets déjà décrits par ailleurs [36] et [56].

Nous donnons maintenant le résultat du calcul concernant :

- l'effet du processus d'absorption sur l'état fondamental et sur l'état excité;
- l'effet du processus d'émission spontanée également sur ces deux états;
- l'évolution globale de l'état fondamental;
- l'évolution globale de l'état excité.

2° Étude du processus d'absorption.

a) RÉSULTATS THÉORIQUES.

On envisage la situation suivante : le système ayant été préparé dans l'état $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$, on l'illumine par la raie de profil $u(k)$ de polarisation \vec{e}_{λ_0} . L'effet du processus « instantané » d'absorption est décrit dans le cas des alcalins par les équations suivantes :

(III,A,2,a)

$$\begin{aligned} \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = & - \sum_{\substack{F''m''_F \\ \bar{F}m_{\bar{F}}}} \left(\frac{\Gamma'_{F''\bar{F}}}{2} + i \Delta E'_{F''\bar{F}} \right) \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \bar{F}m_{\bar{F}} \rangle \langle \bar{F}m_{\bar{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F''m''_F \rangle \sigma_{F''m''_F}^{F''m''_F} \\ & - \sum_{\substack{F''m''_F \\ \bar{F}m_{\bar{F}}}} \left(\frac{\Gamma'_{F''\bar{F}}}{2} - i \Delta E'_{F''\bar{F}} \right) \sigma_{F''m''_F}^{Fm_F} \langle F''m''_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \bar{F}m_{\bar{F}} \rangle \langle \bar{F}m_{\bar{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_F \rangle \end{aligned}$$

(III,A,2,b)

$$\begin{aligned} \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}} = & \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F}} \left[\frac{1}{2} (\Gamma'_{F\bar{F}} + \Gamma'_{F'\bar{F}'}) + i (\Delta E'_{F\bar{F}} - \Delta E'_{F'\bar{F}'}) \right] \times \\ & \langle \bar{F}m_{\bar{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | Fm_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \bar{F}'m'_{\bar{F}} \rangle \end{aligned}$$

(III,A,2,c)

$$L_A(\vec{e}_{\lambda_0}) = \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F \\ \bar{F}m_{\bar{F}}}} \frac{1}{2} (\Gamma'_{F\bar{F}} + \Gamma'_{F'\bar{F}'}) \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \bar{F}m_{\bar{F}} \rangle \langle \bar{F}m_{\bar{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$$

$L_A(\vec{e}_{\lambda_0})$ représente la quantité de lumière absorbée par unité de temps. Les quantités $\Gamma'_{F\bar{F}}$ et $\Delta E'_{F\bar{F}}$ s'expriment de la façon suivante :

$$(III,A,3) \quad \frac{\Gamma'_{F\bar{F}}}{2} = \int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 dk \frac{\Gamma/2}{[k - (\tilde{k}_0(F\bar{F}) + \vec{k}_0 \cdot \vec{v})]^2 + \Gamma^2/4}$$

$$(III,A,4) \quad \Delta E'_{F,\vec{v}} = \int_{-\infty}^{+\infty} u(k) |A_k|^2 dk \frac{k - (\tilde{k}_0(F\mathcal{F}) + \vec{k}_0 \cdot \vec{v})}{[k - (\tilde{k}_0(F\mathcal{F}) + \vec{k}_0 \cdot \vec{v})]^2 + \Gamma^2/4},$$

\vec{v} est la vitesse de l'atome :

$$\tilde{k}_0(F\mathcal{F}) = k_0(F\mathcal{F}) + \Delta E,$$

ΔE étant la self énergie du niveau excité.

Pour une excitation " broad line " ($\Delta \gg \Delta\mathcal{W}, \Delta W$), $\Gamma'_{F,\vec{v}}$ et $\Delta E'_{F,\vec{v}}$ sont indépendants de F et de \vec{v} :

$$(III,A,5,a) \quad \Gamma'_{F,\vec{v}} = \Gamma';$$

$$(III,A,5,b) \quad \Delta E'_{F,\vec{v}} = \Delta E'.$$

\vec{D} est un opérateur vectoriel hermitique sans dimensions, proportionnel au moment dipolaire électrique de l'atome. Nous avons généralisé au cas d'une transition entre niveaux de moments angulaires électroniques quelconques la définition de \vec{D} utilisée dans les références [9] et [10] pour la transition $J = 0 \rightarrow J = 1$ du mercure de façon à conserver la relation :

$$(III,A,6) \quad \sum_{Fm_F q} |\langle Fm_F | \vec{D}^{(q)} | \mathcal{F}m_{\vec{v}} \rangle|^2 = 1.$$

Dans le cas d'un isotope *sans spin nucléaire* :

$$(III,A,7,a) \quad \langle \frac{1}{2} J'_z | \vec{D}^{(0)} | JJ_z \rangle = (JJ_z | 10 \frac{1}{2} J'_z) \vec{u}^{(0)};$$

$$(III,A,7,b) \quad \langle \frac{1}{2} J'_z | \vec{D}^{(\pm 1)} | JJ_z \rangle = \mp (JJ_z | 1 \pm 1 \frac{1}{2} J'_z) \vec{u}^{(\pm 1)}.$$

$(JJ_z | 1q \frac{1}{2} J'_z)$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan (notations de Edmonds [45]).

$\vec{u}^{(0)}, \vec{u}^{(+1)}$ et $\vec{u}^{(-1)}$ sont trois vecteurs orthogonaux :

$$(III,A,8,a) \quad \vec{u}^{(0)} = \vec{u}_z;$$

$$(III,A,8,b) \quad \vec{u}^{(\pm 1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x \pm i\vec{u}_y),$$

\vec{u}_x, \vec{u}_y et \vec{u}_z étant les vecteurs unitaires des trois axes Ox, Oy et Oz .

Pour un isotope de *spin nucléaire* I et pour des valeurs du champ statique telles que F et \vec{v} soient de bons nombres quantiques :

$$(III,A,9) \quad \begin{aligned} \langle Fm_F | \vec{D}^{(q)} | \mathcal{F}m_{\vec{v}} \rangle &= \\ &= \sum_{J'_z I'_z} \langle Fm_F | \frac{1}{2} J'_z I'_z \rangle \langle \mathcal{F}m_{\vec{v}} | JJ_z I'_z \rangle \langle \frac{1}{2} J'_z | \vec{D}^{(q)} | JJ_z \rangle \end{aligned}$$

Avec ces définitions, l'expression donnant la durée de vie Γ et la self énergie ΔE de l'état excité est la même que dans [9] (cf. éq. I, 23).

REMARQUE. Afin d'éviter toute ambiguïté au sujet des notations nous attirons l'attention sur certaines définitions :

— L'élément de matrice :

$$\langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle$$

est ici défini comme dans la référence [10]. L'opérateur $\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D}$ n'étant pas hermitique à cause de \vec{e}_{λ_0} , on doit, en toute rigueur, écrire l'élément de matrice complexe conjugué :

$$\langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle^* = \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D}^+ | Fm_F \rangle = \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | Fm_F \rangle$$

plutôt que $\langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | Fm_F \rangle$ qui est le mode d'écriture adopté dans [10]. Nous insistons sur le fait qu'il n'y a là aucun changement de convention, mais seulement une précision apportée dans l'écriture qui se révèle utile par la suite.

— Les composantes de \vec{D} ($\vec{D}^{(q)}$), de \vec{S} ($\vec{S}^{(q)}$) et de \vec{u} ($\vec{u}^{(q)}$) se transforment par rotation comme des harmoniques sphériques d'ordre 1. Dans tout notre travail, la phase des harmoniques sphériques est définie de telle sorte que :

$$(Y^{lm})^* = Y^{l-m}.$$

Cette convention a été adoptée dans un but de simplification d'écriture des équations de la relaxation. Mais notre convention diffère de celle adoptée dans [9], [10] et [36]. Dans ces références, les composantes de \vec{D} et de \vec{u} se transforment par rotation comme les harmoniques sphériques d'ordre 1 définies avec la convention de phase différente : $(Y^{lm})^* = (-1)^m Y^{l-m}$.

b) INTERPRÉTATION DES ÉQUATIONS (III,A,2).

Ces équations ont été souvent commentées.

(III,A,2,a) décrit comment populations et cohérences disparaissent de l'état fondamental sous l'effet de l'absorption. Cette équation couple cohérences et populations; mais alors que ces dernières évoluent à la fréquence zéro, $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$ évolue à la fréquence $\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}$. L'approximation séculaire, appliquée à l'évolution globale de l'état fondamental (cf. § III,A,5) permet de ne garder, de part et d'autre, que les quantités évoluant à la même fréquence : les populations ne sont en fait couplées qu'aux populations et les cohérences aux cohérences de même fréquence propre.

Le terme qui couple une population à elle-même est du type :

$$\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} = - \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} \Gamma'_{\mathcal{F}\mathcal{F}} | \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2 \sigma_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}.$$

Ce terme exprime que, sous l'effet de l'irradiation, un sous-niveau Fm_F acquiert une durée de vie inversement proportionnelle à $\Gamma'_{\mathcal{F}\mathcal{F}}$ [donc à l'intensité lumineuse de fréquence \tilde{k}_0 ($F\mathcal{F}$)] et dépendant de son état angulaire Fm_F et de celui du photon incident (\vec{e}_{λ_0}). Nous étudions dans le prochain paragraphe la dépendance angulaire du processus d'absorption.

Nous verrons que même en excitation « broad line » ($\Delta \gg \Delta W$), le processus n'est pas, en général isotrope; c'est seulement dans le cas où l'excitation se fait simultanément par les raies D_1 et D_2 de même intensité et « broad line » que le processus est isotrope quel que soit \vec{e}_{λ_0} .

Le terme qui couple une cohérence à elle-même est du type :

$$\begin{aligned} \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = & - \sum_{\bar{F}m_{\bar{F}}} \left(\frac{\Gamma'_{F\bar{F}}}{2} + i \Delta E'_{F\bar{F}} \right) | \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \bar{F}m_{\bar{F}} \rangle |^2 \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} \\ & - \sum_{\bar{F}m_{\bar{F}}} \left(\frac{\Gamma'_{F'\bar{F}}}{2} - i \Delta E'_{F'\bar{F}} \right) | \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \bar{F}m_{\bar{F}} \rangle |^2 \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} \end{aligned}$$

Une équation de ce type décrit l'amortissement d'une cohérence Zeeman ou hyperfine et la possibilité pour une cohérence Zeeman ou hyperfine d'un déplacement de sa fréquence d'évolution propre (déplacement lumineux dû aux transitions virtuelles (cf. § III, A, 3 de [36] et § III, A, 5, *b* du présent travail).

L'équation (III,A,2,b) décrit comment populations et cohérences $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}}$ apparaissent dans l'état excité du fait de l'absorption. Elle montre que ces populations et cohérences présentent des composantes modulées aux fréquences propres de l'état fondamental. Ce sont ces termes qui traduisent des *effets nouveaux* liés à l'existence des structures hyperfines ΔW et ΔW .

α) *Couplage d'une cohérence $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}}$ aux populations $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$.*

On voit qu'il peut apparaître une cohérence $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}}$ dans l'état excité même s'il n'en existe pas dans l'état fondamental. Lorsque $\bar{F} = F'$, $m_{\bar{F}} \neq m'_{\bar{F}}$, ceci impose que \vec{e}_{λ_0} ne soit pas π , σ^+ ou σ^- pur, c'est-à-dire que l'excitation se fasse en polarisation cohérente (effet Hanle). Mais lorsque $\bar{F} \neq F'$, une cohérence hyperfine apparaît dans l'état excité même si l'excitation se fait en polarisation incohérente (π , σ^+ , σ^- pure). Lorsque nous étudierons l'évolution globale de l'état excité nous verrons qu'en fait, si l'on fait la moyenne de $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}}$ ($\bar{F} \neq F'$) sur tous les atomes qui, à un instant t donné se trouvent dans l'état excité, on trouve $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}} = 0$, à moins que la condition $\Delta W \lesssim \Gamma$ ne soit réalisée. Cet état de chose a été analysé par LEHMANN.

β) *Couplage d'une population $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}}$ aux cohérences $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$.*

En l'absence de la structure hyperfine ΔW , les populations de l'état excité ne sont couplées aux cohérences de l'état fondamental que si l'excitation optique est en polarisation cohérente. L'existence de ΔW fait apparaître une possibilité nouvelle : pour une excitation en polarisation σ^+ , σ^- ou π pure, les populations $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}}$ sont couplées aux cohérences hyperfines entre niveaux de même m_F : $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$.

Le terme de couplage correspondant est le suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}^{\bar{F}m_{\bar{F}}} = & \left[\frac{1}{2} (\Gamma'_{F\bar{F}} + \Gamma'_{F'\bar{F}}) + i (\Delta E'_{F\bar{F}} - \Delta E'_{F'\bar{F}}) \right] \\ & \times \langle \bar{F}m_{\bar{F}} | D^{(-q)} | Fm_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} \langle F'm'_F | D^{(q)} | \bar{F}m_{\bar{F}} \rangle + c. c. \end{aligned}$$

Dans le cas d'une excitation « broad line » par rapport à la structure hyperfine ($\Delta \gg \Delta W, \Delta \mathcal{W}$) $\Delta E'_{F,\mathcal{F}} = \Delta E'_{F',\mathcal{F}}$, le terme imaginaire disparaît dans le crochet du second membre, l'équation a une structure qu'on peut analyser sans difficultés. Dans le cas, au contraire, d'une excitation « narrow line » (pour laquelle $\Delta E'_{F,\mathcal{F}} \neq \Delta E'_{F',\mathcal{F}}$), l'équation précédente indique l'existence de populations $\sigma_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}$ modulées à la fréquence ΔW , dont l'interprétation nous paraît prématurée à ce stade. Les termes correspondants restent très petits à la fin de l'évolution propre de l'état excité ($\Gamma \ll \Delta W$) et ils n'étaient en aucune circonstance susceptibles d'apparaître dans nos expériences ($\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = 0$).

c) ASPECT ANGULAIRE DU PROCESSUS D'ABSORPTION.

Les équations (III,A,2) peuvent être écrites pour l'une ou l'autre des composantes $D_1 - D_2$ de la raie de résonance et les états $\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}$ qui figurent dans ces équations appartiennent soit à ${}^2P_{3/2}$ soit à ${}^2P_{1/2}$. Nous supposons donc implicitement que la fréquence moyenne de la raie excitatrice est suffisamment proche de l'une des fréquences optiques de D_1 ou D_2 et que sa largeur Δ est suffisamment petite devant la structure fine ΔS de l'état excité 2P pour que les transitions réelles et virtuelles induites par le faisceau lumineux vers l'autre niveau de structure fine de l'état excité soient négligeables.

Si, cependant, on désire envisager le cas où Δ n'est pas très petit devant ΔS , il suffit d'écrire séparément l'équation (III,A,2,a) pour D_1 et pour D_2 (en tenant compte des valeurs de $\Gamma'_{F,\mathcal{F}}$ et $\Delta E'_{F,\mathcal{F}}$ qui peuvent être différentes de l'une à l'autre) et d'ajouter les deux équations. Dans ce cas, il est clair que les « cohérences fines » évoluant à la fréquence ΔS n'ont aucune chance de survivre à l'évolution propre de l'état excité et qu'on peut les négliger dans le calcul du cycle de pompage.

Deux cas se présentent alors :

α) L'excitation $D_1 - D_2$ est « broad line ».

Les valeurs de $\Gamma'_{F,\mathcal{F}}$ et $\Delta E'_{F,\mathcal{F}}$ sont indépendantes de F et \mathcal{F} (les mêmes pour D_1 et D_2). Alors l'équation (III,A,2,a) avec la condition (III,A,5) demeure valable.

On peut montrer, à partir des règles de somme sur les coefficients de Clebsch Gordan, que :

$$(III,A,10) \quad \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} | \langle Fm_F | \vec{D}^{(a)} | P_{1/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2 + \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} | \langle Fm_F | \vec{D}^{(a)} | P_{3/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2 = 1.$$

Cette formule est valable même si \mathcal{F} ou F ne sont pas de bons nombres quantiques.

Il en résulte que la probabilité du processus d'absorption pour un niveau $|Fm_F\rangle$ donné est indépendante de ce niveau; tous les niveaux ont, du fait de l'irradiation, la même durée de vie T_p : le processus d'absorption est isotrope.

β) L'excitation $D_1 - D_2$ est « narrow line ».

Les règles de somme ne sont plus applicables. Le processus d'absorption est en général anisotrope.

REMARQUE. — Dans ce paragraphe, nous n'avons fait que transposer au cas des alcalins l'étude de l'aspect angulaire du processus d'absorption faite par COHEN-TANNOUJJI pour les isotopes impairs de mercure. Ceci nous permet de souligner le résultat suivant : pour déterminer le caractère isotrope ou anisotrope du processus d'absorption, il existe une analogie étroite entre l'importance de la valeur relative de Δ et ΔS dans le cas des alcalins ou de Δ et de la structure hyperfine S_H de l'état excité dans le cas des atomes de mercure. Ce fait s'explique simplement. Dans l'état fondamental de l'alcalin $S = 1/2$ et $L = 0$; dans l'état excité $L = 1$, il existe un couplage spin orbite responsable de la décomposition du niveau P en $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$: le moment magnétique porté par \vec{L} se couple magnétiquement à \vec{S} en un temps de l'ordre de $1/\Delta S$.

Un isotope impair du mercure a un spin électronique nul dans l'état fondamental mais un spin nucléaire $I \neq 0$. L'état fondamental est aussi un niveau $L = 0$ et l'état excité un niveau $L = 1$ qui subit une décomposition en plusieurs niveaux hyperfins : le moment magnétique porté par \vec{L} précesse dans le champ magnétique créé par \vec{I} avec une période de l'ordre de $1/S_H$.

Au cours de la transition dipolaire électrique, seule la partie radiale de la fonction d'onde interagit directement avec le champ de rayonnement. Comme nous l'avons vu, la « durée effective » du processus d'absorption est $1/\Delta$. Si $1/\Delta$ est court devant $1/\Delta S$ (ou $1/S_H$), \vec{S} (ou \vec{I}) reste immobile pendant la durée du processus d'absorption; ce dernier est donc totalement indépendant de l'état angulaire de \vec{S} (ou \vec{I}).

En employant un filtre interférentiel, il est possible, pour certains alcalins, en particulier le rubidium, de n'utiliser que la raie D_1 ou la raie D_2 pour l'excitation. Nous supposons désormais qu'il en est ainsi. La *probabilité du processus d'absorption dépend alors de l'état angulaire électronique* du système atomique dans l'état fondamental. La question se pose immédiatement de savoir si elle dépend aussi de son état angulaire nucléaire. Le raisonnement simple que nous venons de rappeler donne immédiatement la réponse : $1/\Delta W$ et $1/\Delta \mathcal{W}$ représentent le temps nécessaire pour que \vec{J} et \vec{I} se couplent magnétiquement, soit dans l'état fondamental, soit dans l'état excité. Ce sont ces temps qu'il est nécessaire de comparer à la « durée » du processus d'absorption $1/\Delta$.

Dans le cas $\Delta \gg \Delta W$, $\Delta \mathcal{W}$ (excitation « broad line » des composantes hyperfines) le noyau et l'électron n'ont pas le temps de se coupler pendant la durée du processus d'absorption ni dans l'état initial, ni dans l'état final : la probabilité du processus d'absorption ne dépend pas de l'état angulaire nucléaire de l'état fondamental, il ne dépend que de son état angulaire électronique.

Si, par contre, c'est la condition $\Delta \lesssim \Delta W$ ou $\Delta \lesssim \Delta \mathcal{W}$ qui est réalisée (excitation avec des intensités différentes i_1 et i_2 sur les composantes hyperfines), le processus d'absorption dure suffisamment longtemps pour que, dans l'état initial ou final, l'électron se couple magnétiquement au noyau; l'état angulaire nucléaire joue alors un rôle au cours de l'absorption et détermine en partie sa probabilité.

Ces résultats physiques sont simples, or ils n'apparaissent pas immédiatement sur (III,A,2). Il est évident qu'il y aurait intérêt à récrire ces formules sous une forme qui les mettrait clairement en évidence.

d) TRANSFORMATION DES ÉQUATIONS DÉCRIVANT L'ÉVOLUTION DU SYSTÈME ATOMIQUE SOUS L'EFFET DU PROCESSUS D'ABSORPTION.

Avant d'examiner les conséquences de la dépendance angulaire du processus d'absorption, nous cherchons à transformer les équations (III,A,2). L'idée directrice nous est suggérée par ce qui précède : nous venons de voir que la probabilité d'absorption dépend des moments angulaires relatifs du système atomique dans l'état fondamental et du photon absorbé. Il est donc intéressant d'essayer d'exprimer algébriquement un élément de matrice dipolaire électrique (entre état excité et fondamental) en fonction d'éléments de matrice de moments angulaires entre deux sous-niveaux de l'état fondamental.

α) Considérons d'abord le cas où l'excitation se fait par la raie D_1 seule.

L'état excité est l'état $P_{1/2}$ de même moment angulaire $J = 1/2$ que l'état fondamental : à chaque état propre de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental $\left| \frac{1}{2} J'_z \right\rangle$ correspond un état propre de la fonction d'onde électronique dans l'état excité ayant mêmes nombres quantiques $\left| \frac{1}{2} J'_z \right\rangle$. Cette correspondance est réciproque.

Nous avons déjà défini les opérateurs \vec{D} et \vec{S} par leurs composantes $D^{(q)}$ (cf. III, A, 7) et $S^{(q)}$ (cf. II, A, 8). \vec{D} et \vec{S} sont des opérateurs vectoriels hermitiques sans dimensions, \vec{D} agit entre un sous-niveau de l'état fondamental et un sous-niveau de l'état excité; tandis que \vec{S} n'agit qu'à l'intérieur de l'état fondamental ou à l'intérieur de l'état excité. Si nous utilisons la correspondance biunivoque entre $P_{1/2}$ et $S_{1/2}$ que nous venons de souligner, nous pouvons associer à chaque élément de matrice de \vec{D} un (et un seul) élément de matrice de \vec{S} .

Entre ces éléments de matrice existe la relation :

$$(III,A,11) \quad \langle S_{1/2} J'_z | \vec{D}^{(q)} | P_{1/2} J_z \rangle = \lambda \langle S_{1/2} J'_z | \vec{S}^{(q)} | S_{1/2} J_z \rangle$$

qui résulte de l'application du théorème de Wigner Eckart aux harmoniques sphériques vectorielles $\vec{D}^{(q)}$ et $\vec{S}^{(q)}$ (cf. Remarque du paragraphe III, A, 2, a). Ainsi défini, λ est un nombre qui ne dépend ni de ζ , ni de J_z , ni de J'_z . Si l'on tient compte du spin nucléaire I , la correspondance subsiste encore entre un sous-niveau de $P_{1/2}$ et de $S_{1/2}$. Nous définissons un état $|L_{1/2} I \alpha \rangle$ du niveau fondamental ($L = 0$ état S) ou excité ($L = 1$ état P) comme étant la combinaison linéaire α (caractérisée par les coefficients $C_{J_z I z}^\alpha$) des fonctions d'onde électronique et nucléaire :

$$|L_{1/2} I \alpha \rangle = \sum_{J_z I z} C_{J_z I z}^\alpha |L_{1/2} J_z \rangle |I I_z \rangle.$$

La relation (III,A,11) devient :

$$(III,A,12) \quad \langle P_{1/2} I\alpha' | \vec{D}^{(q)} | S_{1/2} I\alpha \rangle = \lambda \langle S_{1/2} I\alpha' | \vec{S}^{(q)} | S_{1/2} I\alpha \rangle.$$

En explicitant les deux membres de (III, A, 11) on calcule que $\lambda^2 = \frac{4}{3}$.

Remarquons d'autre part que l'ensemble des états $|S_{1/2} Fm_F \rangle$ constitue *pour un opérateur* $S^{(q)}$ un ensemble complet d'états propres, de même que l'ensemble des états $|P_{1/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle$:

$$(III,A,13) \quad \sum_{Fm_F} |Fm_F \rangle \langle Fm_F| = \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} |P_{1/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle P_{1/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}}| = 1.$$

Nous pouvons donc maintenant écrire :

$$(III,A,14) \quad \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | P_{1/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle P_{1/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_F \rangle \\ = \lambda^2 \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F'm'_F \rangle.$$

Cette équation résulte directement de (III, A, 12) et (III, A, 13) et permet de récrire (III, A, 2, a) et (III, A, 2, c) à condition seulement que les coefficients $\Gamma'_{\mathcal{F}\mathcal{F}}$ soient indépendants de \mathcal{F} . Cette condition est réalisée si la largeur de la raie excitatrice est grande devant la structure hyperfine de l'état excité ($\Delta \gg \Delta \mathcal{W}$); elle est en particulier réalisée dans le cas du rubidium pour les sources que nous avons utilisées.

On obtient alors pour une excitation D_1 ($\Delta \gg \Delta \mathcal{W}$) :

$$(III,A,15,a) \quad \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = \\ = - \sum_{F''m''_F} \frac{4}{3} \left(\frac{\Gamma'_{F''}}{2} + i\Delta E'_{F''} \right) \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F''m''_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{F''m''_F} \\ - \sum_{F''m''_F} \frac{4}{3} \left(\frac{\Gamma'_{F''}}{2} - i\Delta E'_{F''} \right) \sigma_{F''m''_F}^{Fm_F} \langle F''m''_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F'm'_F \rangle;$$

(III,A,15,c)

$$L_A = \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F}} \frac{2}{3} (\Gamma'_F + \Gamma'_{F'}) \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F'm'_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}.$$

β) Considérons maintenant le cas d'une excitation par la composante D_2 seule pour laquelle les équations (III, A, 2, a) et (III, A, 2, c) sont aussi valables.

Le théorème de Wigner Eckart ne nous permet plus d'évaluer la sommation sur les états $|P_{3/2} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle$ figurant dans ces équations parce que nous avons affaire à un état excité pour lequel le moment électronique $\left(\frac{3}{2}\right)$ n'est pas le même que dans l'état fondamental.

Nous utilisons la relation suivante :

$$\sum_{\vec{F}m_{\vec{F}}} \langle Fm_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | P_{1/2} \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle < P_{1/2} \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_{\vec{F}} \rangle + \\ \sum_{\vec{F}m_{\vec{F}}} \langle Fm_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | P_{3/2} \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle < P_{3/2} \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_{\vec{F}} \rangle = \delta_{F'm'_{\vec{F}}}^{Fm_{\vec{F}}}.$$

Cette relation se démontre à partir d'une relation de fermeture portant sur l'ensemble des états excités $\vec{F}m_{\vec{F}}$ de $P_{1/2}$ et de $P_{3/2}$ et à partir des équations de définition de $\vec{D}^{(a)}$. Elle est valable pour un champ H_0 quelconque. Elle exprime la somme qui porte sur les états excités $P_{3/2}\vec{F}m_{\vec{F}}$ en fonction d'une somme sur les états excités $P_{1/2}\vec{F}m_{\vec{F}}$ que nous savons évaluer grâce à (III, A, 14).

Finalement pour une excitation par la raie D_2 dans le cas $\Delta \gg \Delta\mathcal{W}$, les équations (III, A, 2, a) et (III, A, 2, c) s'écrivent :

$$(III, A, 16, a) \quad \frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{F'm'_{\vec{F}}}^{Fm_{\vec{F}}} = \\ = - \sum_{F''m''_{\vec{F}}} \left(\frac{\Gamma'_{F''}}{2} + i\Delta E'_{F''} \right) \left[\delta_{F''m''_{\vec{F}}}^{Fm_{\vec{F}}} - \frac{4}{3} \langle Fm_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F''m''_{\vec{F}} \rangle \right] \sigma_{F''m''_{\vec{F}}}^{F'm'_{\vec{F}}} \\ - \sum_{F''m''_{\vec{F}}} \left(\frac{\Gamma''_{F''}}{2} - i\Delta E'_{F''} \right) \sigma_{F''m''_{\vec{F}}}^{Fm_{\vec{F}}} \left[\delta_{F'm'_{\vec{F}}}^{F''m''_{\vec{F}}} - \frac{4}{3} \langle F''m''_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F'm'_{\vec{F}} \rangle \right]; \\ III, A, 16, c) \quad L_A = \sum_{\substack{Fm_{\vec{F}} \\ F'm'_{\vec{F}}}} \frac{1}{2} (\Gamma'_F + \Gamma'_{F'}) \left[1 - \frac{4}{3} \langle Fm_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F'm'_{\vec{F}} \rangle \sigma_{F'm'_{\vec{F}}}^{Fm_{\vec{F}}} \right].$$

Les propriétés de dépendance angulaire du processus d'absorption énoncées dans le paragraphe III, A, b découlent alors directement de l'examen des équations (III, A, 15) ou (III, A, 16) :

Prenons l'exemple d'une excitation par D, :

— si elle est « *broad line* » pour l'ensemble des composantes hyperfines (Γ'_F et $\Delta E'_F$ indépendant de F, nous posons $\Gamma' = \frac{1}{T_p}$) l'équation (III, A, 15, c) devient :

$$(III, A, 17) \quad L_A = \frac{4}{3 T_p} \text{Tr} \left\{ \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) \sigma \right\};$$

il est clair que la probabilité pour qu'un photon \vec{e}_{λ_0} soit absorbé ne dépend que de l'état angulaire *électronique* du système atomique dans l'état fondamental.

— si elle se fait seulement avec les composantes hyperfines issues d'un seul niveau F, F_+ par exemple : $\Gamma'_{F_+} = \frac{1}{T_p} \neq 0$, $\Gamma'_{F_-} = 0$, l'équation (III, A, 15, c) devient :

$$L_A = \frac{4}{3 T_p} \text{Tr} \left\{ \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (\vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) \sigma_{F_+} \right\}.$$

La probabilité pour qu'un photon \vec{e}_{λ_0} soit absorbé ne dépend plus que de l'état angulaire électronique *d'un seul* niveau hyperfin de l'état fondamental, ce qui revient à dire qu'il dépend de l'état angulaire électronique *et* nucléaire de l'état fondamental. Suivant l'intensité relative des composantes hyperfines, la probabilité du processus d'absorption dépend plus ou moins de l'état angulaire du noyau ou de l'électron.

REMARQUE. — Il n'est fait, dans tout ce paragraphe, aucune hypothèse sur la valeur du champ magnétique : ω_e (ou ω_f) peuvent être petits ou grands devant ΔW (ou ΔW).

e) APPLICATION A LA DÉTECTION DE L'ÉTAT ANGULAIRE DU SYSTÈME DANS L'ÉTAT FONDAMENTAL.

Les équations (III, A, 15, c) et (III, A, 16, c) relient la quantité de lumière de polarisation \vec{e}_{λ_0} absorbée L_A à l'état angulaire de l'atome dans l'état fondamental. D'où le principe des méthodes de détection basées sur l'observation de L_A .

Lorsque la polarisation est incohérente (σ^+ , σ^- ou π) L_A est une combinaison linéaire des populations et aussi (pour une excitation « broad line » sur l'ensemble des composantes hyperfines) des cohérences hyperfines entre niveaux de même m_F : $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$ ($F \neq F'$). Rappelons que nous avons exclu le cas des cohérences hyperfines si l'excitation est « narrow line ».

Nous examinons en détail dans le paragraphe III, B les caractéristiques d'une excitation lumineuse permettant l'observation sur L_A de l'état angulaire *longitudinal* d'un niveau de l'ensemble des deux niveaux F.

Lorsque la polarisation est cohérente (\vec{e}_{λ_0} est une combinaison linéaire de deux états de polarisation σ^+ , σ^- ou π) L_A s'exprime linéairement en fonction des cohérences Zeeman $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$ ($m_F \neq m'_F$) et des cohérences hyperfines entre niveaux m_F différents $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$ ($F \neq F'$ $m_F \neq m'_F$).

Nous examinons dans le paragraphe III, B les conditions d'observation de l'état angulaire *transversal* d'un niveau F ou de l'ensemble des deux niveaux F.

3° Étude du processus d'émission spontanée.

L'effet du processus instantané d'émission spontanée est décrit par les équations suivantes :

$$(III, A, 18a) \quad \frac{d^{(2)}}{dt} \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}} = - \Gamma \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}$$

$$(III, A, 18, b) \quad \frac{d^{(2)}}{dt} \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}}}^{Fm_F} = \Gamma \sum_{\substack{\vec{F}m_{\vec{F}}, \vec{F}'m'_{\vec{F}} \\ m_{\vec{F}} - m'_{\vec{F}} = m_F - m'_F}} \langle Fm_F | \vec{D} | \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}} \langle \vec{F}'m'_{\vec{F}} | \vec{D} | Fm'_F \rangle$$

$$(III, A, 18, c) \quad L_F(\vec{e}_{\lambda}) = \frac{3\Gamma}{8\pi} \sum_{\substack{\vec{F}m_{\vec{F}}, \vec{F}'m'_{\vec{F}} \\ Fm_F}} \langle \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda}^* \cdot \vec{D} | Fm_F \rangle \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{D} | \vec{F}'m'_{\vec{F}} \rangle \sigma_{\vec{F}m_{\vec{F}}}^{\vec{F}'m'_{\vec{F}}}$$

L'interprétation de ces équations est la suivante ·

La première équation (III, A, 18, a) représente l'effet de l'émission spontanée (dont elle souligne le caractère isotrope) sur l'évolution de l'état excité : elle n'exprime pas de fait nouveau par rapport à l'équation correspondante de [36].

L'équation (III, A, 18, b) traduit l'effet de l'émission spontanée sur l'évolution de l'état fondamental : elle indique comment ce processus couple les populations et cohérences de l'état fondamental aux populations et cohérences de l'état excité. La restriction $m_{\bar{F}} - m'_{\bar{F}} = m_F - m'_F$ dans la somme du second membre résulte du caractère isotrope de l'émission spontanée : (cf. III, B, 6 de [36]); elle entraîne qu'en l'absence de structures hyperfines dans l'état fondamental et dans l'état excité, l'émission spontanée couple seulement les populations entre elles et les cohérences entre elles. Elle ne peut créer de cohérences Zeeman dans l'état fondamental s'il n'en existe pas dans l'état excité. Un effet nouveau dû à l'existence des structures hyperfines $\Delta\mathcal{W}$ et $\Delta\mathcal{W}'$ apparaît sur l'équation (III, A, 18, b) : les populations et les cohérences hyperfines de l'état fondamental sont couplées à la fois aux populations et aux cohérences de l'état excité. Il en résulte de nouvelles possibilités de « circulation des cohérences » et des populations. Ce phénomène a été longuement analysé par LEHMANN, dans le cas des isotopes impairs de Cd où seule la structure $\Delta\mathcal{W}$ existe dans l'état excité.

L'équation (III, A, 18, c) donne l'expression de la lumière de fluorescence $L_F(\vec{e}_{\lambda_0})$ émise par unité de temps dans une direction donnée avec un état de polarisation donné \vec{e}_{λ} . Cette lumière présente des composantes modulées aux fréquences d'évolution des cohérences $\sigma_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}\bar{F}m_{\bar{F}}}$. Il est intéressant d'envisager séparément le cas où les cohérences apparaissent sous l'effet de l'absorption \vec{e}_{λ_0} et celui où elles sont produites directement dans l'état excité par un champ de radiofréquence.

3.1. COHÉRENCES INTRODUITES DANS L'ÉTAT EXCITÉ PAR ABSORPTION \vec{e}_{λ_0} A PARTIR DE L'ÉTAT FONDAMENTAL.

L'étude de l'évolution globale de l'état excité que nous présentons dans le paragraphe suivant montre, comme nous l'avons déjà dit, que ces cohérences ne survivent à l'évolution propre dans l'état excité que si la condition :

$$(III, A, 19) \quad (\omega_{\bar{F}m_{\bar{F}}} - \omega_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}) - (\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}) < \Gamma$$

est réalisée. De très nombreux cas sont à envisager :

a) $\omega_{Fm_F} = \omega_{F'm'_F}$.

Les cohérences dans l'état excité sont engendrées par excitation optique à partir des populations de l'état fondamental : l'effet qui apparaît sur L_F est un effet statique ($\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F} = 0$) qui se traduit par un changement de l'état de polarisation de la raie. Il est nécessaire que les niveaux $\bar{F}m_{\bar{F}}$ et $\bar{F}'m'_{\bar{F}}$ passent à une distance l'un de l'autre de l'ordre de Γ .

— Si $\bar{F} = \bar{F}'$, ceci se produit automatiquement en champ nul. C'est l'effet HANLE [61].

— Si $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$ plusieurs possibilités se présentent :

α) Si $\Delta\mathcal{W} \lesssim \Gamma$, il existe toute une zone au voisinage des champs faibles pour laquelle la condition est satisfaite. Il en est ainsi en particulier au point d'anticroisement des niveaux $\overline{\mathcal{F}}m_{\overline{\mathcal{F}}}$, $\overline{\mathcal{F}}'m_{\overline{\mathcal{F}}}$ [56]; la grandeur de l'effet est alors très sensible à la variation des éléments de matrice de \vec{D} au voisinage de ce point. Ces phénomènes se présentent sur « l'aile » de l'effet Hanle. Il est à noter que pour certains alcalins K^{39} , K^{41} ou pour certains des intervalles hyperfins de Na, $\Delta\mathcal{W}$ est de l'ordre de Γ .

β) Si $\Delta\mathcal{W} > \Gamma$, la condition peut être satisfaite au point de croisement de deux niveaux de l'état excité. Rappelons que c'est sur l'effet statique mentionné ici que le phénomène a été découvert [38]. Il n'existe pas de tels croisements pour les niveaux $P_{1/2}$ des alcalins, par contre il en existe sur les niveaux $P_{3/2}$.

b) $F = F'$, $m_F \neq m'_F$.

Les cohérences dans l'état excité sont engendrées à partir des cohérences Zeeman de l'état fondamental. Il apparaît sur L_F des modulations aux fréquences $\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}$, modulations basse fréquence en champ faible.

— Si $\mathcal{F} = \mathcal{F}'$, la condition est automatiquement satisfaite en champ faible quel que soit $\Delta\mathcal{W}$. Il s'agit des modulations à la fréquence $(m_F - m'_F) \omega_f$ décrites sur les isotopes impairs du mercure [36] dans la zone où se produit l'effet HANLE. Dans le cas du mercure et du cadmium ω_f est une fréquence nucléaire négligeable devant ω_e : il s'ensuit que le domaine de champ H_0 dans lequel apparaissent ces modulations est exactement celui de l'effet statique. Il n'en est plus de même ici, puisque ω_f et ω_e sont du même ordre, le critère d'apparition des modulations est défini par l'inégalité :

$$(\omega_{\overline{\mathcal{F}}m_{\overline{\mathcal{F}}}} - \omega_{\overline{\mathcal{F}}'m'_{\overline{\mathcal{F}}}}) - (\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}) \leq \Gamma.$$

— Si $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$:

α) pour $\Delta\mathcal{W} \lesssim \Gamma$ les remarques précédentes s'appliquent dans toute la région des champs faibles; les modulations sont analogues à celles décrites par LEHMANN. Ici encore, l'amplitude de ces modulations est affectée par la variation très rapide des éléments de matrice de \vec{D} au voisinage de l'anticroisement. Comme ω_e et ω_f sont du même ordre, les domaines d'apparition des diverses modulations sont différents pour les diverses modulations et pour l'effet statique.

β) pour $\Delta\mathcal{W} \gg \Gamma$ dans le cas où ω_f est une fréquence nucléaire des modulations à $(m_F - m'_F) \omega_f$ apparaissent au voisinage immédiat des croisements de niveaux dans l'état excité. Ici, les points d'apparition des modulations sont très éloignés des croisements de niveau puisque $\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}$ est grand.

c) $F \neq F'$.

La même conclusion est atteinte si les cohérences $\sigma_{\overline{\mathcal{F}}'m'_{\overline{\mathcal{F}}}, \overline{\mathcal{F}}m_{\overline{\mathcal{F}}}}$ sont produites à partir des cohérences hyperfines $\sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$. On voit qu'il peut apparaître dans le spectre de la lumière de fluorescence L_F des modulations à des fréquences très élevées caractéristiques de l'état fondamental.

3.2. COHÉRENCES PRODUITES DIRECTEMENT DANS L'ÉTAT EXCITÉ PAR UN CHAMP DE RADIOFRÉQUENCE DANS UNE EXPÉRIENCE DE DOUBLE RÉSONANCE.

Dans ce cas, *des modulations aux fréquences du champ de radiofréquence* apparaissent dans L_F quand elles sont pratiquement égales aux fréquences propres de l'état excité. Si la détection est en polarisation « incohérente » (σ^+ , σ^- ou π), $L_F(\vec{e}_\lambda)$ est sensible à l'état angulaire longitudinal $\sigma_{\vec{F}m_{\vec{F}}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}$ et aussi, lorsqu'elle porte sur l'observation des deux composantes hyperfines $F\vec{F}_-$ et $F\vec{F}_+$ à l'évolution des cohérences hyperfines entre niveaux de même $m_{\vec{F}}$: $\sigma_{\vec{F}'m_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}$ ($\vec{F} \neq \vec{F}'$). Ceci permet de prévoir l'existence d'une modulation de L_F à la fréquence du champ de radiofréquence, voisine de $\Delta\mathcal{W}$, si on effectue la résonance hyperfine dans l'état excité (phénomène tout à fait analogue aux battements lumineux de SERIES [44]).

Si la détection est « cohérente » (ni σ^+ , ni σ^- , ni π), $L_F(\vec{e}_\lambda)$ est sensible à $\sigma_{\vec{F}m_{\vec{F}}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}$ $m_{\vec{F}} \neq m'_{\vec{F}}$ (état angulaire transversal de l'atome dans l'état excité) et aussi à $\sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}$ avec $\vec{F} \neq \vec{F}'$, $m_{\vec{F}} \neq m'_{\vec{F}}$.

4° Évolution globale de l'état excité.

L'évolution de l'état excité sous les trois effets de l'absorption, de l'émission spontanée et de l'évolution propre due aux Hamiltoniens Zeeman et hyperfin est décrite par le système d'équations :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}} &= \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F}} \left[\frac{1}{2} (\Gamma'_{F\vec{F}} + \Gamma'_{F'\vec{F}'}) + i (\Delta E'_{F\vec{F}} - \Delta E'_{F'\vec{F}'}) \right] \\ &\times \langle \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | Fm_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \vec{F}'m'_{\vec{F}'} \rangle \\ &- \Gamma \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}} - i [\omega_{\vec{F}m_{\vec{F}}} - \omega_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}] \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}. \end{aligned}$$

Si l'on tient compte de la condition $T_p \gg \frac{1}{\Gamma}$ la solution stationnaire de cette équation est :

$$\begin{aligned} \text{(III,A,20)} \quad \sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}(t) &= \sum_{\substack{Fm_F \\ F'm'_F}} \frac{1}{2} (\Gamma'_{F\vec{F}} + \Gamma'_{F'\vec{F}'}) + i (\Delta E'_{F\vec{F}} - \Delta E'_{F'\vec{F}'}) \Big] \\ &\times \frac{\langle \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | Fm_F \rangle \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \vec{F}'m'_{\vec{F}'} \rangle}{\Gamma + i [(\omega_{\vec{F}m_{\vec{F}}} - \omega_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}) - (\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F})]} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}(t) \end{aligned}$$

La formule (III,A,18,c) donnant L_F demeure valable.

Sur cette équation apparaissent des résultats que nous avons déjà utilisés à plusieurs reprises :

— le mouvement de $\sigma_{\vec{F}'m'_{\vec{F}'}}^{\vec{F}m_{\vec{F}}}(t)$ s'effectue aux diverses fréquences ($\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}$) de $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$, caractéristiques de l'état fondamental,

— l'amplitude et la phase de $\sigma_{\bar{\tau}'m'_F, \bar{\tau}}^{\bar{\tau}m_F}$ dépendent du rapport

$$\frac{(\omega_{\bar{\tau}m_F} - \omega_{\bar{\tau}'m'_F}) - (\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F})}{\Gamma} = b.$$

Les effets qui s'en déduisent sont très nombreux et sont déjà décrits à l'occasion des propriétés de la lumière de fluorescence. Étant donné le grand nombre de possibilités qui se présentent, nous ne ferons pas une analyse détaillée des formules (III,A,20). Nous donnons seulement dans le tableau 2 un résumé très succinct des cas principaux. Dans la colonne 1, nous considérons un élément donné de la matrice densité de l'état fondamental, population $\sigma_{Fm_F}^{Fm_F}$, cohérence Zeeman $\sigma_{Fm'_F}^{Fm_F}$ ou cohérence hyperfine $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$. Au terme de l'équation (III,A,20) cet élément est couplé à l'élément de la matrice densité de l'état excité donné sur la même ligne de la colonne 3 par une excitation optique dont les caractéristiques sont données dans la colonne 2. La colonne 4 indique la fréquence du mouvement induit sur $\sigma_{\bar{\tau}'m'_F, \bar{\tau}}^{\bar{\tau}m_F}$ c'est-à-dire $\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}$. Le mouvement correspondant n'aura une amplitude appréciable à la fin de l'évolution propre de $\sigma_{\bar{\tau}'m'_F, \bar{\tau}}^{\bar{\tau}m_F}$ que si le coefficient b correspondant (donné dans la colonne 5) est inférieur ou presque égal à 1 (c'est l'origine de la condition III,A.19). La colonne 6 donne les caractéristiques que doit avoir la polarisation \vec{e}_λ de la lumière de fluorescence pour détecter l'effet : effet statique ou modulations aux fréquences indiquées (une polarisation est dite « incohérente » si elle est σ^+ , σ^- ou π pure). Dans la colonne 7, sont consignées quelques remarques importantes.

5° Évolution globale de l'état fondamental.

L'évolution de l'état fondamental sous les trois effets de l'absorption, de l'émission spontanée et de l'interaction en l'absence du champ de rayonnement est décrite par l'équation différentielle :

(III,A,21)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = & - \sum^1 \left(\frac{\Gamma'_{F''\bar{\tau}}}{2} + i \Delta E'_{F''\bar{\tau}} \right) \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} \rangle \langle \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F''m''_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{F''m''_F} \\ & - \sum^1 \left(\frac{\Gamma'_{F''\bar{\tau}}}{2} - i \Delta E'_{F''\bar{\tau}} \right) \sigma_{F''m''_F}^{Fm_F} \langle F''m''_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} \rangle \langle \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_F \rangle \\ & + \Gamma \sum^2 \left[\frac{1}{2} (\Gamma'_{F''\bar{\tau}} + \Gamma'_{F''' \bar{\tau}'}) + i (\Delta E'_{F''\bar{\tau}} - \Delta E'_{F''' \bar{\tau}'}) \right] \times \\ & \times \langle Fm_F | \vec{D} | \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} \rangle \langle \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F''m''_F \rangle \sigma_{F''m''_F}^{F''m''_F} \langle F''m''_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}'m'_{\bar{\tau}} \rangle \langle \mathcal{F}'m'_{\bar{\tau}} | \vec{D} | F'm'_F \rangle \\ & - i [\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}] \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} \end{aligned}$$

\sum^1 signifie sommation sur $F''m''_F \mathcal{F}m_{\bar{\tau}}$.

\sum^2 signifie sommation sur $F''m''_F F'''m'''_F \mathcal{F}m_{\bar{\tau}} \mathcal{F}'m'_{\bar{\tau}}$ avec $m_{\bar{\tau}} - m'_{\bar{\tau}} = m_F - m'_F$

TABLEAU 2

État $S_{1/2}$	Excitation ω_{10}	État excité	Fré mouv	du induit	Condition $b \lesssim 1$	Détection $\frac{\partial \chi}{\partial \lambda}$ nécessaire	Remarques
(1)	(2)	(3)			(5)	(6)	(7)
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Cohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$			$ \omega_{\overline{F}m_F} - \omega_{\overline{F}'m'_F} \lesssim \Gamma$	Cohérente	Effet Hanle observable en champ faible
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Cohérente ou incohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$			$ \omega_{\overline{F}m_F} - \omega_{\overline{F}'m'_F} \lesssim \Gamma$	Cohérente	Effet statique : — pour tous les alcalins à un croi- — sement de deux niveaux de $P_{3/2}$; — pour certains alcalins ($\Delta\omega \lesssim \Gamma$) — au voisinage d'un anticroise- — ment.
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Cohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$	ω_{F_0}	$1F'm'_F$	$ \omega_{\overline{F}m_F} - \omega_{\overline{F}'m'_F} \lesssim \Gamma$	Incohérente	Effet statique observable pour certains alcalins ($\Delta\omega \lesssim \Gamma$) au voisinage d'un anticroisement.
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Cohérente ou incohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$	ω_{F_0}	$1F'm'_F$	$ \omega_{F_{m_F}} - \omega_{F'_{m'_F}} \lesssim \Gamma$	Cohérente	Modulation à la fréquence : — $ \omega_{F_{m_F}} - \omega_{F'_{m'_F}} $ — observable en champ faible.
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Cohérente ou incohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$	ω_{F_0}	$1F'm'_F$	$ \omega_{\overline{F}m_F} - \omega_{\overline{F}'m'_F} \lesssim \Gamma$	Cohérente	Modulation à la fréquence : — $ \omega_{F_{m_F}} - \omega_{F'_{m'_F}} $ observable ; — à des valeurs particulières du — champ ; — pour certains alcalins ($\Delta\omega \lesssim \Gamma$) — en champ faible.
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Incohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$	ω_{F_0}	$1F'm'_F$	$\Delta W \lesssim \Gamma$	Incohérente	Modulation à la fréquence ΔW ja- mais observable sur les alcalins.
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Incohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$	ω_{F_0}	$1F'm'_F$	$ \omega_{\overline{F}m_F} - \omega_{\overline{F}'m'_F} \lesssim \Gamma$	Incohérente	Modulation à la fréquence : — $ \omega_{F_{m_F}} - \omega_{F'_{m'_F}} $ — observable aux valeurs élevées — du champ qui satisfont la con- — dition $b \lesssim 1$.
F_{m_F} $\sigma_{F'm'_F}$	Cohérente	$\sigma_{\overline{F}m_F}$ $\sigma_{\overline{F}'m'_F}$	ω_{F_0}	$1F'm'_F$	$ \omega_{\overline{F}m_F} - \omega_{\overline{F}'m'_F} \lesssim \Gamma$	Cohérente	Modulation à la fréquence : — $ \omega_{F_{m_F}} - \omega_{F'_{m'_F}} $ — observable en champ faible.

Puisque les écarts d'énergie hyperfin et Zeeman sont grands devant la largeur de l'état fondamental $\frac{1}{T_p}$, l'approximation séculaire permet de simplifier cette équation.

a) ÉVOLUTION DES POPULATIONS.

De l'approximation séculaire (cf. § II, A, 1, b), il résulte que $\frac{d}{dt} \sigma_{Fm_F}^{Fm_F}$ est fonction linéaire des populations $\sigma_{F''m''_F}^{F''m''_F}$ seulement.

α) Caractéristiques du pompage optique. Règles de sélection au cours du cycle.

L'aspect du coefficient du terme dû à l'émission spontanée $\frac{1}{\Gamma + i(\omega_{\vec{F}m_{\vec{F}}} - \omega_{\vec{F}'m'_{\vec{F}}})}$ nous conduit à distinguer deux possibilités :

— s'il s'agit d'atomes alcalins pour lesquels $\Delta\mathcal{W} \gg \Gamma$ tous les termes de retombée correspondant à des indices \vec{F} et \vec{F}' différents sont précédés d'un coefficient de module très petit et on peut, en pratique, limiter la sommation aux termes pour lesquels $\vec{F} = \vec{F}'$. Il s'agit du pompage optique tel qu'on le calcule d'ordinaire à partir des probabilités de transition. L'équation d'évolution des populations (pour $\Delta\mathcal{W} \gg \Gamma$) est :

$$(III,A,22) \quad \frac{d}{dt} \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} = - \Gamma'_F \sum_{\vec{F}m_{\vec{F}}} |\langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle|^2 \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} \\ + \Gamma'_F \sum_{\vec{F}m_{\vec{F}}} |\langle Fm_F | \vec{D} | \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle \langle \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} | F'm'_F \rangle|^2 \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F};$$

— s'il s'agit d'atomes alcalins pour lesquels $\Delta\mathcal{W} \lesssim \Gamma$ les termes de retombée $\vec{F} \neq \vec{F}'$ ne sont plus du tout négligeables devant les termes $\vec{F} = \vec{F}'$. L'équation d'évolution des populations est dans le cas extrême $\Delta\mathcal{W} \ll \Gamma$ (pour des valeurs du champ telles que l'on ait aussi $\omega_e \ll \Gamma$) :

$$(III,A,23) \quad \frac{d}{dt} \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} = - \Gamma'_F \sum_{\vec{F}m_{\vec{F}}} |\langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle|^2 \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} \\ + \Gamma'_{F'} \sum_{\substack{\vec{F}m_{\vec{F}} \\ \vec{F}'m'_{\vec{F}}}} |\langle Fm_F | \vec{D} | \vec{F}m_{\vec{F}} \rangle \langle \vec{F}m_{\vec{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | F'm'_F \rangle \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \vec{F}'m'_{\vec{F}} \rangle \\ \langle \vec{F}'m'_{\vec{F}} | \vec{D} | Fm_F \rangle \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$$

Pour une excitation D_1 cette dernière équation peut être transformée à l'aide de la relation (III,A,14). On trouve :

$$\frac{d}{dt} \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} = - \frac{4}{3} \Gamma'_F \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} (e_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | Fm_F \rangle \sigma_{Fm_F}^{Fm_F} \\ + \frac{16}{9} \Gamma'_{F'} \sum_r |\langle Fm_F | S^{(r)} (e_{\lambda_0}^* \cdot \vec{S}) | F'm'_F \rangle|^2 \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}.$$

Pour analyser la différence entre les deux cas, il y a avantage à raisonner en représentation $m_I m_J$. La transition optique étant dipolaire électrique, les éléments de matrice

de $\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D}$ et $\vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{D}$ n'agissent pas sur m_I . L'excitation optique se fait donc avec la règle de sélection $\Delta m_I = 0$, Δm_J étant déterminé par la polarisation de \vec{e}_{λ_0} et valant suivant les conditions $\Delta m_J = 0, \pm 1$.

— Si $\Delta \mathcal{W} \ll \Gamma$, les moments angulaires \vec{I} et \vec{J} n'ont pas le temps de se coupler au cours de la durée de vie et l'atome retombe à l'état fondamental avant que \vec{I} n'ait eu le temps de bouger dans l'état excité. A l'émission Δm_I vaut à nouveau zéro et Δm_J vaut encore $0, \pm 1$. Mais dans le cas des alcalins l'état fondamental est un état S avec seulement deux sous-niveaux $\pm 1/2$. Par suite, sur l'ensemble des processus d'absorption, évolution dans l'état excité, émission, Δm_J vaut au plus 0 ou ± 1 . On voit donc que sur l'ensemble du cycle, pour $\Delta \mathcal{W} \ll \Gamma$, $\Delta m_I = 0$, $\Delta m_J = 0, \pm 1$ et par suite $\Delta m_F = 0, \pm 1$.

— Si $\Delta \mathcal{W} \gg \Gamma$, les moments angulaires \vec{I} et \vec{J} ont le temps de se coupler, au cours de la durée de vie, par interaction hyperfine. La partie non diagonale de l'interaction $\vec{I} \cdot \vec{J}$ couple les niveaux de même valeur de $m_{\vec{F}}$ et c'est ainsi que le spin nucléaire est affecté : l'évolution dans l'état excité sous l'effet du Hamiltonien $\vec{I} \cdot \vec{J}$ aboutit à un mélange des niveaux m_I et $m_I \pm 1$. A la retombée, on a encore $\Delta m_I = 0$. Sur l'ensemble du cycle, on a donc, dans ce cas, $\Delta m_I = 0, \pm 1$ et ici encore $\Delta m_J = 0, \pm 1$. Il s'ensuit qu'au total $\Delta m_F = 0, \pm 1, \pm 2$.

Il y a donc cette fois possibilité de transfert de deux unités de moment angulaire. On peut donc s'attendre à ce que le pompage soit plus efficace pour $\Delta \mathcal{W} > \Gamma$ que pour $\Delta \mathcal{W} < \Gamma$.

C'est bien ce que confirme une comparaison détaillée de (III,A,22) et (III,A,23). En pompage σ^+ ou σ^- , l'état stationnaire est atteint plus rapidement (à intensité pompante égale) dans le cas $\Delta \mathcal{W} > \Gamma$. On peut, dans ce cas, calculer le cycle par la méthode classique utilisant les probabilités de transition et les populations; tout se passe comme si l'émission se faisait à partir d'états $|\mathcal{F}m_{\vec{F}}\rangle$ purs atteints directement par excitation optique. Par contre pour $\Delta \mathcal{W} \lesssim \Gamma$, il n'en est plus ainsi : l'émission se produit à partir de superpositions linéaires des états $|\mathcal{F}m_{\vec{F}}\rangle$ et la lumière réémise est plus voisine de \vec{e}_{λ_0} que dans le cas précédent (elle lui serait identique si l'état fondamental avait un J nul). C'est là la signification des termes $\mathcal{F} \neq \mathcal{F}'$ dans (III,A,23).

Ces faits sont à rapprocher des résultats obtenus par LEHMANN dans le cas de Hg, Zn, Cd et de l'impossibilité où l'on se trouve de produire dans un atome diamagnétique une orientation nucléaire par pompage en l'absence de structure hyperfine dans l'état excité ($\Delta \mathcal{W} < \Gamma$). Mais il existe ici une différence appréciable : même si \vec{I} n'a pas été orienté par son passage dans l'état excité ($\Delta \mathcal{W} < \Gamma$), dès la retombée dans l'état fondamental \vec{I} se couple à \vec{J} . Comme $\Delta \mathcal{W}$ est grand devant Γ' , \vec{I} s'oriente à coup sûr sous l'effet de l'interaction hyperfine dans l'état fondamental.

β) Matrice de pompage optique.

La matrice diagonale $\bar{\sigma}$ constituée uniquement à partir des populations a donc son évolution sous l'effet de l'excitation optique \vec{e}_{λ_0} décrite par la matrice de pompage optique P (\vec{e}_{λ_0}) telle que :

$$(III,A,24) \quad \frac{d\bar{\sigma}}{dt} = P(\vec{e}_{\lambda_0})\bar{\sigma}.$$

Les éléments $P_{F'm'_F}^{Fm_F}(\vec{e}_{\lambda_0})$ de la matrice $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ se déduisent directement de (III,A, 22) ou (III, A, 23); $P_{F'm'_F}^{Fm_F}(\vec{e}_{\lambda_0})$ représente la probabilité de passage par unité de temps, sous l'effet du pompage optique, du niveau $F'm'_F$ au niveau Fm_F lorsqu'on excite avec la polarisation \vec{e}_{λ_0} : $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ est la « matrice de pompage optique ». Pour calculer les transitoires de pompage optique (cf. § III D), nous nous intéresserons aux *valeurs propres* de $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ qui représentent les constantes de temps avec lesquelles les populations tendent vers leur valeur d'équilibre et aux *vecteurs propres associés* qui représentent les combinaisons linéaires de populations qui évoluent toujours avec une seule constante de temps (quelle que soit la condition initiale du système). Les valeurs d'équilibre des populations sont données par la solution stationnaire de (III,A,24).

Pour toutes les valeurs du champ telles que \mathcal{F} et F soient de bons nombres quantiques, il existe entre les éléments de la matrice $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ la relation :

$$P_{F'm'_F}^{Fm_F}(\sigma^+) = P_{F-m'_F}^{F-m_F}(\sigma^-).$$

Il n'en est plus ainsi en champ quelconque (champ supérieur à 100 gauss pour ^{87}Rb). Il s'ensuit que la dynamique du pompage n'est pas la même suivant que l'excitation est σ^+ ou σ^- . On en déduit la possibilité pour ces valeurs du champ de produire une *orientation* par pompage en lumière naturelle ou en lumière τ . Ces faits ont été observés sur les alcalins par MARGERIE et al. [58].

b) ÉVOLUTION DES COHÉRENCES.

α) Conditions de conservation partielle de la cohérence hertzienne au cours du cycle de pompage optique.

Cohérences Zeeman. — Avant de simplifier par l'approximation séculaire l'équation (III,A,21) relative à une cohérence, il est nécessaire de préciser la valeur du champ magnétique H_0 (comme nous l'avons déjà fait à l'occasion de l'étude de la relaxation, § II, A, 1 b) :

— lorsque le champ magnétique est si faible que les résonances de l'état fondamental sont confondues à leur largeur « optique » près :

$$(III,A,25) \quad H_0 < \overline{H}_0 (L).$$

Plusieurs cohérences sont couplées entre elles;

— lorsque le champ magnétique est suffisamment fort pour que les diverses résonances Zeeman de l'état fondamental soient résolues, moyennant l'approximation séculaire, une cohérence n'est plus alors couplée qu'à elle-même.

Lors de l'étude de la relaxation, nous avons signalé un affinement des résonances Zeeman lorsqu'elles se confondent (à la largeur de relaxation près $H_0 < \overline{H}_0$) : la raison étant que la relaxation peut transférer la cohérence d'un couple de niveaux à un autre. Nous obtenons ici un effet semblable : au cours du cycle de pompage optique, une cohérence peut passer d'un couple de niveaux à un autre. Ce transfert s'effectue par l'intermédiaire de l'état excité; pour qu'il ne soit pas négligeable, il est nécessaire que la cohé-

rence induite dans l'état excité à la fréquence Zeeman du fondamental ne soit pas amortie en un temps de l'ordre de $1/\Gamma$. D'où l'origine de la condition :

$$(III,A,26) \quad |(\omega_{\bar{F}m_{\bar{F}}} - \omega_{\bar{F}m_{\bar{F}}+1}) - (\omega_{Fm_F} - \omega_{Fm_F+1})| \lesssim \Gamma$$

qui porte aussi sur la valeur du champ H_0 .

En résumé, si les deux conditions (III,A,25) et (III,A,26) sont simultanément satisfaites, il y a transfert de cohérence d'un couple de sous-niveau Zeeman vers un autre appartenant au même niveau hyperfin. Si, par contre, la condition (III,A,25) est seule satisfaite, ce transfert n'est plus possible, mais il y a cependant à la fin du cycle de pompage une restitution partielle de cohérence de chaque couple de niveaux Zeeman à lui-même.

Nous examinons ci-dessous, en β , les conséquences de ces circulations de cohérence.

Cohérences hyperfines. — De manière tout à fait analogue, la condition qui permet de décrire les conditions de restitution partielle de la cohérence hyperfine $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$ est :

$$(III,A,27) \quad (\omega_{\bar{F}m_{\bar{F}}} - \omega_{\bar{F}'m'_{\bar{F}}}) - (\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}) \lesssim \Gamma.$$

En champ faible, cela nécessiterait que la condition $|\Delta\mathcal{W} - \Delta W| \lesssim \Gamma$ soit réalisée. Il n'en est pas ainsi dans le cas des atomes alcalins. Par contre, cette condition peut être réalisée pour certaines valeurs élevées du champ.

β) *Conséquences de la conservation partielle de la cohérence hertzienne au cours du cycle de pompage optique.*

La discussion de l'équation (III,A,21) apporte peu de modifications aux conclusions obtenues par COHEN-TANNOUDJI et par LEHMANN dans un cas qui est très près du nôtre. Les seules modifications tiennent, dans notre cas, à des possibilités supplémentaires de circulation de cohérence hertzienne et à un aspect différent du diagramme d'énergie lié à l'existence de ΔW dans l'état fondamental.

Nous nous contentons de rappeler brièvement les phénomènes correspondants :

— apparition de modulations aux fréquences de l'état fondamental dans la lumière de fluorescence L_F . Nous avons déjà analysé en détail cette question à l'occasion des propriétés de L_F ;

— les modulations précédentes sont liées en phase aux modulations correspondantes existant sur l'absorption L_A ;

— la restitution partielle de cohérence hertzienne lors du retour à l'état fondamental modifie la valeur du coefficient global d'amortissement d'une cohérence donnée et par suite la largeur « optique » du sous-niveau de l'état fondamental;

— la restitution partielle de cohérence $\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}$ produit en même temps un déplacement de la fréquence $\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}$ (déplacement « lumineux » dû aux transitions réelles de résonance optique),

Tous ces effets dépendent du champ magnétique d'une façon complexe :

— d'une part, les valeurs des éléments de matrice du dipôle électrique varient rapidement avec le champ au voisinage d'un point d'anticroisement;

TABLEAU 3

Pour faciliter la lecture, nous groupons dans ce tableau les formules donnant les résultats théoriques du cycle de pompage optique des atomes alcalins.

		<i>Processus d'absorption</i>
(III, A, 2, a)	$\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = - \sum_{F'm'_F} \left(\frac{\Gamma_F}{2} \right)_{F'm'_F} - \sum_{F'm'_F} \left(\frac{\Gamma_F}{2} \right)_{F'm'_F}$	$i \Delta E'_{F'1;F'} \langle Fm_F \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle < \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} F'm'_F \rangle > \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$
(III, A, 2, b)	$\frac{d^{(1)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F} = \sum_{F'm'_F} \left[\frac{\Gamma_F}{2} \right]_{F'm'_F}$	$i \Delta E'_{F'1;F'} \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F} < F'm'_F \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle < \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} F'm'_F \rangle >$
(III, A, 2, c)	$L_{\lambda}(\vec{e}_{\lambda_0}) = \sum_{F'm'_F} \frac{1}{2} (\Gamma_F)_{F'm'_F}$	$\frac{\gamma_{F'1;F'}}{2} + i (\Delta E'_{F'1;F'} - \Delta E'_{F'1;F'}) \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} Fm_F \rangle < \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} F'm'_F \rangle >$
(III, A, 18, a)	$\frac{d^{(2)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F} = - \Gamma \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$	$\Gamma'_{F'1;F'} < Fm_F \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle < \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \vec{e}_{\lambda_0}^* \cdot \vec{D} F'm'_F \rangle > \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$
(III, A, 18, b)	$\frac{d^{(2)}}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = \Gamma \sum_{F'm'_F} \langle 1 \rangle_{F'm'_F, F'm'_F = m_F - m'_F}$	$\vec{D} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle < \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F} < \mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}} \vec{D} F'm'_F \rangle >$
(III, A, 18, c)	$L_{\lambda}(\vec{e}_{\lambda}) = \frac{3\Gamma}{8\pi} \sum_{F'm'_F} \langle 5 \rangle_{F'm'_F, F'm'_F}$	$2 \lambda \cdot \vec{D} Fm_F \rangle < Fm_F \vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{D} \mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}} \rangle > \sigma_{F'm'_F}^{F'm'_F}$

Processus d'émission spontanée

Évolution globale de l'état excité

$$(III, A, 20) \quad \sigma_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}(t) = \sum_{\substack{\Gamma'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}} \\ \Gamma''_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}} \left[\frac{\Gamma'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}{2} + \frac{\Gamma''_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}{2} \right] i (\Delta E'_{\mathcal{F}\mathcal{F}} - \Delta E'_{\mathcal{F}'\mathcal{F}'}) \frac{\left[\langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle \Gamma' m'_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}' m'_{\mathcal{F}} \rangle - (\omega_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \omega_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}) \langle \Gamma' m'_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}' m'_{\mathcal{F}} \rangle \right]}{\Gamma + i \left[(\omega_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \omega_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}) - (\omega_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \omega_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}) \right]} \sigma_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}(t).$$

Évolution globale de l'état fondamental

$$(III, A, 21) \quad \frac{d}{dt} \sigma_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} = - \sum_{\Gamma'} \left[\frac{\Gamma'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}{2} + i \right] \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} + \sum_{\Gamma''} \left[\frac{\Gamma''_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}{2} - i \right] \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} + \Gamma \sum_{\substack{\Gamma'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}} \\ \Gamma''_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}} \left[\frac{1}{2} (\Gamma'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}} - \Delta E'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}) \right] \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle \Gamma' m'_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}' m'_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \Gamma \sum_{\substack{\Gamma'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}} \\ \Gamma''_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}}} \left[\frac{1}{2} (\Gamma''_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}} - \Delta E'_{\mathcal{F}m'_{\mathcal{F}}}) \right] \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle \langle \Gamma'' m''_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}'' m''_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} \times \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - i \left[\omega_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \omega_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}} \right] \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}''m''_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} + i \left[\omega_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} - \omega_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}} \right] \langle \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}} \rangle \sigma_{\mathcal{F}'m'_{\mathcal{F}}}^{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}$$

\sum^1 signifie sommation sur $\Gamma''m''_{\mathcal{F}} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}}$

\sum^2 signifie sommation sur $\Gamma''m''_{\mathcal{F}} \Gamma''m''_{\mathcal{F}} \mathcal{F}m_{\mathcal{F}}$

$'m'_{\mathcal{F}}$ avec $m_{\mathcal{F}} - m'_{\mathcal{F}} = m_{\mathcal{F}} - m'_{\mathcal{F}}$.

— d'autre part, la condition de circulation de cohérence (III,A,27) et la condition de couplage des cohérences Zeeman d'un même niveau hyperfin (III,A,25) portent toutes les deux sur la valeur du champ magnétique.

γ) *Conclusion relative aux cohérences hyperfines en champ faible.*

Le rapport $\Delta W / \Gamma$ pour les alcalins est trop grand pour que les effets de restitution partielle de cohérence lors du retour à l'état fondamental puissent être appréciables.

Les effets lumineux d'élargissement et de déplacement des raies de résonance magnétique entre les deux niveaux hyperfins sont des effets produits par le processus *d'absorption* sur l'état fondamental. L'équation (III,A,21), simplifiée par l'approximation séculaire, permet de les décrire :

(III,A,28)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} = & \\ = - \frac{1}{2} (\Gamma'_F \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} | \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2 + \Gamma'_F \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} | \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2) \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} & \\ - i (\Delta E'_F \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} | \langle Fm_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2 - \Delta E'_{F'} \sum_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} | \langle F'm'_F | \vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{D} | \mathcal{F}m_{\mathcal{F}} \rangle |^2) \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F} & \\ - i (\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F}) \sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}. & \end{aligned}$$

Pour une excitation en *lumière naturelle*, le déplacement de la raie est proportionnel à $\Delta E'_F - \Delta E'_{F'}$; c'est un effet dû aux transitions *virtuelles* induites par le faisceau lumineux, il ne varie pas avec le champ magnétique. Il dépend seulement de la forme de la raie excitatrice : il est nul si l'excitation optique est « broad line » ($\Delta \gg \Delta W$); il est particulièrement important lorsque les structures hyperfines dans l'état fondamental ou dans l'état excité sont de l'ordre de grandeur de Δ (c'est le cas pour les isotopes du Rb). Rappelons que dans ces conditions le déplacement ne peut être évité (cf. § V, D, 1 de [36]). L'étude expérimentale du déplacement de fréquence de la raie a été faite par M. ARDITI [6]. L'accord qualitatif avec (III, A,28) est satisfaisant.

6° Cas d'une résonance magnétique dans l'état fondamental.

Nous avons étudié jusqu'ici l'évolution du système atomique sous le seul effet d'une excitation optique; nous supposons que le système était préparé dans un certain état initial qui pouvait éventuellement posséder des cohérences hertziennes $\sigma_{Fm_F}^{F'm'_F}$. Nous étudions maintenant l'évolution du système atomique sous l'effet simultané d'une excitation optique et d'un champ de radiofréquence H_1 susceptible d'induire des transitions entre deux sous-niveaux de l'état fondamental.

S'il s'agit d'un champ tournant à la fréquence ω , voisine de $(\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm'_F})$, il est commode de se placer dans un référentiel tournant autour de H_0 à la fréquence ω ; dans ce référentiel, le Hamiltonien qui décrit l'action du champ de radiofréquence est indépendant du temps. Le calcul fait par J. P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUJJI (cf.

chap. V de [10]) permet de montrer que les équations qui décrivent l'évolution de l'état excité, ainsi que les quantités de lumière absorbée et réémise demeurent valables. Il suffit de substituer à la fréquence d'évolution propre ($\omega_{Fm_f} - \omega_{Fm'_f}$) du système, la fréquence ω . L'équation (III,A,21) décrivant l'évolution de l'état fondamental demeure aussi valable, si l'on remplace le terme d'évolution propre par le terme qui décrit l'effet de H_0 et de H_1 dans le référentiel tournant. L'approximation séculaire permet encore de simplifier cette équation si la condition $\omega_f \gg \gamma H_1, 1/T_p$ est satisfaite.

Le problème est un peu différent si le champ de radiofréquence est un champ linéaire oscillant à la fréquence ω : on peut décomposer ce champ en deux composantes d'amplitudes égales tournant autour de Oz en sens opposé à la même fréquence ω ; comme les deux niveaux hyperfins F_+ et F_- ont des facteurs de Landé opposés, l'une des composantes peut produire la résonance entre deux sous-niveaux Zeeman de F_+ et l'autre entre deux sous-niveaux Zeeman de F_- . Si le champ H_0 est suffisamment faible, la condition de résonance peut être réalisée simultanément pour les différents couples de niveaux. L'image du référentiel tournant n'est alors plus valable, mais la démarche du calcul subit peu de changement. Le cas est explicitement traité dans le paragraphe III, D, 3.

B. — CONDITIONS DE DÉTECTION DE DIVERSES OBSERVABLES RELATIVES AUX ATOMES DANS L'ÉTAT FONDAMENTAL

Nos méthodes de détection n'ont porté que sur l'observation de la quantité de lumière (de polarisation \vec{e}_{λ_0}) absorbée par unité de temps : $L_A(\vec{e}_{\lambda_0})$. Ce sont les seules dont nous nous préoccupons ici. Nous avons décrit le principe de ces méthodes (cf. § III, A, 2, e), nous précisons maintenant les conditions exactes dans lesquelles il est possible de détecter chacune des observables dont nous avons calculé l'évolution sous l'effet de la relaxation : $\langle S^z \rangle$, $\langle I^z \rangle$, $\langle S^x \rangle$, $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. Deux cas sont à envisager suivant que le faisceau lumineux 2, détecteur, est caractérisé par une répartition spectrale « broad line » ou « narrow line » pour l'ensemble des composantes hyperfines. Dans la suite, nous supposons $\Delta > \Delta W$ (il en est ainsi pour Rb) et nous désignons par i_1 et i_2 les intensités excitatrices des deux composantes hyperfines dues à la structure ΔW .

1° **Détection en lumière « broad line »** : $i_2 = i_1$ et $\Delta \gg \Delta W$.

L_A est donné par les équations (III,A,17) ou (III,A,16,c) suivant qu'il s'agit de D_1 ou de D_2 .

a) FAISCEAU DÉTECTEUR LONGITUDINAL DE POLARISATION σ^+ .

On trouve $\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} = S^{(-)}$. En tenant compte des règles de commutation des opérateurs $S^{(\nu)}$ les équations (III,A,17) et (III,A,16,c) deviennent :

$$(III,B,1,a) \quad L_A = \frac{2}{3T_p} \langle \frac{1}{2} - S^z \rangle \quad \text{pour } D_1;$$

$$(III,B,1,b) \quad L_A = \frac{2}{3T_p} \langle 1 + S^z \rangle \quad \text{pour } D_2.$$

Pour la même direction du faisceau lumineux, mais une polarisation circulaire σ^- :

$$L_A = \frac{2}{3T_p} \langle \frac{1}{2} + S^z \rangle \quad \text{pour } D_1;$$

$$L_A = \frac{2}{3T_p} \langle 1 - S^z \rangle \quad \text{pour } D_2.$$

On peut étudier l'évolution de l'observable $\langle S^z \rangle$ sur la lumière absorbée L_A .

Ce résultat valable pour une valeur quelconque du champ H_0 est très souvent utilisé dans la partie expérimentale de notre travail. On peut vérifier que, s'il n'existe pas de cohérences hyperfines dans l'état fondamental (comme c'est le cas pour nos expériences), il suffit que $i_p = i_1$ pour que le résultat précédent soit valable. Nous avons trouvé des conditions d'émission d'une lampe à vapeur de rubidium qui satisfont cette égalité (l'allure des transitoires en présence d'un champ de radiofréquence permet d'en faire le test (cf. § III, C, 2)). Les équations (III,B,1,a) et (III,B,1,b) sont aussi valables lorsqu'en champ faible, il existe une cohérence hyperfine. La condition relative à la raie excitatrice est dans ce cas $\Delta \gg \Delta W$ et non pas seulement $i_p = i_1$. Si l'on reprend des notations déjà utilisées (cf. II, A, 15), on peut exprimer $\langle S^z \rangle$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \langle S^z \rangle &= \text{Tr} \{ S^z \sigma \} \\ &= \sum_{p=0, \pm 1} \sum_{F m_F} \langle F m_F | S_p^{(0)} | F - p m_F \rangle \sigma_{F m_F}^{F-p m_F} \end{aligned}$$

$\sigma_{F-m_F}^{F+m_F}$ varie comme $e^{-i(\Delta W + 2 m_F \omega_F)t}$. L'existence de cohérences hyperfines entre niveaux de même m_F peut donc être détectée par la présence dans la lumière absorbée de composantes modulées aux fréquences $\Delta W + 2 m_F \omega_F$.

b) FAISCEAU DÉTECTEUR TRANSVERSAL (parallèle à Ox), DE POLARISATION σ^+ .

On calcule avec cet état de polarisation :

$$\vec{e}_{\lambda_0} \cdot \vec{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} S^{(0)} + \frac{1}{2} S^{(+1)} + \frac{1}{2} S^{(-1)}$$

et toujours à l'aide des règles de commutation des opérateurs $S^{(r)}$:

$$(III,B,2,a) \quad L_A = \frac{2}{3T_p} \langle \frac{1}{2} - S^x \rangle \quad \text{pour } D_1;$$

$$(III,B,2,b) \quad L_A = \frac{2}{3T_p} \langle 1 + S^x \rangle \quad \text{pour } D_2.$$

L_A permet de détecter le *moment électronique transversal*.

Le mouvement de $\langle S^x \rangle$ dû à l'évolution propre dans l'état fondamental est assez complexe :

$\langle S^x \rangle = \langle P_{F+} S^x \rangle + \langle P_{F-} S^x \rangle + \langle S_{+1}^{(+1)} + S_{+1}^{(-1)} + S_{-1}^{(+1)} + S_{-1}^{(-1)} \rangle$
 $\langle P_{F+} S^x \rangle$ varie sinusoidalement à la fréquence $g'_F \omega_S - \omega_I$ (si les résonances Zeeman du niveau F_+ sont confondues à la largeur « optique » près) et $\langle P_{F-} S^x \rangle$ à la fréquence $-g'_F \omega_S - \omega_I$. Enfin $\langle S_p^{(r)} \rangle$ varie comme $e^{ip[\Delta W + (2m_F + r)\omega_F]t}$.

On prévoit donc, dans la lumière absorbée sur un faisceau transversal, d'une part des composantes modulées aux fréquences $\omega_F + \omega_I$ et $\omega_F - \omega_I$ sensibles à l'existence d'une cohérence Zeeman, et d'autre part des composantes aux fréquences

$$\Delta W + (2m_F \pm 1) \omega_F$$

sensibles à l'existence d'une cohérence hyperfine. Il s'agit d'expériences de « faisceau croisé » dont le principe fut suggéré par DEHMELT [71] et appliqué au cas des alcalins par BELL et BLOOM [72].

REMARQUE. Nous retrouvons sur les équations (III,B,1) et (III,B,2) qu'une détection en lumière « broad line » n'est sensible qu'à l'état angulaire *électronique* de l'état fondamental. Si la détection se faisait à la fois sur les raies D_1 et D_2 , ayant la même intensité, L_A deviendrait indépendant de l'état du système atomique. D'où la nécessité d'utiliser un filtre interférentiel qui permet de détecter la lumière absorbée soit sur D_1 , soit sur D_2 .

2° Détection en lumière « narrow line » : $i_1 \neq i_2$, $\Delta < \Delta W$.

Nous posons $\Gamma'_{F\pm} = 1/T_p^\pm$; T_p^+ et T_p^- sont inversement proportionnels à i_2 et à i_1 .

a) FAISCEAU DÉTECTEUR LONGITUDINAL, LUMIÈRE NATURELLE.

Pour toutes les valeurs du champ H_0 pour lesquelles F est un bon nombre-quantique, on trouve :

$$L_A = \frac{2}{3T_p^+} \langle P_{F+} \rangle + \frac{2}{3T_p^-} \langle P_{F-} \rangle \quad \text{pour } D_1,$$

$$L_A = \frac{4}{3T_p^+} \langle P_{F+} \rangle + \frac{4}{3T_p^-} \langle P_{F-} \rangle \quad \text{pour } D_2.$$

L'observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ s'exprime linéairement en fonction des populations des deux niveaux hyperfins [ou encore de $\langle P_{F+} \rangle$ et $\langle P_{F-} \rangle$, cf. (II,A,3)].

Pour une répartition boltzmannienne des populations $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = 0$. Nous obtenons la relation :

$$(III,B,3) \quad L_A = L_0 + k \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle.$$

L_0 est la lumière absorbée par la vapeur à l'équilibre de Boltzmann, k est proportionnel à $i_2 - i_1$.

L'évolution de L_A reflète celle de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. La relation (III,B,3) est très souvent utilisée pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Cette relation est valable pour une détection par la raie D_1 ou D_2 ou par un mélange quelconque de D_1 et D_2 ; dans ce dernier cas, pour que les signaux détectés sur les deux raies s'ajoutent, il suffit que la différence $i_2 - i_1$ ait le même signe pour les composantes hyperfines de D_1 et de D_2 .

b) FAISCEAU DÉTECTEUR LONGITUDINAL DE POLARISATION CIRCULAIRE.

On trouve :

— pour la raie D_1 :

$$(III,B,4,a) \quad L_A = \frac{2}{3T_p^+} \langle P_{F+} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle + \frac{2}{3T_p^-} \langle P_{F-} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle ;$$

— pour la raie D_2 :

$$(III,B,4,b) \quad L_A = \frac{2}{3T_p^+} \langle P_{F+} (1 + S^z) \rangle + \frac{2}{3T_p^-} \langle P_{F-} (1 + S^z) \rangle .$$

L'interprétation de L_A devient, dans ce cas, complexe : L_A s'exprime en général en fonction de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, de $\langle P_{F+} S^z \rangle$ et $\langle P_{F-} S^z \rangle$, ou encore de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, $\langle S^z \rangle$ et $\langle I^z \rangle$.

C. — DESCRIPTION DES EFFETS TRANSITOIRES PERMETTANT LA MESURE DES CONSTANTES DE TEMPS DE RELAXATION

Les expériences que nous avons réalisées portent en fait sur une observable Q qui est soit $\langle S^z \rangle$, soit $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. A l'équilibre boltzmannien $\langle Q \rangle = 0$. Nous choisissons les caractéristiques du faisceau pompant 1 de façon à préparer le système atomique dans un état pour lequel $\langle Q \rangle = q_0 \neq 0$. S'il s'agit de $\langle S^z \rangle$ le faisceau 1 est longitudinal et polarisé circulairement; s'il s'agit de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ le faisceau 1 est longitudinal, non polarisé, mais filtré de façon à réaliser $i_2 \neq i_1$.

Le faisceau de détection, 2, doit être choisi de façon que la lumière absorbée sur 2 varie comme $\langle Q \rangle$. Ceci implique que dans toutes les expériences les variations du signal d'absorption soient faibles en sorte que l'on reste dans les régions de linéarité comme nous l'expliquerons au paragraphe IV, B, 3, a. Nos mesures ont été faites dans ces conditions.

Pour nos expériences, il n'est pas nécessaire que les faisceaux 1 et 2 soient distincts :

— il résulte du paragraphe III, B, 1 que l'observation de $\langle S^z \rangle$ peut se faire sur le faisceau pompant à condition d'utiliser une source « broad line » (telle que $i_2 = i_1$ sur D_1 et D_2) et de détecter l'absorption sur une lumière plus riche en D_1 que D_2 , ou en D_2 que D_1 (c'est-à-dire que l'on peut mettre le filtre interférentiel D_1 - D_2 entre la cellule et le détecteur). Nous nous sommes placés dans ce cas : l'observable est par conséquent :

$$L_A = \frac{2}{3T_p} \langle \frac{1}{2} - S^z \rangle$$

pour une détection par D_1 polarisée en σ^+ .

— Pour les expériences relatives à $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, les caractéristiques choisies pour l'excitation lumineuse (définies plus haut) permettent l'observation directe de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ sur la lumière pompante absorbée :

$$L_A = L_0 + k \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle .$$

Notre but ultime est l'étude de l'évolution de $\langle Q \rangle$ à partir de la valeur initiale q_0 vers la valeur 0, sous l'effet de la seule relaxation.

Nous avons utilisé deux méthodes.

1° **Méthode d'étude directe de la relaxation dans le noir** (Franzen [46]).

Dans une première phase, on illumine la vapeur atomique avec une intensité lumineuse aussi forte que possible de manière à préparer le système atomique dans un état où $\langle Q \rangle = q_0$ est aussi grand que possible : l'intensité transmise croît suivant une courbe d'allure exponentielle dont nous désignons par τ_1 la (pseudo) « constante de temps ».

A un instant (pris comme zéro), on coupe brusquement la lumière pompante, l'intensité de la lumière transmise (courbe continue, *fig. 9*) tombe à zéro.

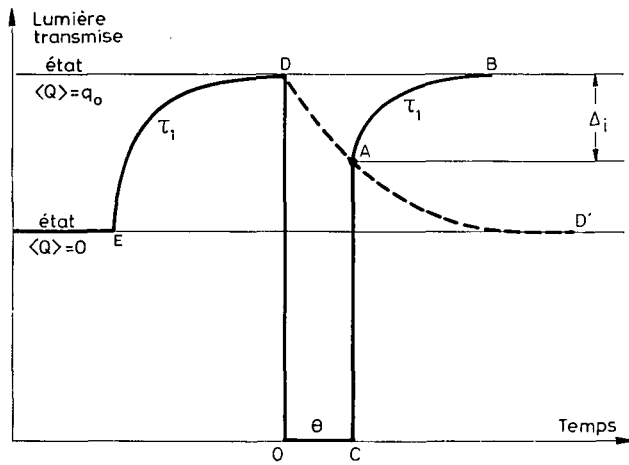


Fig. 9.

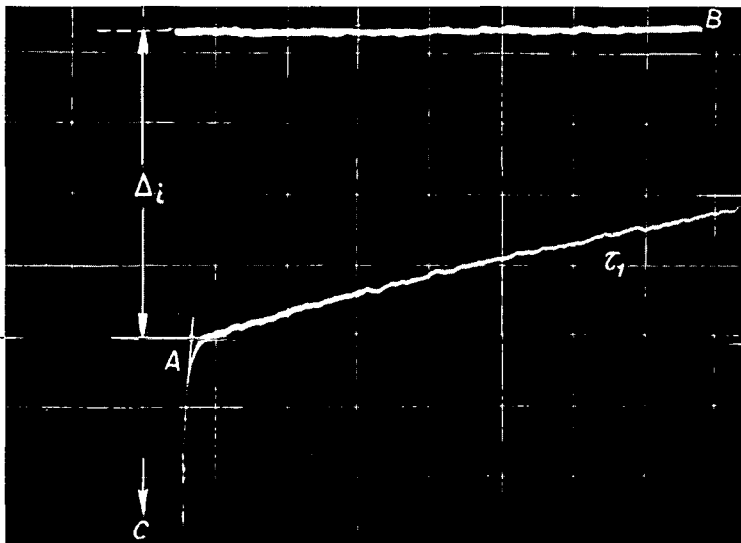


Fig. 10.

Pendant tout le temps où la lumière orientatrice est coupée $\langle Q \rangle$ relaxe dans le noir et décroît suivant la courbe pointillée (DD') que nous désirons connaître. A l'instant θ , lorsque la lumière est rétablie, le signal optique part de A et l'on observe à partir de ce point la courbe de pompage optique AB caractérisée par le temps τ_1 . En faisant varier θ , A décrit la courbe de relaxation DD'.

La coupure de la lumière pompante se fait à l'aide d'un obturateur photo, *inversé* (ouvert en permanence, il ne demeure fermé que pendant le temps θ). Le signal photo-électrique est envoyé sur un oscillo dont il déclenche en C le balayage. On photographie la séquence CAB (*fig. 9*) (le type de trace obtenue est représentée *fig. 10*). L'intervalle θ est mesuré *simultanément* sur une photo distincte qui représente la totalité de la séquence DO CAB avec une sensibilité plus faible sur un deuxième oscillo. La longueur du pulse obtenu permet d'obtenir θ , le balayage du deuxième oscillo étant étalonné.

La courbe de relaxation dans le *noir* est construite par points à l'aide d'une série de séquences correspondant à diverses valeurs de θ . Les résultats sont portés en coordonnées semi-logarithmiques; de la droite (ou de la courbe) obtenue, on déduit la (ou les) constantes de temps de relaxation (cf. *fig. 11* et *12*).

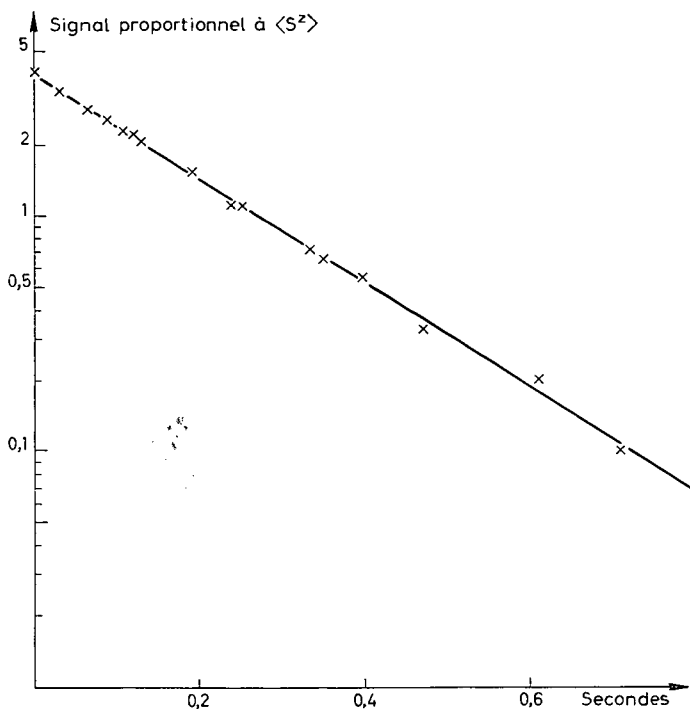


Fig. 11. — Cellule de ^{87}Rb , enduit de polythène hydrogéné, $T_i = 0,2$ s

2° Méthode d'étude indirecte par les transitoires de pompage:

Cette méthode consiste à observer la variation de $\langle Q \rangle$ en fonction du temps lorsque la vapeur initialement à l'équilibre boltzmannien est soumise à l'action du faisceau lumineux pompant. La courbe observée est la courbe ED de la *figure 9*. L'expérience ne permet pas de trouver de différence entre la courbe de pompage et une exponentielle

(de constante de temps τ_1). Le calcul théorique du phénomène que nous donnons en III, D, 1 permet de justifier cette observation. (En fait, la théorie indique que la courbe de pompage n'est pas exactement une exponentielle.) En mesurant τ_1 pour différentes intensités lumineuses i , on trouve que $1/\tau_1$ obéit à la relation :

$$(III, C, 1) \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{T_1^*} + \frac{1}{kT_p}$$

La courbe donnant $1/\tau_1$ en fonction de l'intensité pompante i est une droite; en extrapolant aux intensités i nulles, on obtient T_1^* ; nous justifierons plus loin la relation (III,C,1) (cf. § III, D, 1, *b*) pour les intensités faibles (c'est-à-dire moyennant la condition $kT_p > T_1^*$). Expérimentalement, lorsque les conditions d'observation de $\langle S^z \rangle$ sont bien réalisées, l'expérience ne nous a jamais donné de déviations systématiques par rapport à la relation (III,C,1). Lorsque la courbe de relaxation dans le noir coïncide avec une exponentielle *unique*, les valeurs du temps de relaxation T_1 et T_1^* mesurées par

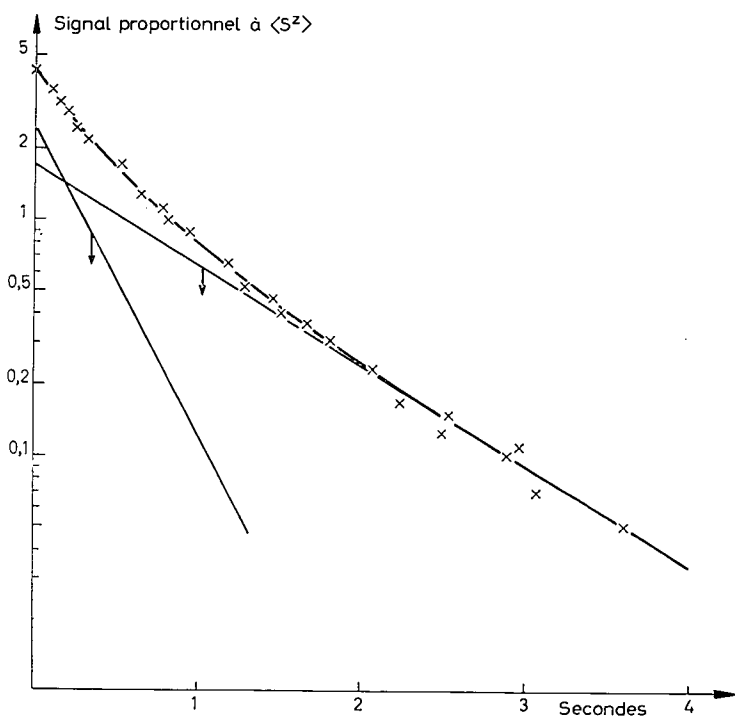


Fig. 12. — Cellule de ^{87}Rb enduit de polyéthène deutéré, $T_r = 0,34$ s $T_n = 1,03$ s

les deux méthodes sont en accord à 20 % près. Pour les cas où la courbe de relaxation dans le noir comporte plusieurs exponentielles, nous reviendrons sur l'interprétation du temps T_1^* obtenu par la méthode actuelle de mesure (cf. § III, C, 3).

Cette méthode d'étude est susceptible de variantes dans sa réalisation : lorsque la vapeur a atteint l'équilibre sous l'effet du pompage, il existe plusieurs méthodes pour

faire évoluer le système vers un état différent, avant de renouveler la séquence de pompage optique à une intensité i nouvelle :

a) on peut couper le faisceau lumineux pompant et *laisser agir la relaxation seule* pendant un temps long devant le temps de relaxation de $\langle Q \rangle$: ceci revient à répéter les séquences indiquées *figure 9* en s'intéressant cette fois à l'allure de la courbe ED.

b) on peut, aussi, *introduire brusquement un champ de radiofréquence* H_1 susceptible d'induire des transitions entre les divers sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental. Cette méthode (déjà utilisée par Cagnac [30]) s'est révélée intéressante pour l'étude de $\langle S^z \rangle$.

Dans une expérience de ce type, $\langle S^z \rangle$ dépend de trois facteurs :

α , la relaxation,

β , l'intensité i de lumière pompante,

γ , l'intensité H_1 du champ de radiofréquence.

Nous gardons les facteurs α et β fixes et nous faisons varier γ en modulant l'amplitude de H_1 entre 0 et H_1 en ondes carrées (la fréquence de répétition est réglable entre 0,1 et 10 cycles par seconde). $\langle S^z \rangle$ oscille donc entre deux valeurs : s_1 correspondant à la vapeur partiellement ou totalement désorientée par H_1 (suivant l'amplitude et la fréquence de H_1) et s_0 correspondant à l'orientation maximale en présence de relaxation. On observe ainsi deux types de transitoires :

— le transitoire de pompage : passage de s_1 à s_0 à la coupure de H_1 ;

— un nouveau type de transitoire : passage de s_0 à s_1 à l'établissement de H_1 , transitoire de radiofréquence.

Les transitoires de radiofréquence dans un champ statique H_0 faible (résonances confondues à l'effet près de leur largeur en présence du champ de radiofréquence) sont données par la *figure 13, a* : sinusoïde de fréquence $g'_F \gamma_S H_1$ exponentiellement amortie avec une constante de temps Θ . On trouve que $1/\Theta$ est une fonction linéaire de l'intensité lumineuse. De la valeur de Θ extrapolée à intensité lumineuse nulle, on peut déduire le temps de relaxation T_2 associé à $\langle P_{F+} S^z \rangle$ et à $\langle P_{F-} S^z \rangle$ dans les cas où $(T_2)_{F+} = (T_2)_{F-}$. (cf. § III, D, 3). Ces résultats sont en tous points comparables à ceux obtenus par CAGNAC dans le cas d'un spin $1/2$.

REMARQUE 1. — Lorsque l'observation ne porte pas sur $\langle S^z \rangle$ (si l'excitation n'est pas « broad line » ($i_2 \neq i_1$) dans le volume de la cellule), les divers transitoires n'ont pas les formes précédentes. Les transitoires de pompage *diffèrent très nettement d'une exponentielle*.

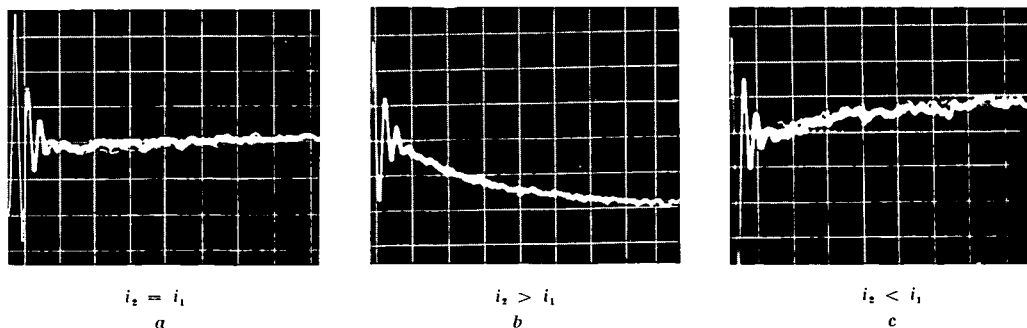


Fig. 13. — Transitoires de radiofréquence; la flèche indique le sens d'une lumière absorbée LA croissante.

De même, les figures 13, b et 13, c représentent respectivement le *transitoire de radio-fréquence* lorsque la condition $i_2 > i_1$ ou $i_2 < i_1$ est réalisée. Nous donnons dans le paragraphe III, D, 4 une justification théorique de ces résultats.

L'intérêt est que la forme du transitoire de radiofréquence nous fournit un moyen extrêmement commode de tester si les conditions d'émission de la source correspondent à $i_2 = i_1$, $i_2 > i_1$ ou $i_2 < i_1$.

REMARQUE 2. — Si le champ H_0 est assez fort pour que les diverses résonances Zeeman de l'état fondamental soient résolues à leur *largeur naturelle près*, la sinusoïde de fréquence $g'_{F\gamma_S} H_1$ présente en fait des battements (*fig. 14.*)

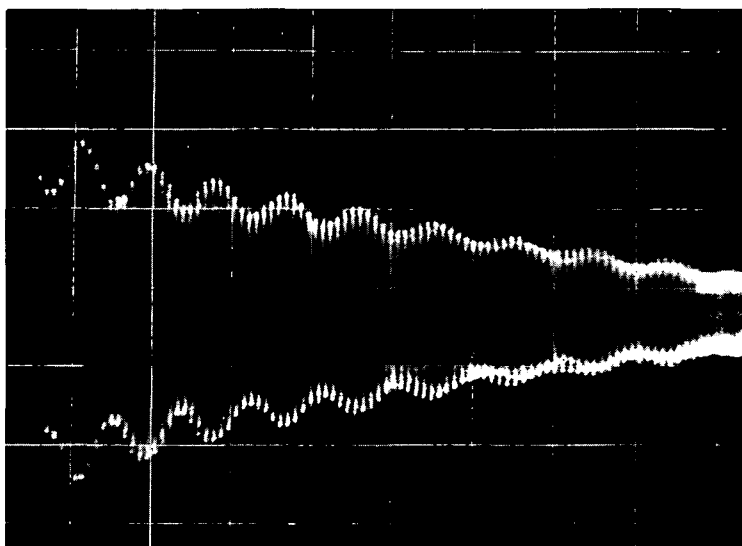


Fig. 14.

3° Comparaison des deux méthodes d'études de la relaxation.

a) *Du point de vue théorique, la méthode d'étude de la relaxation dans le noir donne toujours des résultats valables* : elle ne fait pas d'hypothèse sur l'évolution de $\langle Q \rangle$ sous l'effet combiné du pompage et de la relaxation. Par contre, la méthode indirecte exige une interprétation (que nous donnons plus loin) et n'est, à première vue, justifiée que si la courbe de relaxation dans le noir est une exponentielle. Si, au contraire, la relaxation se fait avec deux constantes de temps différentes (c'est le cas pour $\langle S^z \rangle$ lorsque $T_e \neq T_n$), la courbe de pompage pour les faibles intensités lumineuses est aussi théoriquement la somme de deux exponentielles de constantes de temps différentes : $\tau_e \neq \tau_n$. L'expérience montre qu'il est impossible de faire la différence entre la courbe de pompage et une exponentielle unique, même dans des conditions de relaxation où nous pouvons très bien distinguer T_e de T_n par la méthode de relaxation dans le noir. Dans ces conditions, l'interprétation de la constante de temps T_1^* déduite de l'étude des courbes de pompage paraît ambiguë. En pratique, nous mesurons une valeur T_1^* qui est à peine plus courte que la constante de temps longue T_n déduite de la courbe de relaxation dans

le noir : la *méthode indirecte par les transitoires de pompage se révèle donc comme très intéressante puisqu'elle permet en pratique la mesure directe de T_n (si $T_e \ll T_n$).*

Ceci s'interprète de la manière suivante. On peut écrire :

$$\langle S^z \rangle = \langle Q_e \rangle + k \langle I^z \rangle \quad \left(k = \frac{2}{(2I + 1)^2 - 2} \right)$$

$\langle Q_e \rangle$ et $\langle I^z \rangle$ sont les observables qui évoluent avec la constante de temps T_e et T_n sous le seul effet de la relaxation (§ II, C, 1, b).

Nous déduisons T_1^* de l'étude des courbes de pompage sous intensité lumineuse faible et à partir d'un état totalement désorienté. Nous pouvons calculer la courbe de pompage de $\langle S^z \rangle$; dans ces circonstances (cf. III, D, 1, b) nous trouvons :

$$(III,C,2) \quad \langle S^z \rangle = \alpha_e \frac{T_e}{T_p} (1 - e^{-t/T_e}) + k \alpha_n \frac{T_n}{T_p} (1 - e^{-t/T_n}).$$

Les coefficients numériques α_e et $k\alpha_n$ ont des valeurs très voisines moyennant la condition $T_e, T_n < T_p$.

Si on se limite à des intensités assez faibles, la courbe de pompage de $\langle S^z \rangle$ est donc la superposition de deux exponentielles de constantes de temps τ_e, τ_n ($\tau_n/\tau_e \simeq T_n/T_e$) et de poids respectifs T_e, T_n . Dans les conditions de relaxation où $T_n/T_e \lesssim 2$ les deux constantes de temps τ_e, τ_n interviennent avec environ le même poids, mais comme elles sont assez voisines, nous ne pouvons pas les distinguer. La mesure fournit un temps T_1^* compris entre T_e et T_n (comme du reste la mesure directe dans le cas $T_n/T_e \lesssim 2$; on doit s'attendre, dans ces conditions, à un accord entre les constantes de temps mesurées par les deux méthodes).

Dans les conditions de relaxation où $T_n/T_e > 2$, l'équation (III, C, 2) s'interprète ainsi : le pompage doit combattre l'effet d'une relaxation efficace (T_e court) en ce qui concerne $\langle Q_e \rangle$ et une relaxation peu efficace (T_n long) en ce qui concerne $\langle I^z \rangle$. Il en résulte à l'équilibre de pompage optique, sous intensité lumineuse faible, une orientation $\langle Q_e \rangle$ très faible et une orientation $\langle I^z \rangle$ beaucoup plus appréciable. Dans la courbe de pompage, la constante de temps τ_n intervient avec un poids nettement plus fort que l'autre. Pour cette nouvelle raison, nous ne pouvons encore distinguer qu'une constante de temps : la mesure nous fournit un temps T_1^* d'autant plus voisin de T_n que le rapport T_n/T_e est grand devant l'unité.

b) *Du point de vue expérimental*, la première méthode présente de nets inconvénients par rapport à la seconde :

α) elle nécessite l'emploi d'un obturateur inversé pour lequel il est difficile de réaliser des temps de pause θ plus courts que $4 \cdot 10^{-3}$ s sans commettre une erreur très appréciable sur θ : les temps de fermeture ou de réouverture ne sont alors plus très courts devant le temps θ lui-même. Pour l'obturateur que nous avons utilisé, ceci limitait les mesures aux valeurs des temps de relaxation plus longues que 1/70 s ; alors que par la seconde technique, en pratique, aucune limitation n'intervient. Les mesures reportées dans ce travail sont toutes relatives à des temps de relaxation nettement plus longs que 1/40 s ;

β) le second inconvénient est aussi lié à la coupure du faisceau lumineux : lorsqu'on rétablit la lumière, les photomultiplicateurs infrarouges présentent de grands effets de fatigue dont la constante de temps est du même ordre que celle des effets transitoires de pompage optique. D'autres effets sont liés à la saturation des amplificateurs de l'oscilloscope lors du rétablissement de la lumière en C (fi. 9). Des précautions sont donc à prendre pour éliminer ces effets parasites (cf. chap. IV, A, 2, f).

D. — CALCUL DES TRANSITOIRES DE POMPAGE OPTIQUE ET DE RADIOFRÉQUENCE POUR LES ATOMES ALCALINS

1° Transitoires de pompage optique pour l'observable $\langle S^z \rangle$.

Nous nous limitons au cas de l'évolution de $\langle S^z \rangle$ sous l'effet d'une excitation lumineuse D_1 « broad line » pour l'ensemble des composantes hyperfines $\left(\Gamma_F' = \frac{1}{T_p} \right)$. Nous supposons aussi que tous les éléments de la matrice densité non diagonaux en F sont nuls : $\langle S^z \rangle$ s'exprime linéairement en fonction des populations seulement.

Ces hypothèses correspondent bien aux conditions dans lesquelles nous avons effectivement réalisé nos expériences.

Nous étudions les transitoires de pompage optique :

— d'abord sans tenir compte de la relaxation (ceci correspond au cas d'une intensité pompante très forte $T_e, T_n \gg T_p$);

— puis en tenant compte de la relaxation, dans le cas où l'intensité pompante est assez faible pour que la condition $T_e, T_n < T_p$ soit au contraire réalisée.

a) FORTES INTENSITÉS LUMINEUSES : $T_e, T_n \gg T_p$.

Nous avons vu (cf. III, A, 5, a) que sous l'effet de l'excitation lumineuse \vec{e}_{λ_0} , l'évolution des populations est décrite par l'équation :

$$(III,D,1) \quad \frac{d}{dt} \bar{\sigma} = P(\vec{e}_{\lambda_0}) \bar{\sigma}.$$

Rappelons que les éléments $P_{Fm_F}^{F'm'_F}(\vec{e}_{\lambda_0})$ de la matrice de pompage optique sont donnés par (III, A, 22), pour les alcalins qui vérifient la condition $\Delta W \gg \Gamma$ (c'est le cas des deux isotopes ^{87}Rb et ^{85}Rb).

Pour ceux qui vérifient au contraire $\Delta W \leq \Gamma$, $P_{Fm_F}^{F'm'_F}(\vec{e}_{\lambda_0})$ est donné par une expression très différente (cf. III, A, 23).

Dans les deux cas, $P_{Fm_F}^{F'm'_F}(\vec{e}_{\lambda_0})$ est fonction de \vec{e}_{λ_0} et du champ magnétique H_0 par l'intermédiaire des éléments de matrice de \vec{D} à cause du découplage de \vec{I} et \vec{J} dans l'état fondamental et dans l'état excité.

Nous nous intéressons à la fois à la solution transitoire et à la solution stationnaire de l'équation (III,D,1).

α) *Solution transitoire.*

La résolution de (III,D,1) est analogue à la résolution de l'équation de relaxation des populations dans un champ magnétique absolument quelconque (cf. § II, A, 3). Soit π_i l'une des n valeurs propres de $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ et $V_{1i} \dots V_{ni}$ les composantes du vecteur propre qui lui correspond. Remarquons qu'à la différence de la matrice de relaxation R , la matrice $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ n'est pas en général une matrice symétrique. Sa diagonalisation est plus difficile que celle de R et ses vecteurs propres ne sont pas en général orthogonaux.

Au $i^{\text{ème}}$ vecteur propre, nous pouvons associer la matrice diagonale

$$V^{(i)} = \begin{pmatrix} V_{1i} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & V_{ni} \end{pmatrix} \text{ (pour } ^{87}\text{Rb } n = 8; \text{ pour } ^{85}\text{Rb } n = 12).$$

L'équation d'évolution de $\langle S^z \rangle$, sous l'effet de l'excitation lumineuse \vec{e}_{λ_0} , et à partir d'un état initial décrit par la matrice densité $\bar{\sigma}_{in}$ est :

$$(III,D,2) \quad \langle S^z \rangle = \sum_{i=1}^n a_i \text{Tr} \left\{ S^z V^{(i)} \right\} e^{-\pi_i t};$$

les coefficients a_i sont solutions du système :

$$\bar{\sigma}_{in} = \sum_i a_i V^{(i)}.$$

Une équation d'évolution analogue s'obtiendrait pour n'importe quelle observable qui s'exprime linéairement en fonction des populations.

Nous avons fait le calcul dans le cas de l'isotope ^{87}Rb ($\Delta\mathcal{W} \gg \Gamma - \text{spin } I = 3/2$); nous avons écrit les éléments de matrice de $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ pour une excitation σ^+ dans un champ quelconque (cf. Appendice II). Dans l'Appendice III, nous donnons les valeurs propres et vecteurs propres de la diagonalisation de $P(\vec{e}_{\lambda_0})$ dans un champ magnétique suffisamment faible pour que F et \mathcal{F} soient de bons nombres quantiques (quelques gauss en pratique) et toujours dans le cas d'une excitation σ^+ . Les résultats de l'Appendice III sont déduits d'un calcul fait sur machine IBM 1620. Nous constatons que $S^z \bar{\sigma}$ n'est pas un vecteur propre de $P(\sigma^+)$. Lorsque l'état initial correspond à une répartition boltzmannienne des populations ($\bar{\sigma}_{in} = \sigma_B$), le pompage se fait pour $\langle S^z \rangle$ avec six constantes de temps.

Si nous portons en coordonnées semi-logarithmiques la courbe donnant $\langle S^z \rangle$ en fonction du temps, nous constatons que la déviation par rapport à une exponentielle unique (τ_1) est trop faible pour qu'on puisse l'observer expérimentalement.

Ce résultat demeure vrai lorsque la polarisation circulaire de la lumière excitatrice n'est pas totale (\vec{e}_{λ_0} superposition de σ^+ et σ^-).

En résumé lorsque le pompage s'effectue à partir de l'équilibre de Boltzmann, notre calcul relatif à ^{87}Rb en champ faible justifie donc que l'équation :

$$\frac{d}{dt} \langle S^z \rangle = \frac{s_0(\vec{e}_{\lambda_0}) - \langle S^z \rangle}{\tau_1} \quad \text{avec } \tau_1 = kT_p$$

représente de façon satisfaisante les faits expérimentaux.

3) *Solution stationnaire.*

Soit $\bar{\sigma}_0(\vec{e}_{\lambda_0})$ la solution stationnaire de (III,D,1) :

$$P(\vec{e}_{\lambda_0}) \bar{\sigma} = 0.$$

Il est clair que $\bar{\sigma}_0(\vec{e}_{\lambda_0})$ ne dépend pas de T_p , comme on doit s'y attendre lorsqu'on néglige l'effet de la relaxation. Dans le cas où \vec{e}_{λ_0} est σ^+ pur, un calcul direct permet de vérifier que tous les atomes sont à l'équilibre rassemblés dans le niveau de valeur m_F maximum (et dans le cas où \vec{e}_{λ_0} est σ^- , dans le niveau de valeur m_F minimum). Ce calcul peut être fait à partir des éléments de la matrice $P(\sigma^+)$ donnés dans l'Appendice II pour une valeur quelconque du champ. Le résultat est valable *même en champ fort* : l'interaction $a \vec{S} \cdot \vec{I}$ est petite devant l'interaction Zeeman mais est néanmoins présente; bien que l'absorption et la réémission de lumière ne produisent que des transitions $\Delta m_S = 0, \pm 1$ $\Delta m_I = 0$, le pompage optique finit toujours par créer des différences de population entre les niveaux *a c g e* (cf. *fig. 5*) qui, *a* excepté, ne sont pas des niveaux $m_S = +\frac{1}{2}$ purs (ou entre les niveaux *b f h d* qui, *b* excepté, ne sont pas des niveaux $m_S = -\frac{1}{2}$ purs). Le temps de pompage permettant d'atteindre l'état d'équilibre est simplement plus long.

La valeur d'équilibre de $\langle S^z \rangle$ en présence de l'excitation lumineuse \vec{e}_{λ_0} est :

$$s_0(\vec{e}_{\lambda_0}) = \text{Tr} \left\{ S^z \bar{\sigma}_0(\vec{e}_{\lambda_0}) \right\}.$$

$s_0(\vec{e}_{\lambda_0})$ est (comme $\bar{\sigma}_0$) indépendante de l'intensité de la lumière pompante (parce que nous sommes dans l'hypothèse $T_e, T_n \gg kT_p$), mais dépend beaucoup par contre de son état de polarisation \vec{e}_{λ_0} ; $s_0(\vec{e}_{\lambda_0}) = \pm \frac{1}{2}$ si \vec{e}_{λ_0} est σ^+ pur. Le fait que la polarisation \vec{e}_{λ_0} ne soit pas parfaitement circulaire a un effet très défavorable sur la polarisation électronique limite atteinte $2 s_0(\vec{e}_{\lambda_0})$: la lumière qui a le mauvais sens de polarisation tend à orienter les atomes en sens inverse (son rôle est comparable à celui d'une cause de relaxation dont l'importance croîtrait avec l'intensité lumineuse). Nous désignons par p le taux de polarisation de la lumière $p = \frac{i_{\sigma^+} - i_{\sigma^-}}{i_{\sigma^+} + i_{\sigma^-}}$. Un calcul fait sur machine IBM 1620 nous a permis de tracer la courbe donnant $s_0(\vec{e}_{\lambda_0})$ en fonction de p .

L'allure de cette courbe dépend du spin nucléaire I et aussi de la valeur du champ magnétique H_0 lorsque les séparations Zeeman de l'état excité (ou de l'état fondamental) sont de l'ordre de ΔW (ou ΔW).

Si $I = 0$ (en l'absence de spin nucléaire), $s_0(\vec{e}_{\lambda_0})$ est fonction linéaire de p (*fig. 15*) : à l'équilibre de pompage optique, la polarisation électronique moyenne $2 s_0(\vec{e}_{\lambda_0})$ est égale à la polarisation de la lumière pompante. Pour $I \neq 0$, la courbe se situe toujours en des-

sous de cette droite (cf. *fig. 15* pour $I = 1/2$ ou $I = 3/2$ dans le cas de pompage en champ faible). A cause de la forte pente de la courbe au voisinage du point $p = 1$, $s_0(\vec{e}_{\lambda_0}) = \frac{1}{2}$, on voit qu'une faible ellipticité de la lumière pompante provoque une chute très rapide de l'orientation électronique limite que l'on peut obtenir. Ceci montre l'im-

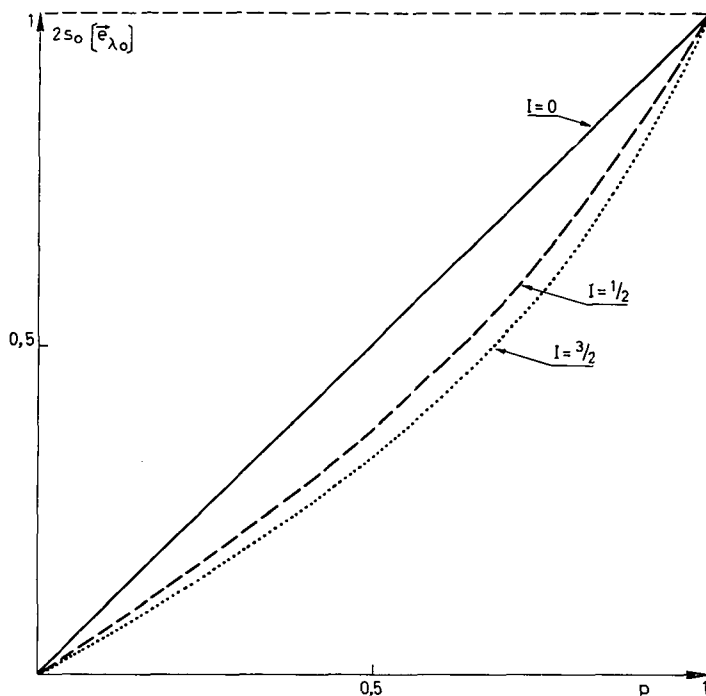


Fig. 15.

Variation de la polarisation électronique en fonction de la polarisation de la lumière pompante
portance d'une très bonne polarisation circulaire si l'on désire obtenir une bonne polarisation électronique de la vapeur.

b) FAIBLES INTENSITÉS LUMINEUSES : $T_e, T_n \ll T_p$.

L'évolution des populations sous l'effet du pompage optique et de la relaxation est décrite par l'équation :

$$(III,D,3) \quad \frac{d\bar{\sigma}}{dt} = P\bar{\sigma} + R\bar{\sigma}.$$

La résolution exacte du problème nécessite la diagonalisation de la matrice $R + P$; comme R et P n'ont pas les mêmes vecteurs propres, on doit s'attendre à ce que les vecteurs propres changent quand varie l'intensité lumineuse. Le problème général est complexe, aussi nous nous sommes intéressés seulement au problème particulier que nous avons rencontré. Il s'agit de décrire le transitoire de pompage de $\langle S^z \rangle$ en champ faible dans les conditions suivantes :

— la relaxation de $\langle S^z \rangle$ est déterminée par une ou plusieurs interactions satisfaisant la condition de rétrécissement par le mouvement et n'agissant directement

que sur \vec{S} : c'est le type d'interactions qui s'est révélé comme étant particulièrement important pour la relaxation du rubidium sur les enduits hydrogénés et deutérés; l'étude théorique de la relaxation a montré qu'en champ faible $\langle S^z \rangle$ relaxe avec au plus deux constantes de temps T_e et T_n associées respectivement aux vecteurs propres ortho-normaux de R : ρ_e (proportionnel à $Q_e \bar{\sigma}$) et ρ_n (proportionnel à $I^z \bar{\sigma}$);

— le pompage de $\langle S^z \rangle$ se fait avec une intensité lumineuse faible ($T_p > T_n$) et à partir d'une répartition de population boltzmannienne (ces conditions sont celles que réalise la méthode indirecte d'étude de la relaxation décrite au paragraphe III, C, 2).

Les éléments de matrice de P sont donc petits devant ceux de R ; l'équation :

$$(III,D,4) \quad \frac{d\bar{\sigma}}{dt} = (R + \lambda P) \bar{\sigma}$$

peut se résoudre par une méthode d'approximation identique à la méthode des perturbations au premier ordre en λ . Les valeurs propres qui tendent vers $-1/T_e$ et $-1/T_n$ quand λ tend vers 0 sont au premier ordre en λ :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\tau_e} &= -\frac{1}{T_e} + (\rho_e | P(\vec{e}_{\lambda_0}) \rho_e), \\ -\frac{1}{\tau_n} &= -\frac{1}{T_n} + (\rho_n | P(\vec{e}_{\lambda_0}) \rho_n); \end{aligned}$$

en particulier on calcule dans le cas de l'isotope ^{87}Rb pompé en lumière σ^+ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_e} &= \frac{1}{T_e} + \frac{1}{6T_p}, \\ \frac{1}{\tau_n} &= \frac{1}{T_n} + \frac{1}{12T_p}. \end{aligned}$$

La solution stationnaire de l'équation (III,D,4) est $\bar{\sigma}_0$:

$$(III,D,5), \quad (R + \lambda P) \bar{\sigma}_0 = 0.$$

$\bar{\sigma}_0$ ne diffère de la matrice de Boltzmann σ_B que par des termes du premier ordre en λ . On peut déduire de (III,D,5) la valeur moyenne des observables Q_e et I^z dans cet état stationnaire (par exemple en multipliant chaque membre scalairement par ρ_e ou ρ_n). Le résultat au premier ordre en λ est :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ Q_e \bar{\sigma}_0 \right\} &= T_e \text{Tr} \left\{ Q_e (\lambda P \sigma_B) \right\}, \\ \text{Tr} \left\{ I^z \bar{\sigma}_0 \right\} &= T_n \text{Tr} \left\{ I^z (\lambda P \sigma_B) \right\}. \end{aligned}$$

En posant :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ Q_e \bar{\sigma}_0 \right\} &= \frac{T_e}{T_p} \alpha_e, \\ \text{Tr} \left\{ I^z \bar{\sigma}_0 \right\} &= \frac{T_n}{T_p} \alpha_n, \end{aligned}$$

on obtient pour équation d'évolution de $\langle S^z \rangle$ au cours du pompage sous intensité lumineuse faible ($\Gamma_e, T_n < T_p$) :

$$(III,D,6) \quad \langle S^z \rangle = \langle Q_e \rangle + k \langle I^z \rangle \\ = \alpha_e \frac{T_e}{T_p} (1 - e^{-t/\tau_e}) + k \alpha_n \frac{T_n}{T_p} (1 - e^{-t/\tau_n}).$$

En particulier pour le pompage σ^+ de l'isotope ^{87}Rb :

$$\alpha_e = 0,032, \quad k \alpha_n = \frac{\alpha_n}{7} = 0,028.$$

Nous avons déjà discuté les conséquences de l'équation (III,D,6) (cf. § III, C, 3). La conclusion est que l'étude de la courbe de pompage de $\langle S^z \rangle$ sous intensité faible permet de mesurer la constante de temps longue T_n . La mesure peut être précise dans les deux cas extrêmes :

- T_e est très voisin de T_n ;
- T_e est très court devant T_n .

Le cas où le rapport T_n/T_e est de l'ordre de 2 est au contraire défavorable pour réaliser par cette méthode une mesure précise de T_n .

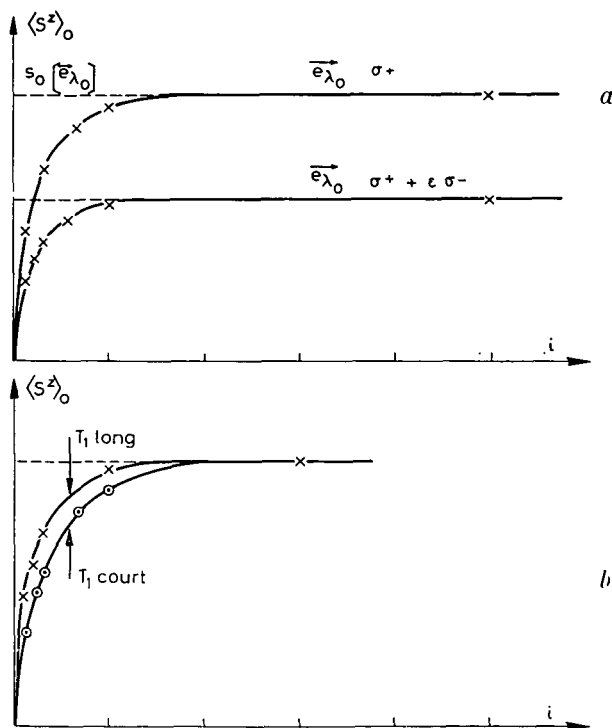


Fig. 16.

REMARQUE. — Nous avons vu que si $\langle S^z \rangle_0$ désigne la valeur de $\langle S^z \rangle$ à l'équilibre du pompage et de la relaxation :

- aux intensités pompantes i fortes $\langle S^z \rangle_0 = s_0 (\vec{e}_{\lambda_0})$ est indépendant de i ;
- aux intensités pompantes faibles $\langle S^z \rangle_0$ est proportionnel à i .

Nous n'avons pas fait l'étude théorique de $\langle S^z \rangle_0$ dans le cas des intensités intermédiaires; rappelons seulement que pour un alcalin sans spin nucléaire on aurait, dans le cas d'une polarisation \vec{e}_{λ_0} qui peut être une superposition quelconque de σ^+ et σ^- :

$$(III,D,7) \quad \langle S^z \rangle_0 = s_0(\vec{e}_{\lambda_0}) \times \frac{T_1}{T_1 + T_p}.$$

La courbe expérimentale donnant $\langle S^z \rangle$ en fonction de i dans le cas de ^{87}Rb a une forme qui est qualitativement en accord avec l'expression précédente : on peut le vérifier sur les figures 16 a et 16 b).

La figure 16 a représente la variation de $\langle S^z \rangle_0$ en fonction de i telle qu'on l'observe expérimentalement pour deux polarisations qui ne sont pas parfaitement σ^+ . La courbe correspondant à la meilleure polarisation σ^+ est au-dessus de l'autre : à forte intensité $\langle S^z \rangle_0$ ne dépend pas de i mais de p .

La figure 16 b montre la variation de $\langle S^z \rangle_0$ en fonction de i , observée expérimentalement sur deux cellules ayant des temps de relaxation T_1^* différents (lorsqu'on emploie la même polarisation \vec{e}_{λ_0} à l'excitation). La courbe correspondant au T_1 le plus grand est au-dessous de l'autre mais elles tendent vers la même limite (déterminée par p pour i grand).

2° Transitoires de pompage optique pour l'observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$.

a) PROCÉDÉ DE POMPAGE OPTIQUE.

Pour créer une répartition des populations telle que $\langle S \cdot \vec{I} \rangle$ ne soit pas nulle, un procédé de pompage optique consiste à réaliser une excitation lumineuse pour laquelle la probabilité du processus d'absorption satisfait deux conditions :

— elle est très différente pour deux sous-niveaux $|F_+, m_F\rangle$ et $|F_-, m_F\rangle$, d'où la nécessité d'une excitation « narrow line » des composantes hyperfines : ($\Gamma'_{F_+} \neq \Gamma'_{F_-}$ c'est-à-dire $i_2 \neq i_1$);

— elle est la même pour tous les sous-niveaux $|F_+, m_F\rangle$ ou pour tous les sous-niveaux $|F_-, m_F\rangle$. D'où le choix d'une excitation π ou ($\sigma_+ + \sigma_-$), lumière non polarisée se propageant le long du champ (cf. § III, B, 2).

Par émission spontanée, un atome excité retombe dans l'un des deux niveaux F. Le résultat global des processus d'absorption et de réémission est un transfert des atomes du niveau F qui absorbe le plus vers le niveau F qui absorbe le moins.

Pour le rubidium des quasi-coïncidences entre les composantes hyperfines des deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb permettent de réaliser facilement la condition de pompage $i_1 \neq i_2$; ces coïncidences sont rappelées sur la figure 17, qui est tirée de la référence [52] (ces données permettent en particulier de vérifier que les conditions expérimentales qui réalisent $i_1 \neq i_2$ sont les mêmes s'il s'agit des intensités des composantes hyperfines de D_1 ou de D_2).

Deux techniques sont possibles; elles utilisent toutes les deux l'ensemble des deux raies D_1 et D_2 non polarisées :

α) le pompage hyperfin d'un isotope A peut se faire en éclairant la vapeur de A par une lampe remplie du second isotope B : on réalise ainsi $\Gamma'_{F_+} > \Gamma'_{F_-}$ et on accumule les atomes dans F_- ($\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ négatif).

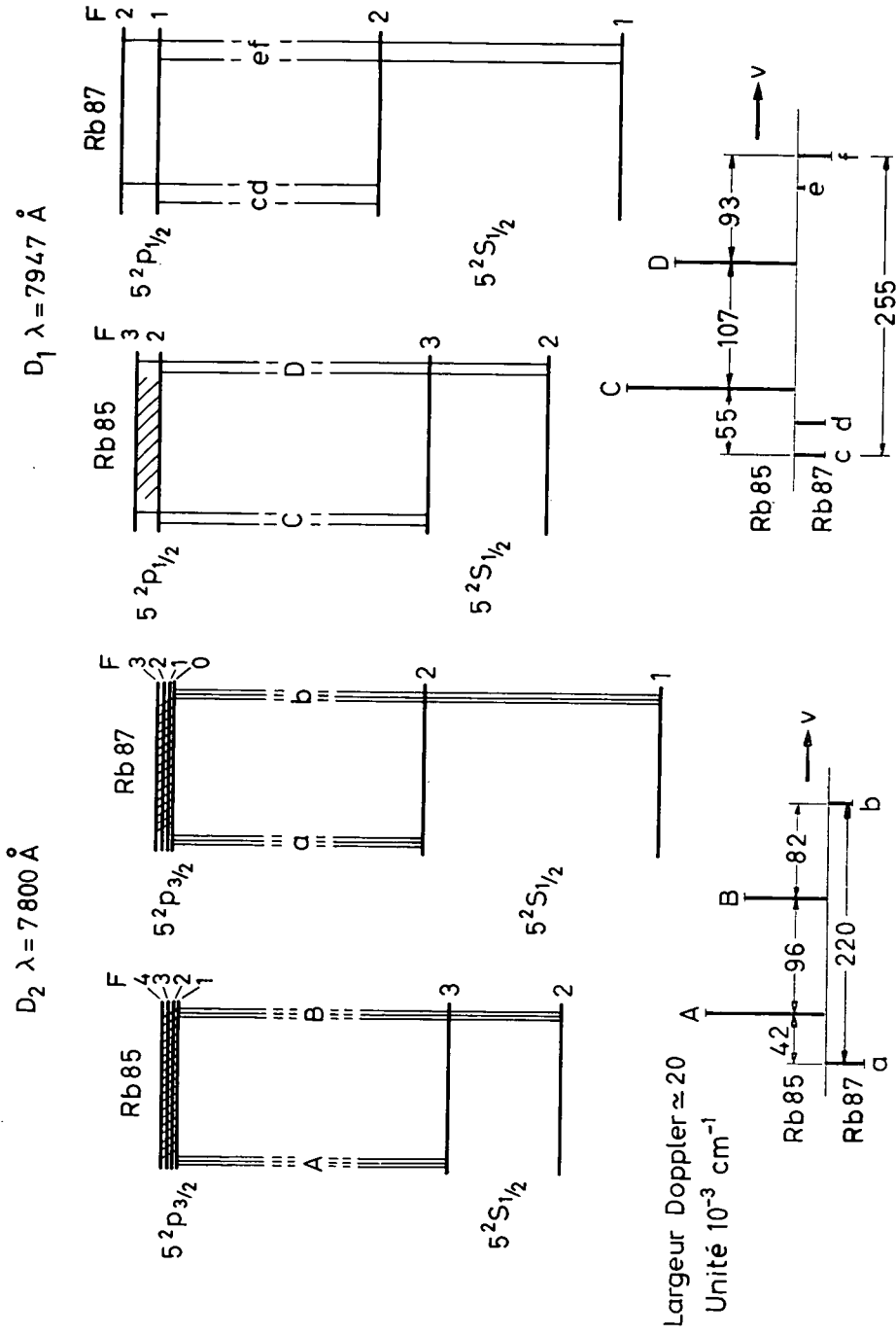


Fig. 17.

β) ou bien le pompage hyperfin de A peut se faire en utilisant une lampe remplie du même isotope A et en faisant passer la lumière émise à travers un filtre contenant un gaz étranger et l'autre isotope B à une pression de $5 \cdot 10^{-5}$ mm. Dans ce cas, on réalise $\Gamma'_{F+} < \Gamma'_{F-}$, on accumule les atomes dans F_+ ($\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ positif).

L'effet du gaz dans le filtre est d'améliorer la coïncidence de la composante hyperfine absorbée par B avec la composante émise par A grâce au déplacement Lorentz [12]. (Pour pomper ^{85}Rb , nous avons utilisé un filtre contenant ^{87}Rb et de l'hélium à la pression de 99 mm. Pour ^{87}Rb le filtre contenait ^{85}Rb et de l'argon à la pression de 77 mm. La nature et la pression du gaz ont été choisies d'après la référence [33].)

REMARQUE. — Il existe d'autres procédés de pompage hyperfin que celui que nous venons de décrire, ne serait-ce par exemple que le pompage optique usuel avec une excitation en lumière circulaire σ^+ . Nous voyons plusieurs avantages au procédé indiqué plus haut :

— en mesurant L_A sur le faisceau pompant lui-même, on mesure $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ observable dont nous voulons étudier la relaxation;

— la répartition des populations produite par ce pompage est telle que $\langle S^z \rangle = 0$, pour toutes les valeurs du champ pour lesquelles \mathcal{F} et F sont de bons nombres quantiques. Moyennant cette condition, la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ est exponentielle même en présence d'échange entre atomes identiques [47].

b) TRANSITOIRES DE POMPAGE OPTIQUE.

Nous supposons dans tout ce paragraphe que $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ relaxe avec une seule constante de temps T_H : expérimentalement nous avons vérifié sur la courbe de relaxation dans le noir qu'il en est ainsi; théoriquement, ce résultat est tout à fait général: il est valable pour toutes les interactions envisagées dans le présent travail et il est aussi valable si les conditions de relaxation sont fixées par plusieurs de ces interactions agissant simultanément, mais de façon incohérente.

Pour les fortes intensités de pompage ($T_H \gg T_p$). L'équation d'évolution de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ est donnée par une expression analogue à (III,D,2): c'est la superposition de plusieurs exponentielles; en certains cas elle peut être confondue avec une exponentielle unique.

Pour les faibles intensités de pompage ($T_H < T_p$). Le calcul se fait en employant la méthode décrite au paragraphe III, D, 1, b). L'évolution de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ sous l'effet de la relaxation et du pompage est décrite par l'équation :

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = \alpha_H \frac{T_H}{T_p} (1 - e^{-t/\tau_H}) \quad \text{avec} \quad \alpha_H = T_p \text{Tr} \left\{ \vec{S} \cdot \vec{I} \lambda P(\vec{e}_{\lambda}) \sigma_B \right\}.$$

Comme la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ se fait avec une seule constante de temps T_H , le pompage de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ sous intensité faible se fait aussi avec une seule constante de temps τ_H :

$$\frac{1}{\tau_H} = \frac{1}{T_H} - \langle \rho_H | P(\vec{e}_{\lambda}) \rho_H \rangle.$$

A l'équilibre du pompage et de la relaxation $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ prend la valeur $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_0$. On trouve que $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_0$ (comme $\langle S^z \rangle_0$) augmente en fonction de l'intensité pompante suivant une courbe ayant l'allure indiquée par la *figure 16*. Pour les fortes intensités $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_0$ ne dépend plus de i et tend vers une limite déterminée par la valeur du rapport i_1/i_2 . Cette limite se calcule à partir de la matrice de pompage optique hyperfin.

Expérimentalement, nous avons pu réaliser des intensités suffisantes pour atteindre la limite $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_0$. De la mesure de cette limite, nous pouvons déduire le rapport i_1/i_2 et le procédé de pompage le plus favorable :

— le procédé α nous permet d'obtenir aux très fortes intensités pompantes un rapport entre les populations des deux niveaux F de ^{87}Rb :

$$\frac{\langle P_{F+} \rangle}{\langle P_{F-} \rangle} \simeq \frac{1}{2} \times \frac{\langle P_{F+} \rangle_B}{\langle P_{F-} \rangle_B} \quad \text{avec} \quad \frac{i_1}{i_2} \simeq \frac{1}{2}$$

($\frac{\langle P_{F+} \rangle_B}{\langle P_{F-} \rangle_B} = \frac{5}{3}$ est la valeur du rapport à l'équilibre de Boltzmann).

Signalons qu'avec des conditions d'émission de la source différentes, le résultat peut devenir moins bon. Cette observation et la faible valeur du rapport $\frac{\langle P_{F+} \rangle}{\langle P_{F-} \rangle}$ tendent à prouver que la raie émise par la source est extrêmement renversée;

— le procédé β nous a donné de meilleurs résultats :

$$\frac{\langle P_{F+} \rangle}{\langle P_{F-} \rangle} \simeq 2 \times \frac{\langle P_{F+} \rangle_B}{\langle P_{F-} \rangle_B} \quad \text{correspondant à} \quad \frac{i_1}{i_2} \simeq 3.$$

3° Transitoires de radiofréquence pour l'observable $\langle S^z \rangle$.

a) TRANSITOIRES DE RADIOFRÉQUENCE DANS LE NOIR.

Nous étudions, dans ce paragraphe, l'évolution de $\langle S^z \rangle$ en présence de la relaxation lorsque le système atomique préalablement orienté est brutalement soumis à l'action d'un champ de radiofréquence d'amplitude $2 H_1$ oscillant suivant la direction Ox à la fréquence ω : le champ $2 H_1$ est la somme de deux champs d'amplitude H_1 tournant autour de Oz en sens opposés à la même fréquence ω . Si le champ H_0 est suffisamment faible pour que toutes les résonances de l'état fondamental soient confondues à leur largeur naturelle près, l'une des composantes H_1^+ est susceptible d'induire des transitions dans le niveau F_+ pour les valeurs de ω de l'ordre de $|g'_F| \omega_S$; l'autre composante H_1^- induit des transitions dans le niveau F_- pour les mêmes valeurs de ω .

Nous admettons que les équations qui décrivent l'évolution sous l'effet de la relaxation sont :

$$(III,D,8,a) \quad \frac{d}{dt} \langle P_{F\pm} S^z \rangle = - \frac{\langle P_{F\pm} S^z \rangle}{T_1};$$

$$(III,D,8,b) \quad \frac{d}{dt} \langle P_{F+} S^{(\pm 1)} \rangle = - \frac{\langle P_{F+} S^{(\pm 1)} \rangle}{(T_2)_{F+}};$$

$$(III,D,8,c) \quad \frac{d}{dt} \langle P_{F-} S^{(\pm 1)} \rangle = - \frac{\langle P_{F-} S^{(\pm 1)} \rangle}{(T_2)_{F-}}.$$

Toutes les interactions que nous étudions satisfont (III,D,8,b) et (III,D,8,c); par contre, elles ne satisfont pas, en général, la première relation : pour que (III,D,8,a) soit valable, il faut que l'interaction qui détermine la relaxation longitudinale satisfasse la condition de rétrécissement par le mouvement et qu'elle ait un temps de corrélation assez long ($\Delta\omega \tau_c \gg 1$) (c'est le cas de la relaxation de ^{87}Rb sur des enduits hydrogénés).

Le Hamiltonien en présence du champ de radiofréquence est :

$$\mathcal{H} = a \vec{S} \cdot \vec{I} + \omega_S S_0^z + \frac{\omega_1 S}{\sqrt{2}} (S_0^{(+1)} e^{-i\omega t} + S_0^{(-1)} e^{i\omega t})$$

avec $\omega_{1S} = \gamma_S H_1$.

Nous transformons la matrice densité σ en la matrice $\tilde{\rho}$ à l'aide de la transformation canonique :

$$\tilde{\rho} = e^{i \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z t} \rho e^{-i \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z t}$$

Cette transformation revient à faire l'étude de $\langle P_{F+} S_0^z \rangle$ dans un référentiel tournant autour de Oz à la fréquence ω et l'étude de $\langle P_{F-} S_0^z \rangle$ dans un référentiel tournant à la fréquence $-\omega$.

L'équation d'évolution de $\tilde{\rho}$ est :

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -i \left[\tilde{\mathcal{H}} - \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z, \tilde{\rho} \right]$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} - \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z &= e^{i \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z t} \mathcal{H} e^{-i \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z t} - \frac{\omega}{|g'_F|} S_0^z \\ &= a \vec{S} \cdot \vec{I} + \left(\omega_S - \frac{\omega}{|g'_F|} \right) S_0^z + \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_{1S} (S_0^{(+1)} + S_0^{(-1)}) \end{aligned}$$

En posant $M_{\pm} = \langle P_{F\pm} S_0^z \rangle$,

$$v_{\pm} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\langle P_{F\pm} \tilde{S}_0^{(+1)} \rangle - \langle P_{F\pm} \tilde{S}_0^{(-1)} \rangle) = - \langle P_{F\pm} \tilde{S}_0^y \rangle,$$

$$u_{\pm} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\langle P_{F\pm} \tilde{S}_0^{(+1)} \rangle + \langle P_{F\pm} \tilde{S}_0^{(-1)} \rangle) = \langle P_{F\pm} \tilde{S}_0^x \rangle.$$

M représente l'aimantation électronique longitudinale; u_+ (ou u_-) la composante de l'aimantation électronique transversale de F_+ (ou F_-) en phase avec H_1^+ (ou H_1^-); v_+ (ou v_-) est en quadrature de phase avec H_1^+ (ou H_1^-).

On obtient le système d'équations :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_+ &= - \frac{M_+}{T_1} + \omega_{1S} g'_{F+} v_+, \\ \frac{d}{dt} u_+ &= - \frac{u_+}{(T_2)_{F+}} + \Delta \omega v_+, \\ \frac{d}{dt} v_+ &= - \omega_{1S} g'_{F+} M_+ - \Delta \omega u_+ - \frac{v_+}{(T_2)_{F+}}, \end{aligned}$$

où

$$\Delta \omega = \omega - |g'_F| \omega_S.$$

et le système équivalent en substituant M_- , u_- , v_- , $(T_2)_{F-}$, g'_{F-} , et $-\Delta\omega$ à M_+ , u_+ , v_+ , $(T_2)_{F+}$, g'_{F+} et $+\Delta\omega$. Ces deux systèmes sont chacun identiques à celui obtenu par CAGNAC dans le cas d'un système à deux niveaux (^{199}Hg).

La résolution de ce système est donnée par CAGNAC [29] à résonance ($\omega = |g'_F| \omega_S$) ou hors résonance, quel que soit ω_{1S} , c'est-à-dire l'intensité du champ de radiofréquence.

A résonance, pour un champ de radiofréquence tel que

$$|g'_F| \omega_{1S} \gg \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\langle P_{F+} S^z \rangle$ (ou $\langle P_{F-} S^z \rangle$) évolue comme le produit d'une sinusoïde de fréquence $\frac{|g'_F| \omega_{1S}}{2\pi}$ et d'une exponentielle de constante de temps Θ_+ ou Θ_- :

$$\frac{2}{\Theta_{\pm}} = \frac{1}{(T_2)_{F\pm}} + \frac{1}{T_1}$$

Le signal $\langle S^z \rangle$ doit donc avoir la forme d'une sinusoïde de fréquence $\frac{|g'_F| \omega_{1S}}{2\pi}$ exponentiellement amortie avec les deux constantes de temps Θ_+ et Θ_- . L'observation de ces transitoires dans le noir peut être faite grâce à la méthode décrite par CAGNAC, mais elle n'est pas simple.

b) TRANSITOIRES DE RADIOFRÉQUENCE EN PRÉSENCE DE POMPAGE OPTIQUE.

Dans le cas d'une intensité lumineuse faible (T_1 , $(T_2)_{F+}$, $(T_2)_{F-} < T_p$) le calcul précédent se transpose facilement. Au premier ordre en $\frac{T_1}{T_p}$ (cf. § III, D, 1, b) les équations (III,D,8) décrivant l'évolution de la polarisation électronique en l'absence du champ de radiofréquence deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle P_{F\pm} S^z \rangle &= \frac{\langle P_{F\pm} S^z \rangle_0 - \langle P_{F\pm} S^z \rangle}{\tau_1}, \\ \frac{d}{dt} \langle P_{F\pm} S^{(\pm 1)} \rangle &= - \frac{\langle P_{F\pm} S^{(\pm 1)} \rangle}{(\tau_2)_{F\pm}}, \\ \frac{d}{dt} \langle P_{F-} S^{(\pm 1)} \rangle &= - \frac{\langle P_{F-} S^{(\pm 1)} \rangle}{(\tau_2)_{F-}}. \end{aligned} \tag{III,D,10}$$

A résonance, le signal $\langle S^z \rangle$ a encore la forme d'une sinusoïde de fréquence $\frac{|g'_F| \omega_{1S}}{2\pi}$ exponentiellement amortie. Les nouvelles valeurs des constantes de temps d'amortissement sont :

$$\frac{2}{\Theta_{\pm}} = \frac{1}{(\tau_2)_{F\pm}} + \frac{1}{\tau_1}$$

Pour une intensité lumineuse quelconque, le calcul est lourd. Il est clair qu'à résonance, pour une intensité H_1 suffisamment forte, on doit retrouver la variation sinusoïdale de $\langle S^z \rangle$ à la fréquence $\frac{|g'_F| \omega_{1S}}{2\pi}$; le pompage optique intervient seulement dans la détermination des diverses constantes de temps d'amortissement. Expérimentalement,

nous avons vérifié que la fréquence de la sinusoïde à résonance est bien proportionnelle à H_1 et varie bien comme $|g'_F|$ quand on passe de ^{87}Rb à ^{85}Rb .

REMARQUE. — Si, au lieu d'un champ oscillant $2H_1$, on applique un champ tournant H_1^+ ou H_1^- , le signal $\langle S^z \rangle$ reflète uniquement la nutation de l'aimantation transversale du niveau F^+ (amortie avec la constante de temps Θ_+) ou du niveau F_- (amortie avec la constante de temps Θ_-). Pour des intensités pompantes faibles $1/\Theta_+$ et $1/\Theta_-$ sont fonctions linéaires de l'intensité lumineuse; des valeurs extrapolées en intensité lumineuse nulle, on peut déduire $(T_2)_{F^+}$ et $(T_2)_{F_-}$. Dans nos expériences, cette méthode ne permettait pas de mesurer les temps de relaxation transversaux dus aux collisions sur la paroi; il aurait fallu, en effet, une homogénéité du champ statique de 10^{-2} milligauss que notre équipement ne permettait pas de réaliser dans le volume de la cellule.

4° Transitoires de radiofréquence pour $\langle P_{F^+} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle$ et $\langle P_{F_-} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle$.

Nous nous proposons ici de donner l'interprétation théorique de l'expérience suivante : le faisceau détecteur est longitudinal, polarisé en σ^+ , son intensité lumineuse est différente pour les deux composantes hyperfines : $i_2 \neq i_1$ (à cause par exemple des caractéristiques d'émission de la source). Nous avons déjà vu que dans ces conditions la lumière absorbée sur ce faisceau reflète les variations de $\langle P_{F^+} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle$ dans le cas extrême où $i_1 = 0$ et de $\langle P_{F_-} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle$ dans le cas extrême où $i_2 = 0$. Remarquons que L_A est donc sensible à la fois à la population d'un niveau hyperfin (terme $\frac{1}{2} \langle P_{F^\pm} \rangle$) et à sa polarisation électronique (terme $\langle P_{F^\pm} S^z \rangle$). Dans ce paragraphe, nous étudions l'évolution des observables $\langle P_{F^\pm} \left(\frac{1}{2} - S^z \right) \rangle$, en présence de la relaxation, puis en présence de la relaxation et du pompage optique, lorsque le système atomique préalablement orienté est brutalement soumis à l'action d'un champ de radiofréquence à la fréquence Zeeman du fondamental.

a) TRANSITOIRE DE RADIOFRÉQUENCE DANS LE NOIR DE $\frac{1}{2} \langle P_{F^+} \rangle - \langle P_{F^+} S^z \rangle$.

Nos hypothèses concernant le champ de radiofréquence et la relaxation de la polarisation électronique restent les mêmes que pour l'étude du transitoire de radiofréquence dans le noir, relatif à $\langle S^z \rangle$ (cf. § III, D, 3, a). Nous n'avons donc pas à revenir sur les effets transitoires de $\langle P_{F^\pm} S^z \rangle$.

D'autre part, nous supposons que l'évolution de $\langle P_{F^\pm} \rangle$ sous l'effet de la seule relaxation se fait avec une constante de temps unique T_H (toutes les interactions que nous envisageons dans notre travail satisfont cette condition) :

$$(III,D,11) \quad \frac{d}{dt} \langle P_{F^\pm} \rangle = \frac{1}{T_H} [\langle P_{F^\pm} \rangle_B - \langle P_{F^\pm} \rangle].$$

$\langle P_{F^\pm} \rangle_B$ représentent les populations des niveaux F_\pm à l'équilibre de Boltzmann. Les opérateurs P_{F^+} et P_{F_-} commutent avec \mathcal{H}_{RF} (le champ de radiofréquence ne change

pas la population d'un niveau F donné). (III,D,11) reste donc valable en présence d'un champ de radiofréquence.

Nous obtenons finalement un résultat très simple : quand on applique brusquement le champ H_1 , deux effets se superposent :

α) nutation de $\langle P_{F+} S^z \rangle$ (ou de $\langle P_{F-} S^z \rangle$) autour de H_1 , amortie exponentiellement avec la constante de temps Θ_+ (ou Θ_-);

β) retour à l'équilibre de Boltzmann des populations hyperfines. Nous analysons ici le cas où le système est préparé dans un état pour lequel $\langle P_{F+} \rangle$ est plus grand que $\langle P_{F+} \rangle_B$ et $\langle P_{F-} \rangle$ plus petit que $\langle P_{F-} \rangle_B$ (c'est la situation généralement réalisée lors de l'excitation optique produite par un faisceau longitudinal *polarisé circulairement*. Lorsque la relaxation agit seule à partir de cet état initial, elle produit une diminution de $\langle P_{F+} \rangle$ (exponentielle T_H décroissante) et une augmentation de $\langle P_{F-} \rangle$ (exponentielle T_H croissante). D'où le résultat suivant :

— pour un champ H_1 assez intense ($|g'_F| \omega_{IS} \gg \left(\frac{1}{T_{2,F+}} - \frac{1}{T_1}\right)$), le transitoire de $\langle P_{F+} \left(\frac{1}{2} - S^z\right) \rangle$ à résonance est la somme de l'exponentielle décroissante de relaxation de $\langle P_{F+} \rangle$ (de constante de temps T_H) et du signal d'évolution de $\langle P_{F+} S^z \rangle$: *sinusoïde exponentiellement amortie* (constante de temps Θ_+). C'est bien l'allure du transitoire observé expérimentalement (cf. *fig. 13 b*).

$\langle P_{F-} \left(\frac{1}{2} - S^z\right) \rangle$ est au contraire la somme de l'exponentielle croissante de relaxation de $\langle P_{F-} \rangle$ (constante de temps T_H) et du signal d'évolution de $\langle P_{F-} S^z \rangle$: *sinusoïde exponentiellement amortie* (constante de temps Θ_-). C'est bien l'allure de la *figure 13 c*.

Nous trouvons là une *possibilité de tester la répartition spectrale* de la lumière émise (et aussi l'absorption faible de la vapeur, puisque le test porte sur la lumière qui atteint le détecteur). La condition $i_2 = i_1$ est facilement reconnaissable *figure 13 a*.

b) TRANSITOIRE EN PRÉSENCE DE POMPAGE OPTIQUE.

Nous n'entrons pas dans le détail des calculs qui sont moins simples que dans le cas précédent. Le calcul permet de démontrer d'abord un résultat assez intuitif : les populations des niveaux F_+ (et F_-) à l'équilibre de pompage optique sont $\langle P_{F+} \rangle_0$ (et $\langle P_{F-} \rangle_0$) si le pompage s'effectue en l'absence du champ radiofréquence; elles sont différentes $\langle P_{F+} \rangle_1$ (et $\langle P_{F-} \rangle_1$) si le pompage s'effectue en présence de H_1 .

Lorsqu'on applique H_1 on observe donc simultanément :

— la nutation de $\langle P_{F+} S^z \rangle$ (ou de $\langle P_{F-} S^z \rangle$) autour de H_1 ;
 — le pompage hyperfin de $\langle P_{F+} \rangle$ (ou $\langle P_{F-} \rangle$) de la valeur initiale $\langle P_{F+} \rangle_0$ vers la nouvelle valeur d'équilibre $\langle P_{F+} \rangle_1$. Il en résulte la même forme de transitoires que celle analysée dans le paragraphe précédent dans les trois cas $i_2 = i_1$, $i_2 > i_1$ ou $i_2 < i_1$.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX — INTERPRÉTATION

Au cours du présent chapitre, nous décrivons dans une première partie les problèmes expérimentaux que nous avons été amené à résoudre; nous donnons ensuite, dans la deuxième partie, les résultats de nos mesures et leur interprétation.

A. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Nous décrivons successivement la méthode de préparation des enduits, puis les montages expérimentaux; ces derniers sont au nombre de deux. Le premier nous a permis de faire l'étude de la relaxation en champ faible; les résultats correspondants sont présentés en détail dans le paragraphe B du présent chapitre. Le deuxième a été utilisé pour faire l'étude de la variation de T_1 avec le champ H_0 jusqu'à des valeurs de l'ordre de 6 000 gauss. Comme nous l'avons vu, ceci conduit à une détermination assez directe des temps de corrélation τ_c . Les résultats de cette dernière étude sont présentés au paragraphe C.

1° Préparation des enduits.

Comme nous l'avons signalé à plusieurs reprises, ce problème est difficile sur le plan expérimental. Comme dans l'étude de tous les phénomènes d'adsorption, on s'expose à trouver une grande dispersion dans les résultats si l'on ne s'astreint pas à suivre une procédure définie dans la préparation des surfaces étudiées. Les raisons en sont multiples et tiennent aux nombreuses causes de contamination — même très faibles — qui sont susceptibles de changer l'énergie d'adsorption E_a . Rappelons que la contamination par le métal alcalin lui-même doit être évitée à tout prix. Mais il en est de même — bien qu'à un moindre degré — d'impuretés chimiques diverses. La structure physique même de l'enduit joue un rôle puisqu'elle intervient dans la détermination de E_a et de ΔE_a et par suite des temps de séjour τ_s et τ'_s .

Nous avons étudié deux sortes d'enduits qui donnent des résultats très semblables.

a) ENDUITS SILICONÉS.

La fabrication de ces enduits est assez simple et a été souvent décrite [3]. Ils sont faits à froid par vaporisation de la silicone à l'intérieur d'une cellule dont les parois, très propres, sont recouvertes d'un film continu d'eau (ce film est invisible et est obtenu en

soufflant de l'air humide dans la cellule). Dès que l'enduit est constitué, l'eau se rassemble en gouttelettes microscopiques formant un film de « buée » à l'intérieur de la cellule.

Ces films sont étuvés à 320-350° C pendant plusieurs heures, sous vide, au moment du remplissage de la cellule. La surface obtenue est très propre et donne des enduits aux propriétés reproductibles.

A chaud, le métal alcalin décompose les silicones; et lorsqu'on possède une faible quantité de métal, il faut éviter de la distiller sur une grande longueur de tube recouvert de ces enduits. Faute de cette précaution, on peut perdre une quantité appréciable de métal alcalin. La décomposition précédente se traduit par un dégazage notable. Aux températures de scellement du verre, les silicones se décomposent aussi; l'emplacement du scellement final doit être longuement chauffé au préalable pour produire cette décomposition et pomper les gaz produits. Dans tous les cas où l'on désire déterminer les propriétés de la relaxation par le film lui-même et où l'on doit opérer en l'absence totale de gaz tampon, l'emploi d'un « getter » scellé en permanence sur la cellule s'impose.

L'épaisseur de ces films est difficilement contrôlable, mais les résultats obtenus semblent ne pas en dépendre de façon notable.

Nous avons opéré avec les silicones suivantes :

— diméthyl-dichloro-silane $(\text{CH}_3)_2 \text{Si Cl}_2$;

— diaethyl-dichloro-silane $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Si Cl}_2$.

Ils donnent des enduits de propriétés voisines et satisfaisantes. Par contre, le triméthyl-monochloro-silane nous a toujours donné des résultats négatifs. Cela tient, peut-être, à ce que seul un film monomoléculaire s'attache à la paroi, dans ce cas; les molécules ancrées à la paroi de verre n'ont plus d'atomes de chlore permettant une « polymérisation » susceptible d'aboutir à la formation d'un film d'épaisseur suffisante.

Les temps de relaxation que nous avons mesurés sur les enduits de silicones sont légèrement plus courts (1 à 1,5 fois) que ceux obtenus sur des paraffines saturées hydrogénées.

b) ENDUITS DE PARAFFINES SATURÉES.

Les paraffines saturées se décomposent à chaud et certaines d'entre elles ont des points de fusion très bas : 38° C pour l'eicosane $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, 72° C pour le dotriacontane $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, environ 105 °C pour le « paraffint » (nom commercial donné à un mélange de carbures saturés) et environ 120° C pour le polythène $(\text{CH}_2)_n$. Il n'est pas possible d'étuver ces enduits à des températures suffisantes pour assurer un dégazage convenable. Il est donc nécessaire d'étuver la cellule, de procéder à la fabrication de l'enduit et enfin de faire le remplissage avec le métal alcalin en une seule opération effectuée sous vide. Les températures ultérieures auxquelles on pourra porter la cellule sont très basses pour les chaînes paraffiniques courtes (plus faibles que la température de fusion pour éviter l'évaporation de l'enduit) et inférieures à 100° C pour les polythènes; ces derniers, en outre, ne tolèrent pas une distillation à la flamme sur de grandes longueurs de tube.

La méthode adoptée est celle d'une distillation sous vide, à l'intérieur même de la cellule, d'une petite quantité de paraffine portée par une tige métallique chauffée par induction. Ceci permet d'obtenir des enduits reproductibles et d'épaisseur très uniforme;

on les voit parfois par les couleurs d'interférence qu'ils provoquent, mais plus généralement, ils apparaissent sous éclairage intense, avec une couleur laiteuse ou légèrement bleutée. Ici encore, l'épaisseur de l'enduit, dès qu'elle est suffisante, semble affecter assez peu les résultats finaux.

Nous avons aussi effectué, par la même méthode, des enduits de téflon (ils donnent de magnifiques couleurs d'interférence), mais ils sont totalement décomposés par le métal alcalin et se sont révélés inutilisables.

α) Description des cellules.

Nous avons utilisé des cellules sphériques de 6 cm, 3 cm et 2 cm de diamètre, lors des mesures où nous cherchions à mettre en évidence l'effet « volume » (proportionnalité de T_1 au diamètre de la cellule).

Dans le but d'éliminer l'effet des gaz résiduels susceptibles d'apparaître lors du scellement, ou par suite de dégazages sur des périodes de plusieurs mois, nous avons opéré sur des cellules reliées en permanence à un « getter ».

Nos mesures de relaxation en champ faible ont été effectuées sur des cellules de 6 cm de diamètre; pour celles en champ fort, l'encombrement dans l'entrefer de l'électroaimant nous a contraint à réduire le diamètre à 3 cm.

La *figure 18* représente une cellule. Deux tubes latéraux y sont attachés dans le prolongement l'un de l'autre; l'un est relié au « getter » G par un capillaire C_2 , l'autre au queusot Q (avec sa réserve de Rb) par un capillaire C_1 . C_2 a 1,8 mm de diamètre; C_1 , 1,2 mm; leur longueur est 15 mm (les diamètres ont été choisis aussi faibles que possible pour réduire la probabilité, qu'a un atome de Rb, de s'échapper de la cellule et d'aller se condenser sur le « getter » ou dans le queusot).

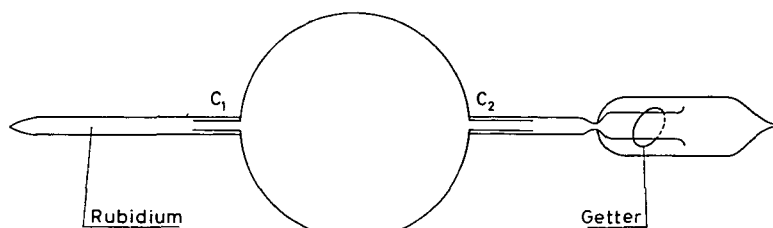


Fig. 18.

Le « getter » (au baryum) est vaporisé par chauffage à induction, après scellement de la cellule. La configuration du tube G a été choisie en sorte qu'aucune contamination par le baryum ne puisse se produire dans la partie sphérique de la cellule, lors de cette opération.

Le queusot est rempli d'une quantité de l'ordre de 1 mg d'un isotope du Rb (^{87}Rb à 99,2 % et ^{85}Rb à 99,6 %). La préparation du métal alcalin se fait à partir d'un mélange de RbCl (700 μg) et d'azoture de Ba (BaN_6) (5 fois la quantité stœchiométrique), placé dans une capsule de nickel dont le couvercle a été soudé électriquement par points. Le mélange « explose » facilement et doit être dégazé et déshydraté lentement par un chauffage assez long (1/2 heure) et très progressif. (Une « explosion » produit une poudre impal-

pable qui contamine gravement tout le montage.) Cette réaction permet d'opérer facilement et avec un bon rendement sur des quantités de l'ordre du milligramme. BaN_6 peut être obtenu à l'état de pureté, sans qu'il soit contaminé par les autres métaux alcalins.

β) Remplissage.

La cellule est attachée au banc de pompage comme l'indique la *figure 19*. Elle est reliée à la pompe secondaire par l'intermédiaire de G. Dans le prolongement des capillaires C_1 , C_2 , se trouve un tube à l'intérieur duquel est « entreposée » une tige de nickel F_2 que l'on peut déplacer de l'extérieur avec un aimant. F_2 peut coulisser à l'intérieur de C_2 mais a un diamètre suffisant pour *boucher* C_1 . Cela permet d'isoler la cellule pendant l'opération de préparation et de distillation du Rb, de façon à éviter toute contamination de l'enduit pendant cette phase de l'opération.

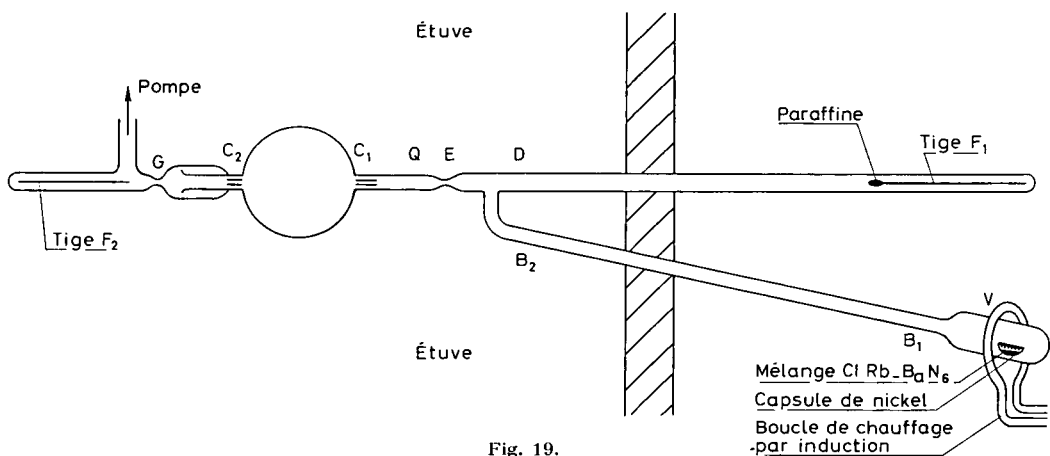


Fig. 19.

La cellule est d'autre part reliée par l'intermédiaire du queusot à deux tubes, DF_1 (dans l'axe de C_1C_2) et B_1B_2 .

Dans F_1 est entreposée — à l'extérieur de l'étuve — une tige de fer F_1 , à l'extrémité de laquelle est déposée une faible quantité de la paraffine qui sera utilisée pour faire l'enduit. Cette tige F_1 peut être déplacée avec un aimant. Son diamètre est tel qu'elle traverse C_1 . F_1 permet ainsi de transporter la paraffine au centre de la cellule et de l'évaporer sous vide (on chauffe F_1 par induction). L'enduit ayant une épaisseur convenable, on ramène F_1 dans sa position initiale et on élimine par scellement en D, le tube correspondant.

A l'extrémité de B_1B_2 se trouve (à l'extérieur de l'étuve) une ampoule où est entreposée la capsule de nickel où l'on prépare le métal alcalin.

Les opérations se déroulent dans l'ordre suivant :

L'étuve étant abaissée, toute la partie entre F_2 et B_2 est étuvée à 400° et évacuée à 10^{-6} mm de mercure. On arrête le chauffage, on soulève l'étuve et on procède au dégazage du « getter » (chauffage par induction). On étuve à nouveau et pendant que l'opération se poursuit, on procède au dégazage de la capsule de nickel en B_1 , puis on effectue la réaction de production de Rb.

Quand l'étuvage est terminé (400° C pendant plusieurs heures) on soulève l'étuve et on laisse refroidir l'ensemble. On distille le Rb de B₁ à B₂, de façon à l'amener le plus près possible du queusot, on scelle en B₂. Un chauffage rapide de la cellule à la flamme permet d'éliminer les contaminations qui auraient pu se produire.

On avance F₁ dans la cellule et l'on évapore la paraffine. On retire F₁, on scelle en D.

On bouche avec F₂ le capillaire C₁ et on amène le Rb de B en Q. On scelle en E. On retire F₂. Toutes les opérations sont suivies à la jauge; la pression au moment du scellement final en G est de l'ordre de 10⁻⁷ mm.

L'expérience montre que l'évaporation des paraffines s'accompagne toujours d'un dégazage dû à leur décomposition à chaud. A température plus basse, elles se décomposent aussi au contact du rubidium métal. Il est souhaitable de ne jamais évaporer totalement la paraffine de la tige F₁. Comme elle se décompose partiellement, elle brunit. Elle contient, sans aucun doute, de nombreux radicaux libres. L'expérience montre que si un peu de cette paraffine résiduelle colle dans le capillaire C₁ quand on retire la tige F₁, les temps de relaxation obtenus sont beaucoup plus courts; c'est-à-dire que la surface correspondante est violemment désorientante.

γ) *Évolution chimique des enduits paraffinés.*

Lorsqu'une cellule est *contaminée* par le Rb, elle donne un signal d'absorption L_A immédiatement après le scellement. Il est possible de suivre l'évolution du temps de relaxation T₁. On constate qu'au cours de périodes de plusieurs semaines à la température ordinaire, T₁ s'allonge jusqu'à une certaine valeur limite. La *figure 20* donne un

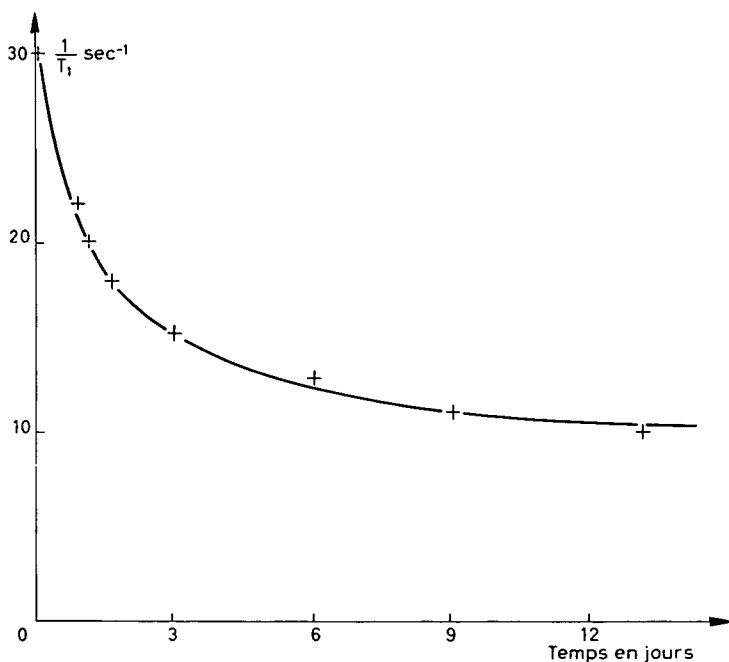


Fig. 20.
Cellule légèrement contaminée. Évolution de T₁ au cours du temps.

exemple de cet effet. Il est probablement lié à l'évolution du miroir de rubidium déposé sur la paraffine : au cours du temps les atomes migrent et se rassemblent en globules de surface plus faible.

L'expérience montre que la valeur limite obtenue est toujours plus courte que celle correspondant à une cellule qui n'a pas été initialement contaminée : l'effet de la contamination semble au moins partiellement irréversible.

Une cellule *non contaminée* enduite de parafint ne se remplit de vapeur de rubidium (à 20° C) que quelques heures après scellement, plusieurs jours sont nécessaires (à 35° C) pour une cellule enduite de polythène. Au cours de cette période, la tension de vapeur de Rb dans la cellule est négligeable ($L_A \simeq 0$). Ces processus sont très accélérés à température élevée (70° C). Ils prouvent qu'aussitôt après sa préparation l'enduit présente une réactivité chimique très appréciable vis-à-vis de Rb : la cellule se remplit par le capillaire C_1 , mais le Rb disparaît dans l'enduit au fur et à mesure. Nous avons également constaté que pour certaines paraffines un dégazage se produit au cours de cette période évolutive. On met ce fait en évidence de la manière suivante : le temps de relaxation est mesuré lorsque l'absorption optique de la vapeur L_A est devenue normale. On vaporise alors seulement le baryum du « getter ». On trouve que le temps de relaxation change à la suite de cette opération. Il se raccourcit par un facteur compris entre 1 et 2,5. Nous interprétons cet allongement par la disparition du gaz qui allongeait le temps séparant deux collisions contre la paroi.

La réactivité chimique de l'enduit peut provenir de la présence d'impuretés dans la paraffine. Elle est due aussi en partie à la scission des molécules d'hydrocarbures les plus lourdes au moment de l'évaporation, ce qui laisse présumer l'existence de radicaux libres. Une repolymérisation sur la paroi est possible. On trouvera dans le travail de LEMMERICH et RAITH [57] un aperçu des diverses réactions chimiques qui peuvent entrer en jeu. On peut prédire en particulier l'existence de groupements $RR' - C = CH_2$ même si la substance de départ en est exempte. De nombreux travaux signalent des phénomènes analogues.

Entre autres, les études de SIBILIA [67] faisant usage de ^{21}Na radioactif ont permis d'évaluer la proportion d'atomes alcalins frappant la paroi qui restent fixés chimiquement sur l'enduit.

Il est clair que pendant toute la durée de l'évolution chimique de l'enduit, les mesures n'ont pas grand sens. Dans le but d'abrégier cette période et d'améliorer la reproductivité des résultats, nous avons décidé d'imposer un traitement thermique *identique* à toutes les cellules après leur remplissage : ce traitement consiste en un chauffage de 24 h à la température de 80° pour la partie sphérique (75° pour le queusot). A la suite de ce chauffage, le baryum du « getter » est volatilisé et le temps de relaxation est mesuré. On constate qu'au cours de cycles ultérieurs de chauffages (à des températures inférieures à 80°) et de refroidissements, T_1 ne change plus. Ce sont des mesures effectuées dans ces conditions qui sont décrites dans ce mémoire.

Néanmoins, même dans ces conditions, les mesures (cf. § IV, B) montrent que la pression de vapeur de Rb dans la cellule est inférieure à la pression de vapeur saturante correspondant à la température du queusot dans un rapport de l'ordre de $\eta = 1,2$. Cet effet est présent même en l'absence de « getter ». Il indique ou bien que l'enduit n'est

jamais totalement saturé chimiquement ou bien qu'un atome adsorbé diffuse à travers l'épaisseur de l'enduit vers le verre sous-jacent. Cette dernière hypothèse signifie que la réactivité chimique du verre vis-à-vis de Rb peut se manifester malgré l'enduit mais qu'elle est considérablement atténuée. Nous nous sommes assuré que cet effet n'entraîne pas de raccourcissement appréciable du temps de relaxation que nous mesurons : on peut calculer (à partir de la valeur $\eta = 1,2$ mesurée) que le temps moyen au bout duquel un atome de Rb disparaît est environ 50 s (c'est-à-dire 5 fois plus long que le temps de remplissage de la cellule à partir du queusot par l'intermédiaire du capillaire C_1).

2° Dispositif expérimental en champ faible.

Les mesures en champ faible ont été effectuées sur le montage représenté *figure 21*.

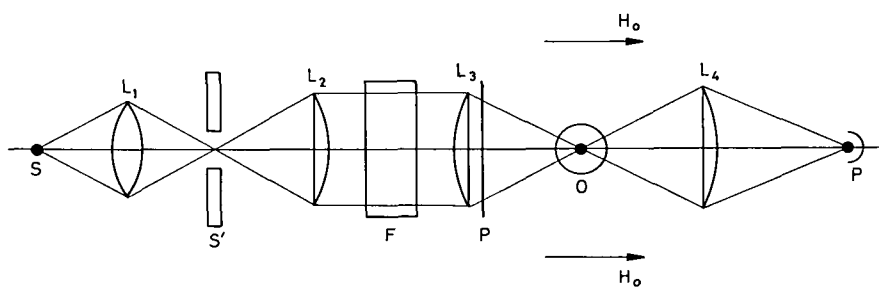


Fig. 21.

a) CHAMP MAGNÉTIQUE STATIQUE.

Le champ H_0 est produit par deux bobines de 60 cm de diamètre en position de Helmholtz. Elles ne permettent pas de dépasser 100 gauss. Elles sont orientées de façon que leur axe coïncide avec la direction de la composante horizontale du champ terrestre. Pour les valeurs de H_0 inférieures à 0,5 gauss, les inhomogénéités dans le volume d'une cellule de 6 cm de diamètre sont de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ gauss. Elles proviennent de masses magnétiques dans le volume et dans les murs du laboratoire.

Une deuxième paire de bobines (d'axe vertical) permet de compenser la composante verticale du champ terrestre.

b) CELLULE ET FOUR.

La cellule, contenant la vapeur de l'isotope étudié, est placée dans un four, représenté *figure 22*, qui est lui-même au centre des bobines produisant le champ H_0 .

Le four est sphérique, en verre et thermiquement isolé par de la laine de quartz (sauf, bien sûr, dans l'axe du faisceau lumineux).

Les mesures ont été faites dans les diverses conditions suivantes :

α) le queusot et la cellule sont à la même température θ_1 qui peut être supérieure ou inférieure à la température de la pièce;

β) le queusot est à une température θ_2 plus faible que celle de la cellule θ_1 .

Le four est chauffé, ou refroidi, par un courant d'air qui passe sur une résistance chauffante ou au contraire, dans un serpentin de cuivre refroidi par un mélange réfrigérant. L'air chaud arrive par le haut (en A et B, *fig. 22*), l'air froid par le bas (en C).

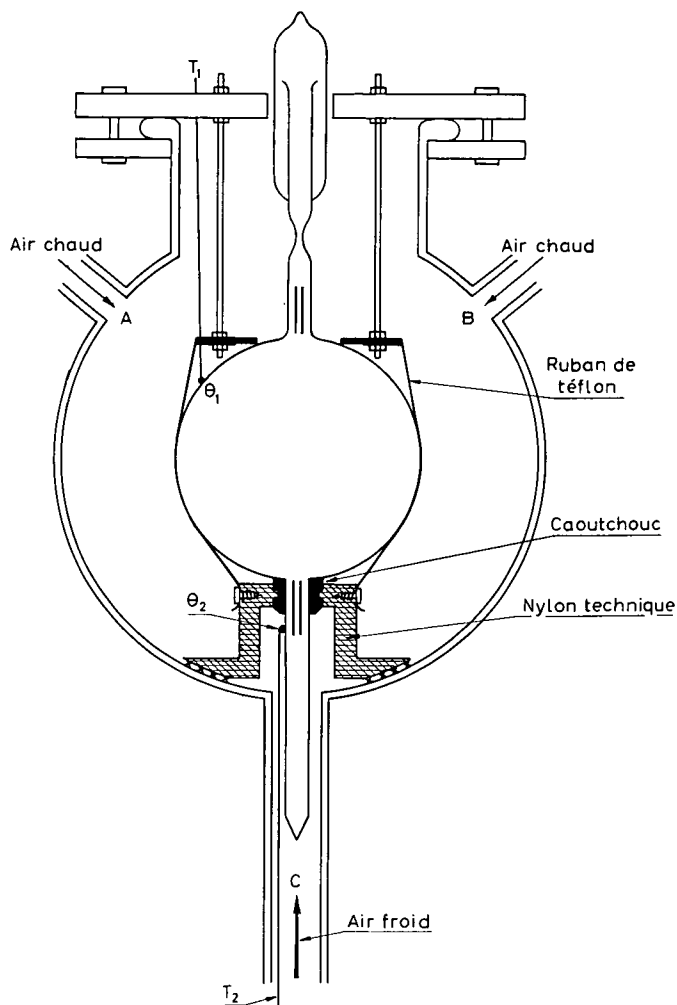


Fig. 22.

Quand les mesures sont effectuées avec gradient de température, le queusot est séparé de la cellule par une pièce de nylon technique comme l'indique la figure. Le joint, au niveau du capillaire, est constitué par une pièce de caoutchouc, et au niveau du four, par de la mousse plastique.

Des thermocouples T_1 et T_2 repèrent les températures θ_1 (sur la cellule) et θ_2 (sur le queusot).

Avec la disposition adoptée, la température du queusot n'excède jamais celle de la cellule et nous avons vérifié que la température θ_2 du queusot permet de contrôler de façon réversible la tension de vapeur de Rb dans une cellule non contaminée. Ce dispositif

s'est révélé très efficace pour étudier les variations des temps de relaxation avec la tension de vapeur (la température de paroi étant fixe) et avec la température de paroi (θ_2 étant fixe).

c) CHAMP DE RADIOFRÉQUENCE.

Dans certaines mesures (utilisant les transitoires en présence de radiofréquence), un champ de radiofréquence H_1 est nécessaire. Les bobines le produisant sont constituées par quelques tours de fil, bobinés à l'extérieur du four. Elles sont attaquées par un émetteur à quartz. Pour « hacher » le champ H_1 en ondes carrées, nous faisons fonctionner en permanence l'émetteur et nous court-circuitons le coaxial d'amenée à l'aide d'un relais modulateur SEA piloté par un générateur basse fréquence.

Il arrive cependant que, dans la position court-circuit, un peu de radiofréquence passe tout de même par capacité. Nous nous sommes assurés que le niveau de champ résiduel ΔH_1 entre deux pulses est assez bas pour que la condition $g_F \gamma_S \Delta H_1 T_1 \ll 1$ soit satisfaite, en sorte que les mesures ne sont pas affectées.

d) LE SYSTÈME OPTIQUE.

L'irradiation lumineuse se fait suivant l'axe du champ H_0 . L'image de la source S est formée sur la cellule à l'aide des lentilles L_1, L_2, L_3 (lentilles de Fresnel en matière plastique, focale 7 cm, diamètre 10 cm). L'image intermédiaire S' est dans le plan de l'obturateur photo *inversé* utilisé pour réaliser les séquences nécessaires à l'étude de la relaxation dans le noir (cf. § III, C). Entre L_2 et L_3 , le faisceau est parallèle; sur cette portion il est possible d'interposer un filtre interférentiel isolant les raies D_1 ou D_2 ou un filtre contenant un des isotopes du Rb, lorsqu'on désire produire le pompage hyperfin (cf. § III, D, 2). Après L_3 un polariseur P (de type Polaroid HN 7) suivi d'une lame quart d'onde polarise circulairement la lumière pompante lorsqu'on désire produire une orientation électronique $\langle S^z \rangle$ de la vapeur.

La détection se fait en mesurant les variations de l'intensité lumineuse transmise à travers la cellule. La lentille L_4 forme l'image de la source sur le photomultiplicateur.

e) LES SOURCES LUMINEUSES.

Nous avons expliqué, au chapitre III, que lorsque les mesures portent sur $\langle S^z \rangle$, il est nécessaire que les composantes hyperfines de la raie émise par la source aient la même intensité ($i_2 = i_1$). Pour qu'il en soit ainsi, il faut que la raie se renverse par auto-absorption. Étant donné la coïncidence (*fig. 17*) de certaines composantes hyperfines des deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb , cette situation est difficile à réaliser avec une source à Rb naturel. Nous avons opéré avec des sources remplies d'un isotope *pur* (le même que la cellule).

Les faibles quantités d'isotopes dont nous disposions nous ont fait choisir des lampes *sans électrode*. Il semble, en outre, que le métal disparaît d'autant moins rapidement de la décharge, par absorption dans le verre, que la fréquence utilisée est plus grande. Pour exciter la décharge, nous avons utilisé comme source H.F. un magnétron continu pouvant fournir à 2 400 Mc/s une puissance de 200 W. L'alimentation du magnétron est stabilisée en tension et en intensité.

Les lampes elles-mêmes sont en pyrex. Elles ont deux fenêtres planes, leur donnant la forme de disques de 25 mm de diamètre; nous avons fait divers essais avec des épaisseurs de 1 mm, 3 mm et 10 mm entre les fenêtres d'observation. Ces lampes ont été remplies à une pression d'argon de 1 mm de mercure. Elles contiennent 3 mg d'isotope de Rb dans un queusot latéral.

La décharge est excitée en plaçant l'antenne du magnétron latéralement. Le queusot est chauffé à une température d'environ 140° C à l'aide d'un four. La partie émissive de la lampe est maintenue à température élevée par la décharge. De la laine de quartz l'isole thermiquement afin d'éviter la formation, sur sa surface, d'un point froid où la vapeur de Rb se condenserait. L'observation se fait à travers des fenêtres de quartz qui délimitent un matelas d'air chaud de 1 mm d'épaisseur entre la lampe et l'extérieur.

Avec des lampes de 10 mm d'épaisseur, nous avons vérifié par le procédé décrit au paragraphe III, D,4 que l'émission de la raie D_1 satisfait la condition $i_2 = i_1$.

Il est important que du Rb métallique ne se condense pas au niveau de la décharge, sans quoi des instabilités très gênantes apparaissent dans l'intensité émise; elles sont dues en partie aux migrations du Rb où à la vaporisation brusque de globules de métal qui font varier brutalement les conditions de renversement.

En règle générale, *ce sont les instabilités de la lampe qui limitent la précision des mesures*. Dans un circuit ayant une bande passante de 10 kc/s l'expérience montre que le bruit présente l'aspect d'un bruit « blanc » dont l'amplitude est environ $2 \cdot 10^{-4}$ du signal. Au cours de périodes de plusieurs heures des variations beaucoup plus importantes du niveau moyen apparaissent, mais elles ne sont pas gênantes pour l'étude de transitoires qui ne durent que quelques secondes.

f) LE SYSTÈME DE DÉTECTION.

Le courant à la sortie du photomultiplicateur est envoyé dans une résistance R qui peut être soit la résistance de l'ampli continu d'un oscillographe, soit la résistance d'un préampli fixé directement sur la base du photomultiplicateur.

Nous nous sommes servi de deux types de photomultiplicateurs : Dumont K 1430 et RCA 7102, l'un et l'autre sensibles dans l'infra rouge. On fait varier le facteur d'amplification du courant photocathodique en utilisant un nombre variable de dynodes.

α) Méthode d'étude des courbes de pompage sous intensité variable (cf. § III, C, 2).

Elle est expérimentalement la plus simple : on détecte seulement des variations de faible amplitude se produisant autour d'un certain niveau moyen, la bande passante de l'ensemble du système de détection peut être relativement étroite : il suffit de ne pas déformer les exponentielles de pompage (constante de temps τ_1).

Le choix des caractéristiques du système de détection, en particulier le nombre de dynodes utilisées, résulte seulement de considérations relatives au bruit, dont les causes essentielles sont les suivantes :

— bruit de la source que nous ne savons pas réduire à une valeur inférieure à celle précisée ci-dessus;

— le bruit engendré par le photomultiplicateur, *proportionnel à $\sqrt{i_p}$* (i_p courant photo-électrique *au niveau de la photocathode*). Les flux lumineux que nous utilisons sont en général suffisamment intenses pour qu'il soit presque toujours négligeable, devant le bruit de la source;

— le bruit d'agitation thermique dans la résistance R elle-même. On peut diminuer son importance relative : le signal est proportionnel à R et le bruit à \sqrt{R} .

En résumé, le rapport signal sur bruit optimum — celui qui correspond au bruit engendré par la source — peut s'observer :

— en choisissant une valeur élevée pour R [en pratique 1 M Ω];

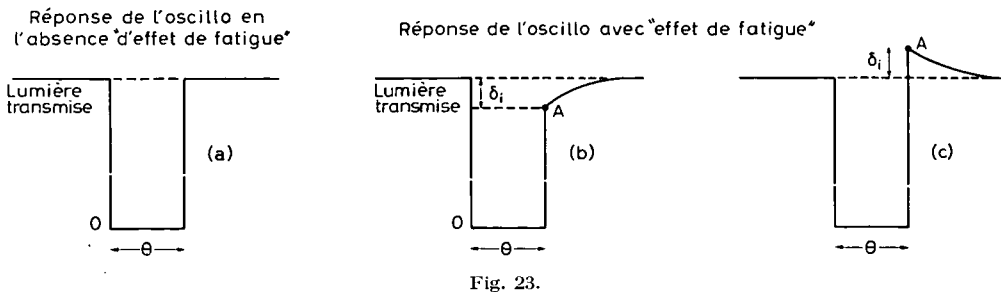
— en utilisant le facteur d'amplification du photomultiplicateur nécessaire pour que le bruit de la source, au niveau de R, soit supérieur au propre bruit de R.

En pratique, ces conditions sont faciles à réaliser : le courant du photomultiplicateur (plusieurs 10⁻⁶A) était directement appliqué à l'entrée de l'oscilloscope Tektronix 502 (R = 1 M Ω).

β) Méthode d'étude de la relaxation dans le noir (cf. § III, C, 1).

Elle nécessite une coupure brusque du faisceau lumineux. Ceci fait apparaître quelques difficultés lors de la détection.

Lorsqu'on rétablit la lumière, on constate l'existence d'un « *effet de fatigue* » considérable, dû au photomultiplicateur. Ce phénomène a été signalé par d'autres auteurs [20] et semble assez courant pour les photomultiplicateurs infrarouge. Son aspect est le suivant : nous étudions (en l'absence d'absorption optique) la variation d'intensité lumineuse lorsqu'on coupe le faisceau lumineux pendant un temps θ . La trace devrait avoir l'aspect de la *figure 23, a*. On constate qu'elle a l'aspect de la *figure 23, b* ou *23, c*. Cet effet peut perturber gravement les mesures : la séquence d'étude de la relaxation dans le noir (*fig. 9*) ayant en effet exactement l'aspect de la *figure 23, b*. Le but de nos mesures est de déterminer comment varie Δi en fonction du temps θ pendant lequel les spins relaxent dans le noir. En présence de l'effet parasite, on voit que l'on mesure $\Delta i + \delta i$.



Nous ignorons l'origine de cet « effet de fatigue ». Nous avons vérifié qu'il est bien dû au photomultiplicateur et n'est pas lié à l'oscilloscope. Nous avons étudié le comportement de δi en faisant varier plusieurs paramètres et nous avons observé une assez

grande dispersion de résultats d'un photomultiplicateur à un autre. De manière générale, on peut dire que :

— $\delta i/i$ est une fonction croissante du nombre de dynodes;

— $\delta i/i$ augmente avec i ;

— pour un nombre donné de dynodes, $\delta i/i$ peut dépendre de la tension d'alimentation. Pour certains photomultiplicateurs Dumont, nous avons constaté que l'effet s'annule et change de sens lorsque la tension augmente.

En pratique, nous avons fixé le nombre des dynodes utilisées de manière que le courant débité par le photomultiplicateur soit seulement de l'ordre de $0,25 \mu\text{A}$. Nous avons pu ainsi trouver des conditions d'alimentation pour lesquelles l'effet parasite était inobservable; dans les pires circonstances il nécessitait une correction; l'amplitude de cette correction ($\delta i \ll \Delta i$) était déterminée après chaque mesure en substituant à la cellule étudiée une cellule *vide* de mêmes dimensions.

Il existe une seconde difficulté pour l'étude expérimentale de la séquence de relaxation dans le noir : il est nécessaire de réaliser un système de détection dont la *bande passante* soit suffisamment *large* pour que la séquence CAB (*fig. 10*) présente un point *anguleux en A* suffisamment net. Il y a donc intérêt à choisir une résistance R pas trop élevée et à diminuer au maximum la longueur du coaxial qui lie R à la sortie du photomultiplicateur (il y a donc un avantage à fixer le préampli sur la base même du photomultiplicateur).

En conclusion, les conditions de détection sont moins favorables que dans le cas α puisqu'on est limité dans le choix du nombre de dynodes utilisable (« effet de fatigue ») et dans le choix de R (bande passante large).

Le compromis le plus favorable dépend de l'intensité lumineuse qui frappe la photocathode (par son influence sur l'« effet de fatigue » et le bruit de la source au niveau de R) et de la constante de temps de pompage τ_1 (par son influence sur la largeur de bande nécessaire).

En champ faible le problème a été résolu de façon satisfaisante : en envoyant directement le signal du photomultiplicateur sur l'oscilloscope Tektronix 502, en pratique la précision des mesures était encore limitée par le bruit de la source.

3° Dispositif expérimental en champ quelconque.

La seule technique de mesure utilisée a été la séquence de relaxation dans le noir. Les valeurs du champ explorées ont varié de 0 à 6 000 gauss. Ceci nécessite un montage entièrement indépendant. Il a été décrit par S. BARRAL et J. COURET [7] [39].

a) L'ÉLECTROAIMANT produisant le champ H_0 :

C'est un électroaimant Beaudoin (diamètre des pièces polaires de 25 cm, entrefer de 8 cm).

La carte du champ, dans le volume occupé par la cellule, a été dressée à l'aide d'une résonance de protons permettant de détecter des variations $\frac{\Delta H_0}{H_0} \simeq 0,5 \cdot 10^{-5}$.

Les inhomogénéités dans le volume de la cellule étaient initialement de $\frac{\Delta H_0}{H_0} = 10^{-4}$. Elles ont pu être réduites à la valeur de $3 \cdot 10^{-5}$ en plaçant des couronnes jouant le rôle d'anneaux de Rose [66] à la périphérie des pièces polaires; la forme et les dimensions de ces couronnes ont été calculées d'après les indications fournies par Raoult et al. [64].

L'inhomogénéité de H_0 dans une direction perpendiculaire à l'axe peut avoir l'effet suivant : du fait de son mouvement, l'atome voit une composante du champ magnétique transversale qui varie aléatoirement au cours du temps et qui peut induire des transitions entre les sous-niveaux Zeeman. Il peut en résulter un raccourcissement des temps de relaxation longitudinaux. Le calcul des probabilités de transition correspondantes est donné dans la référence [54]. On en déduit que cet effet a une importance négligeable pour toutes les valeurs du champ que nous avons utilisées.

b) LA SOURCE LUMINEUSE.

Pour étudier la relaxation dans un champ H_0 de l'ordre de 5 000 gauss, il faut pouvoir trouver dans la source émettrice des composantes coïncidant avec les raies d'absorption Zeeman de la cellule à 5 000 gauss (les séparations Zeeman sont alors en effet plus grandes que la largeur Doppler de la raie).

Rappelons en outre que lors de l'étude théorique de la relaxation dans un champ quelconque, nous avons calculé explicitement les courbes de relaxation pour l'observable $\langle S^z \rangle$. Pour interpréter les résultats expérimentaux, il faut donc réaliser une excitation « *broad line* » même lorsque les raies Zeeman émises par la lampe sont résolues. De plus, nous avons supposé que l'état initial correspond à une orientation totale $\langle S^z \rangle = \pm 1/2$. Il est donc nécessaire de réaliser des *intensités pompantes fortes* ($T_p \ll T_1$).

Nous avons décidé de placer la lampe émettrice dans un deuxième électro aimant produisant un champ que l'on réglait à la même valeur H_0 que celui appliqué à la cellule; il y a ainsi toujours coïncidence des composantes Zeeman émises et absorbées (le champ magnétique dans lequel se trouve la lampe est, du reste, très inhomogène, ce qui a pour effet d'élargir chaque composante Zeeman émise).

c) LE MONTAGE OPTIQUE.

Pour plusieurs raisons, le montage optique se trouve nettement compliqué par rapport au cas du champ faible.

— L'obturateur se trouve dans les champs de fuite (importants) des électro-aimants. Comme les lames sont magnétiques, si le champ de fuite est un peu fort, l'obturateur se bloque. Il est donc nécessaire de l'éloigner de la source et de la cellule et de le blinder magnétiquement.

— Le fonctionnement du photomultiplicateur est également perturbé par les champs magnétiques (variation de sensibilité, apparition d'effets de fatigue liés à une mauvaise focalisation des photoélectrons). Il doit être placé loin de l'aimant, donc de la cellule.

— Enfin, le faisceau lumineux ne peut accéder à l'intérieur de l'entrefer où se trouve la cellule que dans une direction perpendiculaire à \vec{H}_0 . A fin d'effectuer le pompage

en σ^+ , il est donc nécessaire de le faire réfléchir sur deux miroirs M_1 et M_2 pour le faire entrer et sortir du champ. Le montage est représenté par les figures 24 et 25. Pour éviter les pertes de lumière on utilise à l'illumination et à la détection des cannes de plexiglas

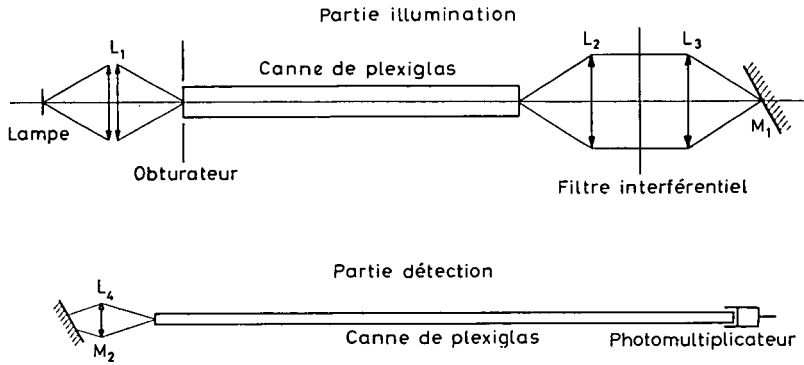


Fig. 24.

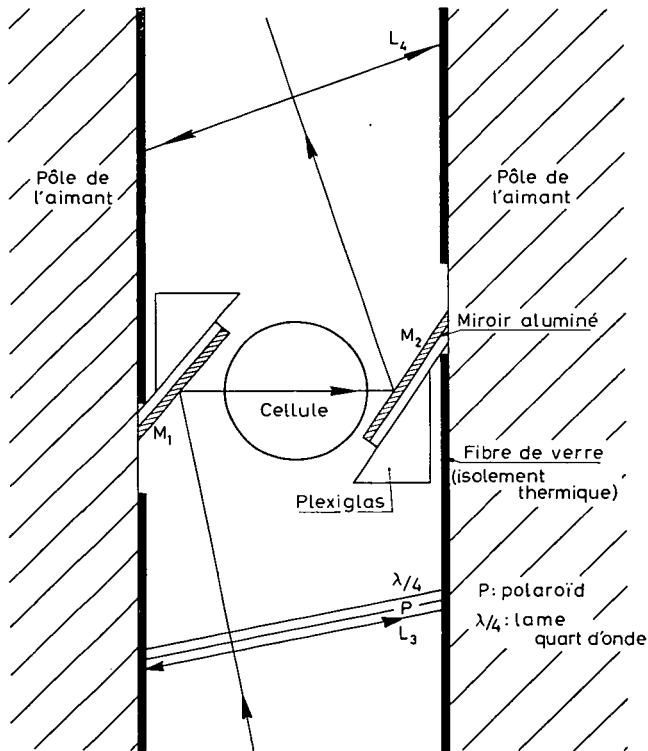


Fig. 25.

soigneusement polies, jouant le rôle de fontaines lumineuses. Pour des raisons d'encombrement à l'intérieur de l'entrefer, les cellules étudiées ont seulement 3 cm de diamètre intérieur; le « four » (il est nécessaire, pour avoir un signal convenable, de chauffer ces cellules à 40 °C) comprend tout l'espace délimité par les pièces polaires, la dernière lentille d'illumination L_3 et la lentille de détection L_4 . La température dans le four est

maintenue uniforme par un courant d'air chaud. Les parois de ce four sont les lentilles de Fresnel elles-mêmes, leur support en plexiglas, les supports des miroirs en plexiglas et les pièces polaires (recouvertes de fibre de verre). L'isolement thermique s'est révélé suffisant.

d) DÉTECTION.

Le procédé de détection est le même qu'en champ faible. La différence essentielle dans les conditions de détection tient à l'intensité lumineuse plus faible qui frappe le photomultiplicateur (ceci est dû à la plus faible étendue des faisceaux lumineux utilisés). Pour éliminer « l'effet de fatigue » du photomultiplicateur dont nous disposons, nous avons dû néanmoins réduire à 2 le nombre de dynodes utilisées; le courant à la sortie était seulement de $0,25 \mu\text{A}$; l'utilisation d'un préampli continu s'est révélée nécessaire. Dans ces conditions le bruit de la résistance d'entrée du préampli n'est pas négligeable devant celui qu'engendre la source.

Signalons enfin que les tubes du préampli doivent être de bonne qualité pour ne pas introduire d'effet parasite du même type que celui décrit par la *figure 23*.

e) CONCLUSION.

Les conditions expérimentales permettent d'obtenir de très bonnes polarisations électroniques; cependant il est certain que les conditions initiales de la relaxation sont encore assez éloignées de celles qui correspondent à une polarisation totale, c'est-à-dire une accumulation de *tous* les atomes dans un seul sous-niveau ($F = 2 m_F = \pm 2$). Pour qu'il en soit ainsi, il faudrait que la lumière soit parfaitement circulaire. Or, la réflexion du faisceau sur le miroir avant d'atteindre la cellule apporte une dépolarisation appréciable.

Enfin pour que l'orientation *limite* $s_0 (e_{\lambda_0})$ (cf. § III, D, 1) soit atteinte, il faut, en champ faible, des intensités pompantes telles que le rapport T_1/kT_p (cf. équation III, C, 1) soit de l'ordre de 8. En champ quelconque, les mesures ont été faites avec T_1/kT_p compris entre 3 et 5, ce qui est insuffisant.

On constate que l'intensité totale émise par la lampe varie peu entre 0 et 6 000 gauss, par contre T_p s'allonge quand H_0 croît. Cela est naturel car en champ faible, toutes les composantes Zeeman de la source coïncident et peuvent participer au pompage de *tous* les sous-niveaux Zeeman de la vapeur. Il n'en est plus ainsi en champ fort, où elles sont résolues.

Pour remédier à cet inconvénient pour les fortes valeurs du champ nous avons disposé le filtre $D_1 - D_2$ à la *détection* au lieu de le laisser à l'illumination. Comme nous l'avons signalé au chapitre II, les effets de pompage produits par ces deux raies s'ajoutent (pompage Kastler); il en résulte un gain d'orientation lorsque l'intensité sur une seule raie est insuffisante.

Par ailleurs, pour une même valeur du champ, la mesure de T_1 a été faite avec des intensités lumineuses pompantes différentes de manière à évaluer l'influence de l'état initial du système atomique sur la valeur de la (pseudo) constante de temps mesurée.

B. — RÉSULTATS DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RELAXATION EN CHAMP FAIBLE

Nos mesures ont porté sur la relaxation dans le noir des observables $\langle S^z \rangle$ (polarisation électronique) et $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ (différence de population des niveaux hyperfins). Nous avons utilisé dans ce but les séquences décrites au paragraphe III, C, 1. Nos résultats sont présentés ci-après. Ils sont essentiellement relatifs à des enduits de *polythène*; c'est en effet le seul type de paraffine que nous avons pu obtenir sous des formes isotopiques différentes (hydrogénée et deutérée).

L'interprétation des résultats est compliquée par deux sortes de faits. Nous opérons sur des cellules vides de gaz et sur un isotope pur. Les causes de relaxation sont donc les suivantes :

1. les collisions sur la paroi;
2. « l'effet queusot »;
3. les collisions d'échange entre atomes identiques.

Seule la première a fait l'objet d'une étude théorique que nous avons présentée au chapitre II. Pour pouvoir interpréter nos mesures et assigner une valeur numérique aux paramètres de la théorie, il faut donc déterminer et soustraire les effets liés aux causes 2 et 3.

On peut éliminer l'effet des collisions d'échange entre atomes identiques en opérant à une température de paroi donnée θ_1 et en faisant varier la température θ_2 du queusot qui détermine la pression de vapeur du Rb dans la cellule : le nombre de collisions Rb-Rb varie sans que les conditions de la relaxation sur la paroi changent. Il suffit donc d'extrapoler les résultats aux faibles valeurs de la tension de vapeur.

La détermination de la nature et de la grandeur de « l'effet queusot » est plus complexe, mais elle n'a pas à être aussi précise. Il ne joue en effet qu'un rôle très faible dans le cas de la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ et dans celle de $\langle S^z \rangle$ sur les enduits hydrogénés; par contre, il est très notable pour la relaxation de $\langle S^z \rangle$ sur les enduits deutérés.

Nous présentons nos résultats dans l'ordre suivant. Nous discutons d'abord les caractères de « l'effet queusot », indiquons la manière dont nous l'avons mesuré et donnons sa valeur. Nous décrivons alors, successivement, les résultats de notre étude sur la relaxation de $\langle S^z \rangle$ et de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. Nous envisageons chaque fois l'effet de la relaxation d'échange. Nous soulignons au fur et à mesure les points d'accord avec les résultats théoriques du chapitre II. Dans un dernier paragraphe, nous donnons l'interprétation quantitative des résultats dans le cadre du modèle théorique décrit aux chapitres I et II.

1° « Effet queusot » :

Comme nous l'avons vu, les cellules sont reliées à deux tubes latéraux (l'un contient le getter, l'autre la réserve de Rb) par deux capillaires C_1 et C_2 . Un atome de Rb qui traverse ces capillaires *perd à coup sûr son orientation*; il est même probable qu'il disparaît de la phase vapeur et est remplacé par un autre. Les capillaires C_1 et C_2 ont des dia-

mètres de 1,2 mm et 1,8 mm et une longueur de 15 mm. La surface de leur section droite représente $3 \cdot 10^{-4}$ de celle de la cellule. Dans le cas d'un enduit deutéré, 10^4 collisions produisent la désorientation. Il est donc clair que l'on ne peut pas négliger « l'effet queusot ».

Un atome qui pénètre dans les capillaires subit de nombreuses collisions sur les parois. Ensuite, il peut soit retourner dans la cellule, soit atteindre la zone désorientatrice à l'autre extrémité.

Les phénomènes de désorientation sont donc de deux sortes :

a) la fréquence des collisions à l'intérieur de C_1 ou C_2 est soixante fois plus grande que dans la cellule. Le temps de vol τ_v moyen est donc raccourci et la relaxation est plus rapide. Mais cela n'en modifie pas les caractères puisque les capillaires sont recouverts de l'enduit paraffiné;

b) du fait de l'existence des zones désorientatrices aux extrémités de C_1 et C_2 , l'atome possède une *durée de vie* finie \bar{t} à l'intérieur de la cellule : venant du réservoir, il lui faut en moyenne \bar{t} secondes pour traverser à nouveau le capillaire (C_1 ou C_2) et être désorienté ou disparaître de la phase vapeur. Cet effet donne l'équation d'évolution suivante pour la matrice densité :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\bar{t}}$$

Si l'équation d'évolution d'une observable $\langle Q \rangle$ est, du fait de la seule relaxation sur la paroi :

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = -\frac{\langle Q \rangle}{T}$$

elle devient, en présence de l'effet queusot :

$$(IV,B,1) \quad \frac{d\langle Q \rangle}{dt} = -\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{\bar{t}}\right) \langle Q \rangle$$

Contrairement à l'effet *a*, l'effet *b* est indépendant des qualités de l'enduit.

On peut *chercher à évaluer* \bar{t} . Ce problème d'écoulement en régime moléculaire à travers un capillaire a été étudié par Knudsen et Clausing [53] [34]. Leurs hypothèses sont les suivantes (elles sont satisfaites dans notre cas) :

- absence d'interaction entre atomes;
- à chaque collision, la probabilité pour que l'atome reparte dans la direction faisant l'angle α avec la normale à la paroi, est proportionnelle à $\cos \alpha$ (comme nous le verrons, le temps de séjour de l'atome est long par rapport au temps de rebondissement élastique).

Knudsen trouve que la probabilité pour qu'un atome qui pénètre dans le capillaire (de rayon r et de longueur L) le traverse est $\frac{8r}{3L}$.

Ainsi la probabilité $\frac{1}{7}$ pour qu'un atome quitte la cellule en traversant C_1 ou C_2 est

$$\frac{1}{\bar{t}} = \frac{1}{\tau_v} \left[\frac{8r_1}{3L_1} \left(\frac{r_1}{2R} \right)^2 + \frac{8r_2}{3L_2} \left(\frac{r_2}{2R} \right)^2 \right].$$

Dans une cellule de 60 mm de diamètre, pour $\tau_e = 10^{-4}$ s et avec les caractéristiques de capillaires données plus haut, on trouve $\bar{t} = 3,5$ s.

Les temps de relaxation que nous avons mesurés sont nettement plus courts que cela sauf dans le cas de la relaxation de $\langle S^z \rangle$ sur des paraffines deutérées. C'est le seul cas où « l'effet queusot » a une grande importance. Il est donc nécessaire de mesurer sa valeur. Cette mesure est très imprécise et difficile parce que les caractéristiques des capillaires sont mal reproductibles et que leur degré de contamination est très peu contrôlable.

On peut songer à déduire « l'effet queusot » de l'étude de « l'effet volume » : proportionnalité des temps de relaxation à R. On trouve que cette proportionnalité se vérifie bien pour les cellules à enduits hydrogénés où « l'effet queusot » est négligeable mais il n'en est plus ainsi pour les cellules à enduits deutérés. La dispersion des mesures ne permet pas cependant d'obtenir mieux qu'un ordre de grandeur de \bar{t} (quelques secondes).

Nous avons fait une détermination qui nous paraît préférable utilisant une cellule de 60 mm (enduit deutéré) à *queusots multiples* : 5 capillaires C_1 et 5 capillaires C_2 , de manière à multiplier par 5 « l'effet queusot ». La cellule possède un seul réservoir à Rb et un seul getter. Les autres capillaires débouchent sur des tubes de verre scellés. Lors de la fabrication de l'enduit, les capillaires se recouvrent de paraffine — au moins sur une partie de leur longueur — mais tout indique que les espaces morts à leur extrémité ne sont pas recouverts et demeurent des zones fortement désorientatrices.

Nous avons mesuré la relaxation de $\langle S^z \rangle$ sur l'isotope ^{87}Rb dans une cellule normale et dans une cellule à queusots multiples. Dans la cellule normale, sur enduit deutéré, on trouve, comme nous le verrons plus tard et conformément à la théorie, que la relaxation fait intervenir deux constantes de temps. Si l'on désigne les valeurs mesurées par T'_e , T'_n , on a d'après (IV,B,1) :

$$(IV,B,2,a) \quad \frac{1}{T'_n} = \frac{1}{T_n} + \frac{1}{\bar{t}}$$

$$(IV,B,2,b) \quad \frac{1}{T'_e} = \frac{1}{T_e} + \frac{1}{\bar{t}}$$

De même, dans la cellule à queusots multiples, sur le même enduit :

$$(IV,B,3,a) \quad \frac{1}{T''_n} = \frac{1}{T_n} + \frac{5}{\bar{t}}$$

$$(IV,B,3,b) \quad \frac{1}{T''_e} = \frac{1}{T_e} + \frac{5}{\bar{t}}.$$

On constate expérimentalement que, dans la cellule à queusots multiples, il est impossible de voir, sur la courbe de relaxation, 2 constantes de temps distinctes T''_e , T''_n ;

on en trouve une seule, de 0,5 s. Ceci prouve que l'effet parasite lié aux queusots *allère* le rapport des 2 constantes de temps d'évolution de $\langle S^z \rangle$: il est donc dominé par l'effet *b* et peut s'évaluer à l'aide des expressions ci-dessus. L'expérience montre qu'il n'est pas possible de distinguer expérimentalement 2 constantes de temps sur une courbe de relaxation si leur rapport est compris entre 1 et 2. Nous avons donc :

$$1 < \frac{T_n''}{T_e''} < e$$

et $T_e'' < 0,5 \text{ s} < T_n''$

Nous avons mesuré :

$$T_n' = 1,08 \text{ s}$$

$$T_e' = 0,35 \text{ s}$$

Utilisant ces résultats et les équations (IV,B,2) et (IV,B,3), on obtient pour \bar{t} une valeur comprise entre 3 et 4 s. en accord avec la formule théorique. La valeur que nous utilisons par la suite est $\bar{t} = 3,5 \text{ s}$. Mais il ne faut pas lui attacher une signification trop précise. Elle permet cependant d'interpréter les résultats obtenus pour les observables $\langle S^z \rangle$ et $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ sur les diverses cellules mesurées :

2° Étude de l'évolution de $\langle S^z \rangle$:

a) EFFET « VOLUME ».

Nous rappelons cet effet pour mémoire. Nous l'avons signalé à deux reprises (§ I, A, 1 et IV, B, 1) : les temps de relaxation sont (sensiblement) proportionnels aux diamètres des cellules, ce qui indique que la relaxation se produit bien sur la paroi.

b) INFLUENCE DES COLLISIONS D'ÉCHANGE.

En faisant varier la température θ_2 du queusot tout en laissant θ_1 fixe, nous constatons que dans les conditions de nos expériences, l'évolution de $\langle S^z \rangle$ est *indépendante de θ_2* , c'est-à-dire de la fréquence des collisions Rb-Rb. Ceci prouve que la relaxation de $\langle S^z \rangle$ n'est pas dominée par l'échange entre atomes identiques; il en est ainsi, que l'orientation initiale soit presque totale ou au contraire très faible. Une analyse théorique par F. Grossetête donne des résultats préliminaires qui permettent de comprendre ces faits.

Nos mesures ont porté sur des tensions de vapeur variant entre 1 et $4 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$ de Hg, θ_1 étant fixée à 40°C .

c) FORME DES COURBES DE RELAXATION.

Nous rappelons que l'évolution de $\langle S^z \rangle$ sous l'effet de 2 interactions faibles, incorrélées et de type magnétique est de la forme :

$$(IV,B,4,a) \quad \langle S^z \rangle = \langle Q_e \rangle_0 e^{-t/T_e} + \frac{2}{(2I+1)^2 - 2} \langle I^z \rangle_0 e^{-t/T_e}$$

avec

$$(IV,B,4,b) \quad \frac{1}{T_n} = \frac{C_1}{(2I+1)^2} (1 + j_1(\Delta W)) + \frac{C_2}{(2I+1)^2} (1 + j_2(\Delta W))$$

$$(IV,B,4,c) \quad \frac{1}{T_e} = C_1 \left(\frac{1 - j_1(\Delta W)}{(2I+1)^2} + j_1(\Delta W) \right) + C_2 \left(\frac{1 - j_2(\Delta W)}{(2I+1)^2} + j_2(\Delta W) \right)$$

La signification physique des différentes quantités qui figurent dans les expressions précédentes a été étudiée dans la partie théorique (§ II, C, 1, b). Soulignons simplement que $\langle S^z \rangle$ est une combinaison linéaire de 2 exponentielles : les constantes de temps T_e , T_n dépendent des poids des deux interactions et de leurs temps de corrélation ; les coefficients ne dépendent que des conditions initiales.

Cas de l'isotope ^{87}Rb .

Les figures 11 et 12 représentent en coordonnées semi-logarithmiques un exemple de courbes de relaxation « dans le noir », de $\langle S^z \rangle$, pour l'isotope ^{87}Rb , sur des enduits de polythène hydrogéné (11) et deutéré (12). Les mesures ont été faites à la température de la pièce $\theta_1 = \theta_2 = 23^\circ \text{C}$. L'état initial correspondait à une orientation électronique presque totale, ce qui permet une comparaison précise avec la théorie.

La courbe de la figure 11 est une droite dont la pente donne la constante de temps $T'_1 = 0,2 \text{ s}$ (il s'agit ici de valeurs brutes dont l'effet queusot n'a pas été soustrait). En un mot, pour ^{87}Rb sur un enduit hydrogéné, il n'est pas possible de distinguer deux constantes de temps différentes $T'_n(\text{H})$, $T'_e(\text{H})$. Ceci indique, comme nous l'avons vu, que leur rapport est en fait compris entre 1 et 2.

$$(IV,B,5) \quad 1 \lesssim \frac{T'_n(\text{H})}{T'_e(\text{H})} \lesssim 2$$

La courbe de la figure 12 n'est pas une droite, mais on la décompose facilement en la somme de deux droites dont les pentes donnent les constantes de temps T'_e , T'_n . Ainsi sur les enduits deutérés, $\langle S^z \rangle$ pour ^{87}Rb évolue comme l'indique la théorie avec deux constantes de temps :

$$\begin{aligned} \langle S^z \rangle &= \alpha e^{-t/T'_e} + \beta e^{-t/T'_n} \\ T'_e &= 0,34 \text{ s} \quad T'_n = 1,03 \text{ s} \\ \frac{\alpha}{\beta} &= 1,3 \end{aligned}$$

Le rapport α/β des importances relatives des deux constantes de temps est très voisin de celui prévu par la théorie $\alpha/\beta = 0,286/0,214 = 1,35$, quand on envisage une relaxation à partir de conditions initiales $\langle S^z \rangle_0 = \pm 1/2$. On trouve, en outre, en réalisant des conditions initiales différentes que conformément à la théorie T'_e et T'_n sont indépendants des conditions initiales tandis que α/β en dépend. (Notons que « l'effet queusot » ne change pas α et β mais affecte les constantes de temps.)

Les différences observées entre les figures 11 et 12 peuvent s'interpréter dans le cadre du calcul théorique de la relaxation, de la manière suivante :

— pour la *figure 11* $1 \lesssim \frac{T'_n}{T'_e} \lesssim 2$; ceci signifie que pour les enduits hydrogénés, la contribution à la relaxation d'une interaction de τ_e relativement *long* est prédominante;

— pour la *figure 12* $T'_n/T'_e > 2$; ceci entraîne que pour les *enduits deutérés* une contribution à la relaxation d'une interaction de τ_e *court* (τ_e)₂, existe;

— comme on observe un allongement significatif des temps de relaxation en passant du premier type d'enduit au second, on conclut qu'à la relaxation dipôle-dipôle \vec{S} , \vec{K} prédominante sur les enduits *hydrogénés* est associé essentiellement un temps de corrélation long (τ_e)₁, tandis qu'à la seconde interaction, indépendante des spins \vec{K} , est associé essentiellement un temps de corrélation court (τ_e)₂.

Nous pouvons fixer une limite inférieure de (τ_e)₁; lorsqu'on se réfère aux résultats théoriques IV, B, 4, la condition (IV, B, 5) implique :

$$\frac{(2I + 1)^2}{1 + [\Delta W_{87}(\tau_e)_1]^2} < 1$$

et avec $I = \frac{3}{2}$, $\Delta W_{87} = 2\pi \times 6,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$

$$(\tau_e)_1 > 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ s.}$$

Cas de l'isotope ⁸⁵Rb.

En ce qui concerne ⁸⁵Rb, les mesures indiquent l'existence de *deux constantes de temps* pour les enduits *hydrogénés* aussi bien que pour les enduits *deutérés*. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau [4]. Puisque sur un enduit hydrogéné, l'interaction dipôle-dipôle de temps de corrélation (τ_e)₁ contribue beaucoup à la valeur des temps de relaxation, l'existence de deux constantes de temps distinctes pour ⁸⁵Rb permet de déduire une limite supérieure de (τ_e)₁ : les résultats théoriques impliquent en effet que la quantité $\frac{(2I' + 1)^2}{1 + [\Delta W_{85}(\tau_e)_1]^2}$ n'est pas très petite devant l'unité. Si nous faisons l'hypothèse qu'elle est plus grande que 0,1 (un examen détaillé des formules théoriques ne permet d'expliquer qu'ainsi ce qu'on observe), on obtient (avec $I' = \frac{5}{2}$, $\Delta W_{85} = 2\pi \times 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$).

$$(\tau_e)_1 < 10^{-9} \text{ s.}$$

Les conclusions qualitatives auxquelles nous parvenons ici ne sont pas affectées par « l'effet queusot » qui joue très peu sur les enduits hydrogénés. En résumé, la forme des courbes de relaxation de $\langle S^2 \rangle$ nous permet d'encadrer (τ_e)₁ entre deux limites :

$$(IV,B,6) \quad 10^{-9} \text{ s} > (\tau_e)_1 > 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

d) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DES PAROIS.

Nous avons fait varier la température θ_1 des parois tout en gardant θ_2 fixe; nous avons ainsi étudié l'influence de θ_1 sur les valeurs des constantes de temps d'évolution

de $\langle S^z \rangle$. Nous décrivons en détail les résultats relatifs à ^{87}Rb dans une cellule enduite de polythène *hydrogéné* parce qu'ils s'expriment à l'aide d'une seule constante de temps T_1 .

Sur la *figure 26* $1/T_1$ est porté en coordonnées semi-logarithmiques en fonction de $1/\theta_1$ (θ_1 étant exprimé en degrés Kelvin). Les courbes *a* et *b* sont relatives à deux cellules recouvertes d'un enduit de même type; on voit qu'elles diffèrent peu. T_1 s'allonge quand θ_1 augmente (l'effet est de 50 % entre 21° C et 60° C); vers 60°, $1/T_1$ présente un minimum puis augmente rapidement (à 80° on retrouve la même valeur qu'à 21°). Ces variations se reproduisent de façon réversible quand on refroidit la cellule ou quand on la chauffe de nouveau à une température ne dépassant pas 80°.

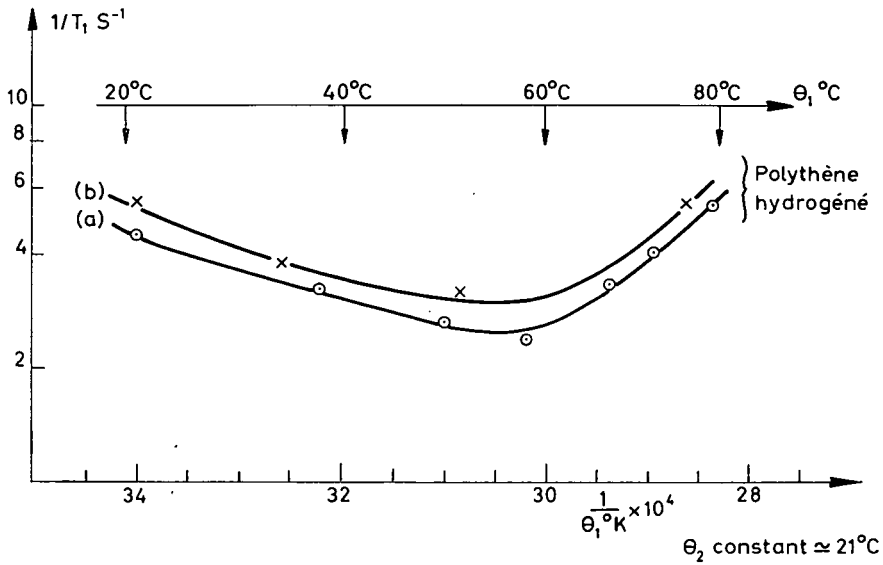


Fig. 26.
Influence de la température des parois

La partie décroissante de ces courbes est assimilable à une droite. Comme $1/T_1$ est proportionnel au temps d'adsorption τ_s , cette variation est conforme à celle que l'on peut attendre de la formule (I,D,1) :

$$\tau_s = \tau_0 e^{E_a/k\theta_1}$$

La pente de cette droite conduit à attribuer à l'énergie d'adsorption une valeur de l'ordre de 0,12 eV (2 600 cal par mole).

En fait, l'interprétation précédente est assez grossière et conduit à une limite supérieure de E_a ; car T_1 dépend *aussi* des temps de corrélation; or, nous avons vu que le temps de corrélation $(\tau_c)_1$ de l'interaction dipôle-dipôle est voisin du temps de séjour τ'_s d'un atome en un *site* donné. La variation de τ'_s avec θ_1 est de la forme (cf. § I, D) :

$$\tau'_s = \tau'_0 e^{\Delta E_a/k\theta_1}$$

Pour interpréter correctement la partie décroissante de la courbe 26, il est donc nécessaire de connaître la contribution à la valeur de T_1 des diverses interactions en présence.

L'existence d'un minimum dans la variation de $1/T_1$ est inattendue. Elle résulte de la compétition de deux phénomènes antagonistes dont nous venons de décrire le premier (diminution de l'importance de la relaxation liée à la diminution des temps de séjour). Nous ne connaissons pas exactement l'origine du second mais nous sommes tentés d'établir un lien avec certaines observations faites aux valeurs élevées de θ_1 . Aux environs de 80°C , on remarque que la lumière absorbée L_A diminue très rapidement quand θ_1 augmente; même en augmentant un peu θ_2 on ne parvient pas à *maintenir une tension de vapeur* de Rb constante et de valeur suffisante à l'intérieur de la cellule. (Pour cette raison, nous n'avons pas pu effectuer de mesures pour $\theta_1 > 82^\circ\text{C}$.) A température élevée, le Rb disparaît dans l'enduit à une vitesse qui est comparable à la vitesse de remplissage de la cellule à partir du queusot. Il est probable que ce phénomène, qui se manifeste violemment vers 80° , existe, en moins intense, aux températures plus basses. L'une de ses manifestations est, du reste, que la tension de vapeur dans la cellule est légèrement inférieure à la tension de vapeur saturante; nous avons noté et mesuré expérimentalement ce phénomène entre 20 et 35° comme nous le décrivons plus loin.

Le raccourcissement de T_1 entre 50 et 80°C est peut-être lié à une pénétration de Rb à l'intérieur de l'enduit, accompagnée d'une absorption chimique par la paraffine ou le verre sous-jacent. Des phénomènes de ce type ont été souvent décrits [40] : l'atome adsorbé exerce sur l'adsorbant une force suffisante pour altérer sa structure, élargir les pores et les interstices entre les molécules, accroissant ainsi la surface disponible pour l'adsorption. Comme le travail effectué par les atomes doit provenir de l'énergie d'agitation thermique, le processus de diffusion de l'atome à travers l'enduit s'accompagne d'une *énergie d'activation*. On doit s'attendre à ce que cette énergie soit nettement plus grande que E_a . Ceci pourrait expliquer que la remontée des courbes 26 au-dessus de 60° soit sensiblement linéaire ($\text{Log } 1/T_1$ fonction linéaire de $1/k\theta_1$) et plus rapide que leur descente — pour $\theta_1 < 60^\circ$.

Cette interprétation est difficile à contrôler. Par ailleurs, elle ne semble pas confirmée par le comportement des enduits de polythène deutéré. Pour ce dernier type d'enduit, l'allure générale des phénomènes reste bien la même; la partie descendante en particulier présente une pente voisine de celle observée sur les enduits hydrogénés; mais le minimum est à une valeur de θ_1 nettement plus basse, la remontée au-delà du minimum est nettement plus lente. De plus, nous avons pu faire des mesures jusqu'à une température atteignant 87°C sans noter de variation anormale de la tension de vapeur. Les résultats sont d'ailleurs plus délicats à présenter puisque l'on se trouve en présence de deux constantes de temps (en-dessous de 40°C) dont les valeurs se rapprochent quand θ_1 augmente.

Il est intéressant de rapprocher les résultats précédents de ceux de Brewer [23] relatifs aux variations, en fonction de θ_1 , du déplacement δ de la transition hyperfine ΔW_{87} sous l'effet des collisions de ^{87}Rb sur des parois paraffinées. La courbe donnant en coordonnées semi-logarithmiques les variations de δ en fonction de $1/\theta_1$ (degrés Kelvin) a exactement la même allure que la *figure 26*. δ étant proportionnel au *temps d'adsorption* τ_s , les résultats de Brewer et les nôtres représentent deux aspects différents du même phénomène. La partie linéaire décroissante de la courbe conduit Brewer à une évaluation de E_a de $0,1\text{ eV}$, en accord avec celle que nous obtenons; le minimum de δ s'observe à une température de 72° . Brewer suggère qu'il est lié à un changement de la structure

de l'enduit; passage d'une phase polycristalline à une phase amorphe s'accompagnant d'une modification de E_a . Cela nous semble peu probable étant donné les températures très différentes auxquelles ce minimum est observé sur les divers enduits dans nos expériences et dans celles de Brewer. Notons que des phénomènes analogues existent dans la même gamme de température pour les enduits siliconés.

REMARQUE. — Nous avons signalé dans ce paragraphe une différence de comportement des enduits hydrogénés et deutérés. Il est important de noter qu'elle n'apparaît qu'à fortes températures. Toutes les autres mesures de temps de relaxation que nous reportons dans ce travail ont été effectuées *au-dessous* de 40° C c'est-à-dire dans une zone de températures pour laquelle l'étude ci-dessus permet d'escompter que les différences de propriétés chimiques des deux enduits se manifestent peu sur les propriétés de la relaxation.

3° Étude de l'évolution de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$:

La théorie (§ II, C, 1, a) indique que la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ sur la paroi est exponentielle, de constante de temps T_H . De même, *lorsque* $\langle S^z \rangle$ *est nul*, la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, sous l'effet des collisions d'échange entre atomes identiques, est exponentielle de constante de temps T_{eH} (voir F. Grossetête [47]).

En résumé, l'évolution de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ doit se faire exponentiellement avec la constante de temps T_{1H} :

$$(IV,B,7) \quad \frac{1}{T_{1H}} = \frac{1}{T_H} + \frac{1}{T_{eH}}$$

Effectivement, *l'expérience confirme cette relation* : nous n'avons jamais pu déceler de déviations par rapport à une exponentielle unique sur la courbe de relaxation dans le noir.

La vérification détaillée de (IV,B,7) s'effectue de la manière suivante : θ_1 étant donné (T_H fixe), on fait varier θ_2 . La courbe (a) figure 27 montre que $\frac{1}{T_{1H}}$ est une fonction linéaire du nombre d'atomes N dans la cellule. (La figure est relative à un enduit hydrogéné.) Ceci est en accord avec (IV,B,7) puisque $\frac{1}{T_{eH}}$ est proportionnel à N . L'ordonnée à l'origine donne $\frac{1}{T_H}$ caractéristique de la relaxation paroi. On voit immédiatement que même pour un enduit hydrogéné, à la température de la pièce, la relaxation due aux collisions d'échange est dominante. Nous avons vu, au contraire, que $\langle S^z \rangle$ n'est pas affecté par l'échange entre atomes identiques.

Cette différence de comportement des observables $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ et $\langle S^z \rangle$ est illustrée sur la figure 27, où, à côté de la courbe (a) relative à $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ figure la courbe (b) relative à $\langle S^z \rangle$ pour la même cellule. (La courbe (b) représente la variation de $1/T_1$ en fonction de la température $\theta_1 = \theta_2$.)

La méthode de mesure que nous avons décrite plus haut, où θ_1 est différent de θ_2 , est longue et délicate. Aussi, avant de présenter les résultats relatifs à T_{eH} et à T_H , nous

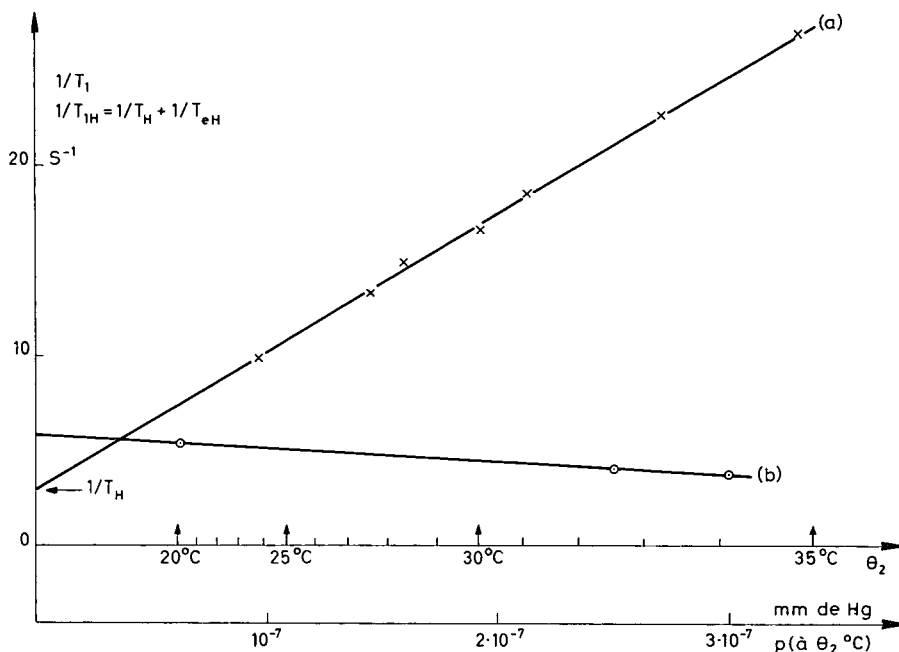


Fig. 27. — ^{87}Rb - enduit de polythène hydrogéné
 × Variation de T_{1H} en fonction de la température θ_2
 ○ Variation de T_1 en fonction de la température $\theta_1 = \theta_2$

décrivons une expérience qui montre que T_H varie très peu avec la température, si bien que les mesures peuvent être conduites dans des conditions où $\theta_1 = \theta_2$.

Variation de T_H (relatif à la paroi) en fonction de θ_1 .

θ_2 (et T_{eH}) étant fixe, nous n'avons observé aucune variation de T_{1H} (donc de T_H). Cette étude s'est révélée fort délicate, car il est très difficile de faire varier θ_1 sans faire varier légèrement en même temps θ_2 et cela, d'autant plus que la différence $\theta_2 - \theta_1$ est plus grande. C'est la raison pour laquelle nous avons limité nos mesures à un domaine restreint de températures θ_1 . Une variation même très faible de θ_2 a une grande influence sur T_{1H} par l'intermédiaire de T_{eH} . En outre, pour avoir une précision convenable, il faut opérer avec une tension de vapeur suffisante, donc à une température θ_2 où la relaxation est déjà dominée par l'échange $T_{eH} < T_H$. C'est la raison pour laquelle, il nous est difficile d'affirmer qu'il n'existe pas une faible variation de T_H avec θ_1 qui serait masquée par les effets précédents.

Comme nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation, nous avons décidé de faire les mesures rapportées ci-après, dans les conditions plus simples où $\theta_1 = \theta_2$.

a) RÉSULTATS RELATIFS A T_{eH} .

L'exploitation de ces résultats implique que soit connu le nombre N d'atomes de Rb à l'intérieur de la cellule. Ce problème a souvent attiré l'attention [50].

α) Tension de vapeur dans les cellules.

Nous avons comparé l'absorption optique de nos cellules à celle d'une cellule identique fortement contaminée à dessein : un miroir de Rb était visible sur l'enduit à l'emplacement où l'on repère la température θ_1 . Nous admettons que dans cette cellule contaminée, la tension de vapeur est la tension de vapeur saturante à θ_1 .

Sur la *figure 28* les courbes *a* et *b* représentent en fonction de $\theta_1 = \theta_2$, la fraction de lumière D_1 absorbée par la vapeur $L_A/i(D)_1$ pour la cellule contaminée (*a*) et pour la cellule étudiée (*b*). La lumière D_1 n'était pas polarisée circulairement afin de ne pas provoquer de pompage dans les cellules.

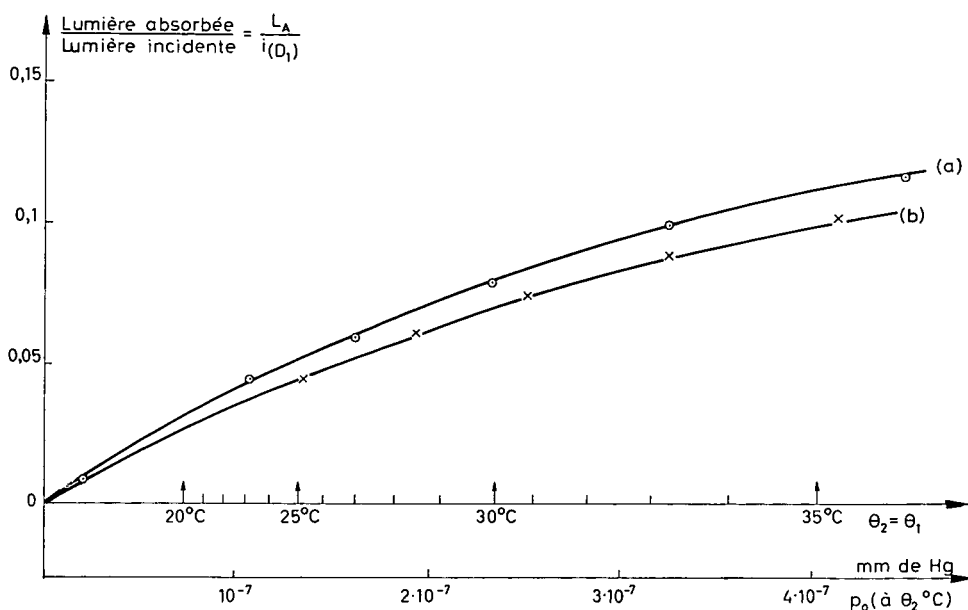


Fig. 28.
 ○ cellule contaminée à dessein } enduit de polythène
 × cellule non contaminée

On constate qu'à une température donnée, la cellule contaminée absorbe davantage que l'autre. Ainsi, dans les cellules non contaminées, la tension de vapeur de Rb, $p(\theta_2)$, est inférieure dans un rapport η à la tension de vapeur saturante, $p_0(\theta_2)$. On évalue η en déterminant le rapport de l'affinité qui ramène la courbe (a) sur la courbe (b). Le coefficient varie peu d'une cellule à l'autre. La moyenne de plusieurs déterminations de ce type nous a conduit à adopter $\eta = 1,2 \pm 0,1$. Nous avons déjà fait allusion à l'origine de ce phénomène; les atomes de Rb disparaissent dans l'enduit à une vitesse 5 fois plus lente que la vitesse de remplissage de la cellule par le capillaire C_1 . A l'aide de la formule de Knudsen, on en déduit que la constante de temps de disparition des atomes de Rb dans l'enduit est de l'ordre de 50 s; elle est par suite longue par rapport à celle qui est associée à l'« effet queusot ».

Dans tout ce qui suit, N désigne le nombre d'atomes dans la cellule calculé à partir de la relation

$$p(\theta_2) = \frac{1}{\eta} p_0(\theta_2)$$

Il règne une grande incertitude sur la valeur *absolue* de p_0 . Nous avons choisi de prendre les valeurs calculées à partir de l'expression suivante (70) liant p_0 à la température absolue T

$$(IV,B,8) \quad \log_{10} p_0 = -\frac{4560}{T} + 12,00 - 1,45 \log_{10} T$$

β) Pour des cellules très diverses, contenant le même isotope ^{87}Rb , nous avons obtenu pour la courbe $\frac{1}{T_{\text{eH}}}$ en fonction de N des droites parallèles à la *figure 27*.

γ) Les droites correspondantes, relatives à l'isotope ^{87}Rb sont parallèles aux précédentes : T_{eH} est donc le même pour les deux isotopes. C'est bien ce qu'indique la théorie de l'échange : T_{eH} doit être indépendant de I et les sections efficaces $^{85}\text{Rb}-^{85}\text{Rb}$ et $^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}$ sont égales.

δ) Nous avons fait les mêmes mesures pour un isotope donné dans le Rb *naturel*, où, en plus des collisions entre atomes *identiques*, les collisions d'échange $^{85}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}$ sont présentes.

Il est possible de réaliser des conditions expérimentales dans lesquelles les grandeurs macroscopiques $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ relatives aux deux isotopes ne sont pas couplées. La théorie de la relaxation d'échange indique en effet que si $\langle S^z \rangle_A$ et $\langle S^z \rangle_B$ sont constamment nuls et si, initialement $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_B$ est nul, les collisions d'échange AB ne modifient pas $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_B$ quel que soit $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_A$.

Elle prévoit aussi que la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_A$ est encore exponentielle, et que la constante de temps ne dépend pas du spin nucléaire de B.

L'expérience confirme ces derniers faits :

Le pompage hyperfin de l'un des isotopes A du mélange se fait en utilisant la lumière (non polarisée) émise par une source A filtrée par la vapeur de B. On vérifie sur un isotope pur B que ce type d'excitation lumineuse ne peut créer de différences de population hyperfine de B ($\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_B = 0$). On trouve dans ces conditions que $\frac{1}{T_{\text{eH}}}$ pour l'isotope A est représenté, en fonction du nombre *total* N d'atomes de Rb (A et B), par une droite parallèle aux précédentes. On montre qu'il en résulte que la section efficace d'échange $^{87}\text{Rb}-^{85}\text{Rb}$ est égale à celles des collisions $^{85}\text{Rb}-^{85}\text{Rb}$ et $^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}$.

La valeur absolue de ces sections d'échanges souffre de l'incertitude habituelle sur la valeur de N. Prenant les valeurs qui résultent de la formule (IV,B,8), on trouve, en définissant la section d'échange Q par

$$\frac{1}{T_{\text{eH}}} = N\bar{v}Q$$

(\bar{v} : vitesse quadratique moyenne), $Q = 8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Cette valeur est tout à fait *comparable* à celle obtenue par Carver [32] à partir des mesures de largeurs de raies sur la transition hyperfine de ^{87}Rb .

Si, par contre, on assimile chaque atome à une sphère de rayon $\sigma/2$, un calcul classique plus rigoureux du nombre de collisions par seconde [61] conduit à une autre définition de la section efficace

$$\frac{1}{T_{eH}} = 4N\pi\sigma^2 \frac{RT}{\pi M}$$

donnant la valeur $\pi\sigma^2 = 6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

REMARQUE. — Les courbes de la *figure 28* représentent $L_A/i(D_1)$ ne sont pas assimilables à des droites. Leur courbure est due à ce que « l'épaisseur optique » K_0L de la cellule est assez forte même à des températures ne dépassant pas 35° (K_0 coefficient d'absorption au centre de la raie optique et L épaisseur moyenne de la cellule), pour chaque composante hyperfine, à 35° , $K_0L \simeq 0,5$. On ne peut pas assimiler e^{-K_0L} à $1 - K_0L$.

Lors des séquences décrites au paragraphe III, C, le coefficient d'absorption varie entre K_0 et K'_0 . Pour que l'interprétation des signaux détectés sur L_A ait un sens, il faut que dans le domaine étudié, L_A demeure une fonction linéaire de N . La *figure 28* montre que jusqu'à 35° C , les courbes *a* et *b* peuvent être confondues avec leur tangente, moyennant une bonne approximation dans un domaine où la variation absolue de $L_A/i(D_1)$ ne dépasse pas 3 %.

L'amplitude des transitoires de pompage optique que nous observons correspond à une variation de l'intensité totale transmise qui n'excède jamais quelques pour cent. Nous restons donc dans la zone de linéarité.

b) RÉSULTATS RELATIFS A T_H .

Le calcul développé au chapitre II permet d'arriver à la conclusion qu'en présence de deux *interactions*, T_H est donné par l'expression suivante :

$$\frac{1}{T_H} = C_1 j_1(\Delta W) + C_2 j_2(\Delta W)$$

Rappelons que C_1 et C_2 représentent les inverses des temps de relaxation d'un spin S non couplé à un spin I soumis à l'effet de l'une ou l'autre de ces 2 interactions, $j_1(\Delta W)$ et $j_2(\Delta W)$ les transformées de Fourier des fonctions de corrélation des deux interactions pour la fréquence $\Delta W/2\pi$. $(\Delta W_{85})^2$ est 5 fois plus petit que $(\Delta W_{87})^2$, on a par suite quel que soit τ_c :

$$1 \leq \frac{j(\Delta W_{85})}{j(\Delta W_{87})} \leq 5.$$

On doit donc s'attendre à observer pour ^{85}Rb une valeur de T_H plus courte que pour ^{87}Rb dans un rapport compris entre 1 et 5. Si la valeur de T_H est essentiellement déterminée par une interaction de τ_c court ($\Delta W \tau_c \ll 1$ pour les 2 isotopes), le rapport doit être voisin de 1. Dans le cas contraire, ($\Delta W \tau_c \gg 1$ pour les 2 isotopes), le rapport doit être de l'ordre de 5.

L'étude expérimentale relative à ^{87}Rb pur ou à ^{85}Rb pur pour un type d'enduit donné (hydrogéné ou deutéré) indique que :

$$1 \leq \frac{T_H(^{87}\text{Rb})}{T_H(^{85}\text{Rb})} \leq 1,5$$

La relaxation *hyperfine* sur les deux types d'enduit est donc *dominée* par une interaction de τ_c *court*. Nous verrons que ce résultat n'est pas du tout contradictoire avec nos conclusions antérieures (§ IV, B, 2, c) : il signifie que le temps de corrélation (τ_c) est trop long pour que l'interaction dipôle-dipôle induise des transitions aux fréquences ΔW .

Pour pouvoir apporter des conclusions quantitatives concernant $(\tau_c)_1$, $(\tau_c)_2$ et C_1/C_2 , il est nécessaire de préciser aussi bien que possible la différence entre la valeur du rapport $T_H(^{87}\text{Rb})/T_H(^{85}\text{Rb})$ et l'unité. La dispersion des résultats tient surtout à la difficulté de reproduire des enduits identiques. C'est pour remédier à cette difficulté que nous avons fait des mesures sur des cellules contenant du *Rb naturel*. Nous avons dit plus haut que les grandeurs macroscopiques $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ relatives aux deux isotopes ne sont *pas* couplées du fait des collisions d'échange. Nous pouvons donc évaluer à l'aide de deux mesures *distinctes*, faites sur la *même* cellule à *Rb naturel*, $T_H(^{87}\text{Rb})$ et $T_H(^{85}\text{Rb})$. (La même méthode ne s'applique pas à $\langle S^z \rangle$ parce que les polarisations électroniques des deux isotopes sont couplées sous l'effet des collisions d'échange). Les valeurs expérimentales obtenues dans ces conditions sont portées dans le tableau (4). La *figure 29*

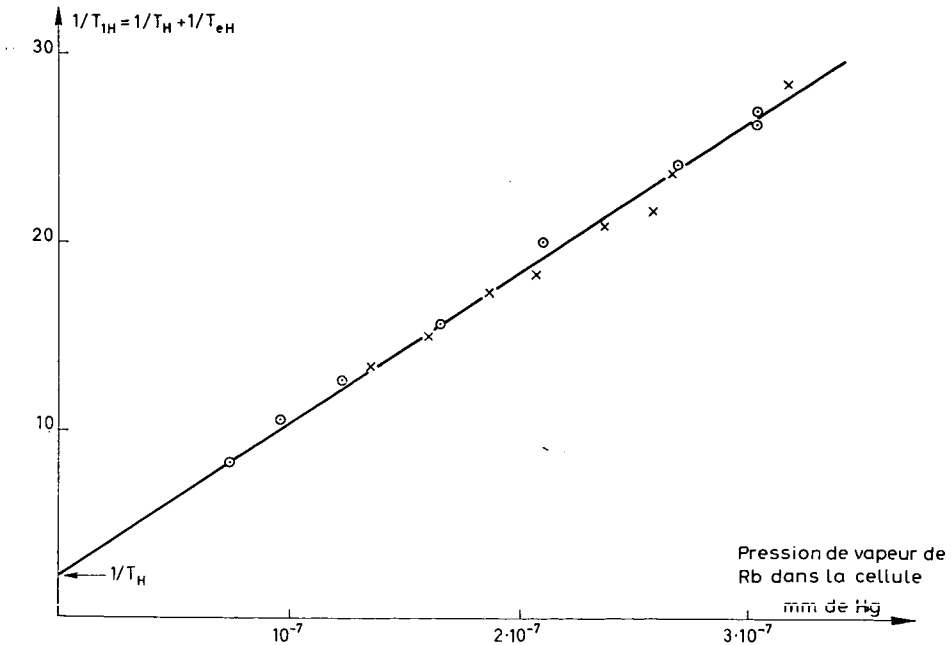


Fig. 29. — Rb naturel - enduit de polythène deutéré
 ○ mesures relatives à ^{85}Rb × mesures relatives à ^{87}Rb

représente un exemple de déterminations faites dans ces conditions sur un enduit *deuté*ré; on voit que pour cet enduit

$$\frac{T_H(^{87}\text{Rb})}{T_H(^{85}\text{Rb})} \simeq 1.$$

Ceci apporte un résultat nouveau, en ce qui concerne la valeur du temps de corrélation court $(\tau_c)_2$ (que nous associons à l'interaction indépendante des spins \vec{K}) : pour les deux isotopes, la condition $\Delta W (\tau_c)_2 \ll 1$ doit être réalisée ou encore :

$$(IV,B,9) \quad j_2 (\Delta W_{87}) \simeq j_2 (\Delta W_{85}) \simeq 1.$$

On trouve que lorsqu'on passe d'un enduit hydrogéné à un enduit deutéré, l'allongement de T_H est faible : seulement de l'ordre de 1,5 (1,3 pour ^{87}Rb , 1,6 pour ^{85}Rb). Ce résultat n'est cependant pas en contradiction avec l'observation d'un allongement beaucoup plus important pour les constantes de temps de relaxation de $\langle S^z \rangle$: nous sommes déjà arrivé à la conclusion que l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} avait un temps de corrélation $(\tau_c)_1$ long, ce qui lui permet de participer à la relaxation de $\langle S^z \rangle$ mais pas de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$; tandis que la deuxième interaction a un temps de corrélation $(\tau_c)_2$ court qui lui fait participer à la relaxation de $\langle S^z \rangle$ et de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$. Sur un enduit hydrogéné, elle a moins d'influence sur $\langle S^z \rangle$ que l'interaction dipôle-dipôle à cause de son faible poids.

Le résultat que nous obtenons implique que pour les deux isotopes et les deux types d'enduit :

$$(IV,B,10) \quad C_1 j_1 (\Delta W) < C_2 j_2 (\Delta W)$$

Si l'on tient compte de (IV,B,9) et de la limite inférieure de $(\tau_c)_1$ obtenue au paragraphe IV, B, 2, c (qui entraîne $j_1 (\Delta W_{87}) < 1$ et $j_1 (\Delta W_{85}) < 1$), on voit que le résultat précédent n'est pas incompatible avec l'inégalité $C_1 > C_2$ signifiant que l'interaction dipôle-dipôle a le poids le plus grand.

4^e Interprétation des résultats :

Dans la colonne (1) du tableau (4), figurent les valeurs mesurées des constantes de temps T'_e, T'_n, T'_H pour les 2 isotopes ^{87}Rb et ^{85}Rb et pour les enduits deutéré et hydrogéné. Ces mesures sont faites dans des cellules de 6 cm de diamètre à 23° C; nous les corrigeons de « l'effet queusot » ($\bar{l} = 3,5$ s) en utilisant les formules (IV,B,2); les valeurs corrigées figurent dans la colonne (2). Ce sont elles que nous cherchons maintenant à interpréter dans le cadre de la théorie développée au chapitre II.

Les mesures portent sur des cellules différentes et le problème n'a de sens que si la reproductibilité des enduits est suffisamment bonne. Nous pouvons faire des vérifications du genre suivant : pour chaque type d'enduit les mesures se font au moins sur 3 cellules distinctes. Les cellules 1, 2 et 3 contiennent respectivement ^{87}Rb pur, ^{85}Rb pur et le mélange naturel (25 % ^{87}Rb , 75 % ^{85}Rb). $T_H (^{87}\text{Rb})$ peut être mesuré sur les cellules 1 et 3, $T_H (^{85}\text{Rb})$ sur les cellules 2 et 3; les deux déterminations d'un même paramètre figurent dans le tableau (4). Nous ne pouvons pas espérer que leur accord soit meilleur qu'à 15 % près. Si les cellules 1 et 3 d'une part, 2 et 3 d'autre part, donnent des résultats compatibles, nous pouvons conclure que les qualités des 3 enduits diffèrent peu et que, par suite, il y a un sens à comparer les mesures faites sur les diverses cellules.

Cependant T_H est peu sensible à l'effet queusot et nous ne pouvons pas évaluer la dispersion de cet effet d'une cellule à l'autre. Ceci n'est sérieux que pour les valeurs de T_n relatives aux enduits deutérés.

Nous pensons que la dispersion est faible en pratique, car nous avons observé un bon accord entre les constantes de temps T_n mesurées sur des cellules recouvertes du même enduit et contenant le même isotope.

La difficulté la plus délicate à surmonter vient de ce qu'il est impossible de s'assurer de l'identité des structures chimiques des enduits de polythène hydrogéné et deutéré. Or la structure d'un enduit influe sur les valeurs de τ_s et τ'_s et par conséquent sur les paramètres C et τ_e qui caractérisent une interaction. Nous avons mentionné au para-

TABLEAU 4 ⁽¹⁾ ⁽²⁾

<i>Enduits deutérés.</i>			
	(1)	(2)	(3)
	Valeurs mesurées	Valeurs corrigées	Valeurs théoriques
⁸⁷ Rb		($\bar{t} = 3,5s.$)	
$1/T_n$	0,92	0,63	0,6
$1/T_e$	2,9	2,6	2,55
$1/T_H$ cellule 1	2,6	2,3	2,2
cellule 3	2,3	2	
⁸⁵ Rb			
$1/T_n$	0,57	0,28	0,27
$1/T_e$	2,5	2,2	2,35
$1/T_H$ cellule 2	2,5	2,2	2,2
cellule 3	2,3	2	
<i>Enduits hydrogénés.</i>			
⁸⁷ Rb			
$1/T_n$ } $1/T_e$ }	5,5	5,2	4,1
			6,5
$1/T_H$ cellule 1	3,2	2,9	2,6
cellule 3	2,9	2,6	
⁸⁵ Rb			
$1/T_n$	1,9	1,6	1,8
$1/T_e$	6	5,7	5,1
$1/T_H$ cellule 2	4	3,7	3,4
cellule 3	3,7	3,4	

(1) L'unité est 1 seconde ⁻¹.

(2) Les valeurs théoriques sont calculées pour les enduits deutérés à l'aide de 2 paramètres phénoménologiques $C_1^D = 5,5 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_D = 0,4$; pour les enduits hydrogénés à l'aide de 3, $C_1^H/12,8 = 4,8 \text{ s}^{-1} \simeq C_1^D$; $\alpha_H = 0,5 \simeq \alpha_D$; $j = J/5 = 1/310$.

graphe I, A que nous avons fabriqué des enduits hydrogénés avec des paraffines de provenance diverse et de longueur de chaîne très différente; nous avons noté que les résultats variaient peu à 23° C. Aussi, bien que les polythènes $(CH_2)_n$ et $(CD_2)_n$ dont nous disposons n'aient pas la même origine et qu'ils résultent probablement de procédés de synthèse chimique différents, nous pensons que la comparaison des propriétés de la relaxation sur les deux types d'enduit a bien un sens. Néanmoins, nous jugeons préférable de conduire la discussion sans faire, au départ, l'hypothèse d'une identité *chimique* complète entre eux. Nous verrons que l'interprétation de l'ensemble des résultats à laquelle nous parvenons est compatible avec des valeurs de τ_s et τ'_s qui sont les mêmes pour un enduit hydrogéné et deutéré.

Au fur et à mesure que nous avons présenté les résultats expérimentaux, nous en avons donné l'interprétation dans le cadre de la théorie. Comme nous l'avons vu au chapitre I, plusieurs temps de corrélation peuvent être associés en règle générale à une interaction donnée. Pour simplifier l'écriture et alléger les notations, nous parlerons désormais d'une « interaction » pour l'ensemble des phénomènes qui produisent un champ magnétique aléatoire sur la paroi et qui ont des temps de corrélation de valeur très voisine. Avec cette convention, nous considérons comme acquis les résultats suivants :

1° On se trouve, dans tous les cas, en présence de deux « interactions » au moins (cf. § IV, B, 2, c).

2° L'interaction 1 a un τ_c relativement long $(\tau_c)_1$ que nous avons pu encadrer de la manière suivante (IV,B,6) :

$$10^{-9} \text{ s} > (\tau_c)_1 > 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ s}.$$

Si nous posons :

$$(IV,B11,a) \quad j_1 (\Delta W_{87}) = j$$

$$(IV,B,11,b) \quad j_1 (\Delta W_{85}) = J$$

il résulte des limites rappelées ci-dessus :

$$(IV,B,12) \quad \frac{J}{j} \simeq 5$$

3° L'interaction 2 a un τ_c très court : $(\tau_c)_2$ satisfait la condition de « rétrécissement extrême » (équation IV,B,9).

$$j_2 (\Delta W_{87}) \simeq j_2 (\Delta W_{85}) \simeq 1$$

4° Une partie au moins de l'interaction 1 est l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} (cf. § IV, B, 2, c).

5° Une partie au moins de l'interaction 2 ne dépend pas des spins \vec{K} (cf. § IV, B, 2, c).

6° Les poids C_1 et C_2 des deux interactions satisfont dans tous les cas (cf. équation IV, B, 10)

$$C_1 j < C_2 \quad C_1 J < C_2$$

Les propriétés 1, 2, 4, 5 découlent de la forme des courbes de relaxation de $\langle S^z \rangle$ pour les deux isotopes et les deux enduits et 3,6 de la comparaison des temps de relaxation hyperfins pour les deux isotopes et les deux enduits. Le calcul théorique fournit l'expression

des constantes de temps (T_n , T_e , T_H) d'évolution sous l'effet de la relaxation produite par deux interactions faibles, non corrélées et de type magnétique. En tenant compte de (IV,B.11) et (IV,B.9), les expressions (II,C.7) prévues par la théorie s'écrivent :

$$(IV,B.13) \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } ^{87}\text{Rb} \\ \frac{1}{T_n} = \frac{1}{16} C_1 + \frac{1}{16} C_1 j + \frac{1}{8} C_2 \\ \frac{1}{T_e} = \frac{1}{16} C_1 + \frac{15}{16} C_1 j + C_2 \\ \frac{1}{T_H} = C_1 j + C_2 \\ \text{Pour } ^{85}\text{Rb} \\ \frac{1}{T_n} = \frac{1}{36} C_1 + \frac{1}{36} C_1 J + \frac{1}{18} C_2 \\ \frac{1}{T_e} = \frac{1}{36} C_1 + \frac{35}{36} C_1 J + C_2 \\ \frac{1}{T_H} = C_1 J + C_2 \end{array} \right.$$

Nous allons d'abord montrer que les résultats expérimentaux relatifs aux enduits *deutérés* peuvent s'interpréter à l'aide de ces formules et nous permettent d'évaluer C_1^D et $\frac{C_2^D}{C_1^D} = \alpha_D$ rapport des poids des interactions 1 et 2 sur un tel enduit. Nous considérons ensuite les résultats relatifs aux enduits *hydrogénés*. Les mêmes déterminations sont possibles (C_1^H et $\frac{C_2^H}{C_1^H}$); ces valeurs comparées aux précédentes permettent de préciser la *nature* de chaque interaction. De plus, dans ce dernier cas, nous pouvons évaluer j et J , par suite $(\tau_c)_1$.

a) ENDUITS DEUTÉRÉS :

L'observation expérimentale $T_H(^{87}\text{Rb}) \simeq T_H(^{85}\text{Rb})$ sur ces enduits ne peut s'interpréter que moyennant l'hypothèse $\frac{C_2^D}{C_1^D} \gg J, j$. Nous écrivons alors les expressions (IV,B.13) en négligeant j et J devant $\frac{C_2^D}{C_1^D} = \alpha_D$. Nous obtenons :

$$(IV,B.14) \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } ^{87}\text{Rb} \\ \frac{1}{T_n} = C_1^D (0,125 \alpha_D + 0,062) \\ \frac{1}{T_e} = C_1^D (\alpha_D + 0,062) \\ \frac{1}{T_H} = C_1^D \alpha_D \\ \text{Pour } ^{85}\text{Rb} \\ \frac{1}{T_n} = C_1^D (0,056 \alpha_D + 0,028) \\ \frac{1}{T_e} = C_1^D (\alpha_D + 0,028) \\ \frac{1}{T_H} = C_1^D \alpha_D \end{array} \right.$$

Les valeurs expérimentales figurant dans le tableau (4) s'interprètent à l'aide de ces expressions théoriques en attribuant à C_1^D et α_D , les valeurs numériques suivantes :

$$(IV,B,15) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_1^D = 5,5 \text{ s}^{-1} \\ \alpha_D = 0,4 \end{array} \right.$$

Dans la colonne 3 du tableau (4), nous avons porté le résultat obtenu en substituant les valeurs (IV,B,15) dans les expressions (IV,B,14). L'accord ainsi obtenu avec l'expérience est tout à fait bon.

Remarquons que dans la mesure où $(\tau_c)_1$ est assez long pour que $\alpha_D \gg J, j$, les résultats ne dépendent pas de J et j et aucune information sur la valeur de $(\tau_c)_1$ ne peut être déduite des résultats sur les cellules deutérées.

b) ENDUITS HYDROGÉNÉS :

Lorsqu'on passe d'un enduit deutéré à un enduit hydrogéné, les probabilités de transition sous l'effet de l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} sont, en principe, multipliées par 16 (cf. § II, B, 1). En pratique, ce facteur est plus petit parce que la richesse isotopique de la paraffine dont nous disposons est 98,3 %.

Lors de l'adsorption, la probabilité pour qu'un atome de Rb interagisse avec un deuteron ou un proton est respectivement proportionnelle à 0,983 et 0,017. Dans le premier cas, toutes les probabilités de transition sont 16 fois plus faibles que dans le second. On en déduit que les probabilités de transition de l'interaction \vec{S}, \vec{K} sont seulement multipliées par 12,8 quand on passe de l'enduit deutéré à l'enduit hydrogéné.

Nous désignons par C_1^H et C_2^H les poids des interactions 1 et 2 sur ce dernier et nous posons :

$$12,8 \frac{C_2^H}{C_1^H} = \alpha_H.$$

L'évaluation de C_1^H et de α_H va nous permettre de préciser la nature des interactions 1 et 2 :

Si l'interaction 1 ne dépend que des spins \vec{K} $C_1^H = 12,8 C_1^D$

Si l'interaction 2 est indépendante des spins \vec{K} $C_2^H = C_2^D$

Si les deux conditions sont satisfaites $\alpha_H = \alpha_D$

En fonction de $\frac{C_1^H}{12,8} = \lambda$ et α_H les expressions IV,B,13 s'écrivent :

$$(IV,B,16) \quad \left. \begin{array}{l} (a) \quad \left. \begin{array}{l} \text{pour } ^{87}\text{Rb} \\ \frac{1}{T_n} = \lambda (0,125 \alpha_H + 0,8 + 0,8 j) \\ (b) \quad \frac{1}{T_e} = \lambda (\alpha_H + 0,8 + 12 j) \\ (c) \quad \frac{1}{T_H} = \lambda (\alpha_H + 12,8 j) \end{array} \right\} \\ (d) \quad \left. \begin{array}{l} \text{pour } ^{85}\text{Rb} \\ \frac{1}{T_n} = \lambda (0,056 \alpha_H + 0,355 + 0,355 J) \\ (e) \quad \frac{1}{T_e} = \lambda (\alpha_H + 0,355 + 12,5 J) \\ (f) \quad \frac{1}{T_H} = \lambda (\alpha_H + 12,8 J) \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

Tenant compte des valeurs T_H (^{87}Rb) et T_H (^{85}Rb) mesurées sur une même cellule (remplie de Rb naturel), les équations (IV,B,16,c) et (IV,B,16,f) permettent d'évaluer $\lambda (J - j)$, soit $\frac{4}{5} \lambda J$ (cf. IV,B,12), et $\lambda \alpha_H$. Pour trouver la valeur de λ on peut reporter ces résultats soit dans l'équation (IV,B,16,d) et utiliser la mesure de T_n (^{85}Rb), soit dans l'équation (IV,B,16,e) et utiliser la mesure de T_e (^{85}Rb). Le résultat n'est pas le même dans les deux cas; puisque les mesures de T_n et T_e sont entachées d'une incertitude expérimentale (d'au moins 15 %), il est justifié de choisir la valeur de λ qui cadre le mieux avec l'ensemble *des deux mesures*. Nous arrivons aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{(IV,B,17,a)} \quad & \lambda = \frac{C_1^H}{12,8} = 4,8 \text{ s}^{-1} \\ \text{(IV,B,17,b)} \quad & \alpha_H = 0,5 \\ \text{(IV,B,17,c)} \quad & J = \frac{1}{62} \\ \text{(IV,B,17,d)} \quad & j = \frac{1}{310} \end{aligned}$$

Les valeurs théoriques calculées en reportant ces nombres dans les expressions (IV,B,16) sont indiquées dans la colonne 3 du tableau (4).

On obtient pour T_e (^{87}Rb) et T_n (^{87}Rb) des *valeurs* suffisamment voisines pour expliquer que les deux constantes de temps ne puissent pas se distinguer expérimentalement, de plus elles encadrent bien la valeur mesurée; sur ce point, nous ne pouvons pas espérer obtenir un accord plus précis. On voit que pour les autres constantes de temps l'accord avec l'expérience se fait bien si l'on admet que chaque mesure est entachée d'une erreur de 15 %.

La comparaison de (IV,B,17) et (IV,B,15) suggère les commentaires suivants :

$\alpha) \frac{C_1^H}{12,8}$ diffère de C_1^D de 10 %, c'est-à-dire d'une quantité inférieure à la précision des mesures. Nos résultats sont donc compatibles avec l'existence d'une *interaction dipôle-dipôle* \vec{S}, \vec{K} (interaction 1) dont l'effet augmente dans le *rapport prévu* par la théorie lorsque l'on passe d'un type d'enduit à l'autre. Ceci signifie que les différences de structure chimique des enduits hydrogéné et deutéré ne se traduisent pas par des variations appréciables de τ_s et $(\tau_e)_1$.

$\beta) \alpha_H$ est supérieur à α_D d'environ 25 %. Ceci prouve que $C_2^H \simeq C_2^D$: les probabilités de transition sous l'effet de l'interaction 2 sont pratiquement les mêmes pour les deux types d'enduit. *L'interaction 2 dépend peu des spins \vec{K} .*

Si l'on tient à attribuer une signification à la différence $\alpha_H - \alpha_D$ (il est difficile de s'assurer qu'elle soit réelle), on peut supposer qu'une partie de l'interaction dipôle-dipôle a un temps de corrélation de l'ordre de 10^{-12} s. Il serait dû au mouvement de vibration de l'atome adsorbé comme nous l'avons suggéré au paragraphe I, D, 4 (cf. *fig. 2*).

En résumé, nous voyons que tous les résultats du tableau (4) peuvent s'interpréter en supposant que, outre l'interaction dipôle-dipôle \vec{S}, \vec{K} agit une seule autre interaction *faible de type magnétique* dont le temps de corrélation est court. Les résultats obtenus pour la relaxation en champ fort (que nous décrivons plus loin, § IV, C) montrent que

$(\tau_c)_2$ est au plus de l'ordre de quelques 10^{-12} secondes. Étant donné les caractères précédents, il paraît légitime de supposer que l'interaction 2 est celle de type $\vec{S} \cdot \vec{N}$ que nous avons décrite aux paragraphes I, C, 1 et I, D, 4. Nous rappelons que ce type d'interaction permet d'interpréter les résultats expérimentaux de la relaxation des atomes de Rb par collision en phase gazeuse sur des atomes de gaz étranger diamagnétique.

γ) Les valeurs de J et j sont assez petites pour justifier l'approximation faite au début de notre discussion : $\alpha_D \gg J, j$.

La valeur de $(\tau_c)_1$ qui leur correspond est :

$$(\tau_c)_1 \simeq 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ s.}$$

L'image physique que nous avons donnée du processus d'adsorption nous conduit à interpréter $(\tau_c)_1$ comme le temps de séjour τ'_s de l'atome adsorbé en un site donné, le temps d'adsorption est lui-même

$$\tau_s \gtrsim 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ s.}$$

τ_s est plusieurs centaines de fois plus long qu'un temps de rebondissement élastique et par suite, on peut considérer qu'à chaque collision sur la paroi, l'atome se thermalise. Signalons que du point de vue théorique, le problème du transfert d'énergie entre l'atome et la surface au cours d'une collision a été abordé pour ce cas précis par McCarroll (voir communication rapportée dans [23]).

δ) Nous arrivons à une évaluation numérique de C_1^H , C_1^P et $C_2^H \simeq C_2^D$

$$\begin{aligned} C_1^H &= 62 \text{ s}^{-1} \\ (IV,B,18) \quad C_1^P &= 5,5 \text{ s}^{-1} \\ C_2^H &\simeq C_2^D = 2,2 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Rappelons la signification physique de ces quantités : ce sont les inverses des temps de relaxation d'un spin \vec{S} isolé (atome sans spin nucléaire) sous l'effet de l'interaction 1 ou 2 agissant seule lors de collisions sur un enduit donné (cf. § II, B) :

$$(IV,B,19) \quad C_1^H = \frac{2}{3} (\gamma_s h_1^H)^2 \frac{\tau_s (\tau_c)_1}{\tau_s + \tau_v}$$

h_1^H désigne la valeur quadratique moyenne du champ aléatoire $\vec{H}_1(t)$ produit par les protons de l'enduit et vu par le spin \vec{S} lors de l'adsorption, et $h_2^H \simeq h_2^D$ la valeur quadratique moyenne du champ aléatoire $H_2(t)$ représentant l'effet produit sur le spin \vec{S} par l'interaction 2.

$$(IV,B,20) \quad C_2^H = \frac{2}{3} (\gamma_s h_2^H)^2 \frac{\tau_s (\tau_c)_2}{\tau_s + \tau_v}$$

A partir des équations (IV,B,18), (IV,B,19) et (IV,B,20) et si l'on prend $\tau_v = 10^{-4}$ s., $\tau_s = (\tau_c)_1 = 4 \cdot 10^{-10}$ s et $(\tau_c)_2 = 10^{-12}$ s, on obtient :

$$\begin{aligned} h_1^H &= 14 \text{ gauss} \\ h_2^H &= 51 \text{ gauss,} \end{aligned}$$

Comme nous l'avons vu, bien que h_2^H soit plus fort, il peut jouer un rôle moindre dans la relaxation parce que son temps de corrélation est beaucoup plus court (cf. § I, D, 4).

Puisque nous sommes arrivé à la conclusion que l'interaction 1 est essentiellement de type \vec{S}, \vec{K} , on peut chercher à évaluer à l'aide de (II, B, 4) les paramètres R_0 et R_2 (définis en II, A, 11). Si l'on suppose que la partie tensorielle de l'interaction \vec{S}, \vec{K} est prédominante, on trouve :

$$R_2 = 2,2 \text{ \AA}$$

Nous avons dit (§ II, B, 1) que ce paramètre ne se relie pas simplement à la distance moyenne d'adsorption. Notons cependant que cette valeur paraît très raisonnable (le rayon de l'ion Rb^+ est 1,5 Å et le rayon atomique de Rb 2,35 Å [73]).

Il peut être intéressant de comparer l'effet des champs magnétiques aléatoires $\vec{H}_1(t)$ et $\vec{H}_2(t)$ vus par l'atome lors de l'adsorption à l'effet que produiraient, *en phase gazeuse*, des champs ayant même valeur quadratique moyenne : dans ce cas, ils agissent seulement pendant le temps de collision cinétique $\tau_K \simeq 10^{-12}$ s et avec un temps de corrélation $(\tau_c)_2$ de l'ordre de 10^{-12} s $(\tau_c)_2 \simeq \tau_K$.

Les probabilités de désorientation par collision seraient *pour un spin \vec{S} isolé* :

$$(\gamma_S h_1)^2 (\tau_K)^2 = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$(\gamma_S h_2)^2 (\tau_K)^2 = 8 \cdot 10^{-7}$$

Si l'on prend pour section efficace cinétique $\sigma_{\text{cin}} = 5 \cdot 10^{-16}$ cm² on est conduit aux sections efficaces de désorientation suivantes :

$$\begin{aligned} \text{(IV,B,21)} \quad \sigma_1 &= 3 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \\ \sigma_2 &= 4 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Il est intéressant de rappeler ici certains résultats expérimentaux obtenus par R. J. McNeal [59] pour la relaxation de Rb en phase gazeuse : particulièrement ceux où l'on utilise comme gaz tampon le méthane et l'éthane. Les sections efficaces de désorientation mesurées sont :

$$\begin{aligned} \text{(IV,B,22)} \quad (\text{CH}_4) \sigma &= 1,25 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \\ (\text{C}_2\text{H}_6) \sigma &= 3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

L'ordre de grandeur des valeurs IV, B, 21 et IV, B, 22 est tout à fait le même. Nous pouvons en conclure que les champs magnétiques *effectifs* qui produisent la désorientation de Rb en phase gazeuse (par collision sur une molécule de carbure saturé) ou bien sur un enduit de paraffine, sont du même ordre de grandeur. Il paraît également légitime de penser que leur origine physique est la même dans les deux cas. Par contre, il est très peu probable que le rapport h_2/h_1 soit le même. Pour aborder ce problème, une comparaison plus précise entre le processus d'adsorption sur la paroi et la collision en phase gazeuse est nécessaire.

C. — RÉSULTATS DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RELAXATION EN CHAMP FORT

1° Rappel des résultats théoriques :

L'étude théorique faite au chapitre II nous a permis de calculer pour un champ H_0 quelconque la courbe de relaxation de $\langle S^z \rangle$ à partir d'un état initial σ_0 , sous l'effet de plusieurs interactions de poids C_1, C_2, \dots et de temps de corrélation $(\tau_c)_1, (\tau_c)_2, \dots$:

$$(IV,C,1) \quad \langle S^z \rangle = \sum_i (\sigma_0 | \rho^{(i)} \rangle \text{Tr} \{ S^z \rho^{(i)} \} e^{-\Lambda_i t}$$

Λ_i et $\rho^{(i)}$ étant les valeurs propres et vecteurs propres de la matrice de relaxation $R_1 + R_2$; R_1 et R_2 étant calculées comme si chaque interaction $C_1(\tau_c)_1, C_2(\tau_c)_2$ agissait seule.

Comme nous l'avons expliqué, nous portons l'expression (IV,C,1) en coordonnées semi-logarithmiques; si la courbe obtenue diffère d'une droite, nous définissons une (« pseudo ») constante de Temps T_1 en prenant l'inverse de la pente de la tangente à cette courbe au point d'ordonnée maximum divisée par 2. Nous portons $1/T_1$ en fonction de H_0 .

À titre d'exemple, nous donnons sur la *figure 30* le résultat théorique obtenu pour la relaxation de ^{87}Rb sous l'effet de deux interactions; les paramètres choisis ont été les suivants (leurs valeurs ne sont pas celles que nous a fournies l'étude en champ faible,

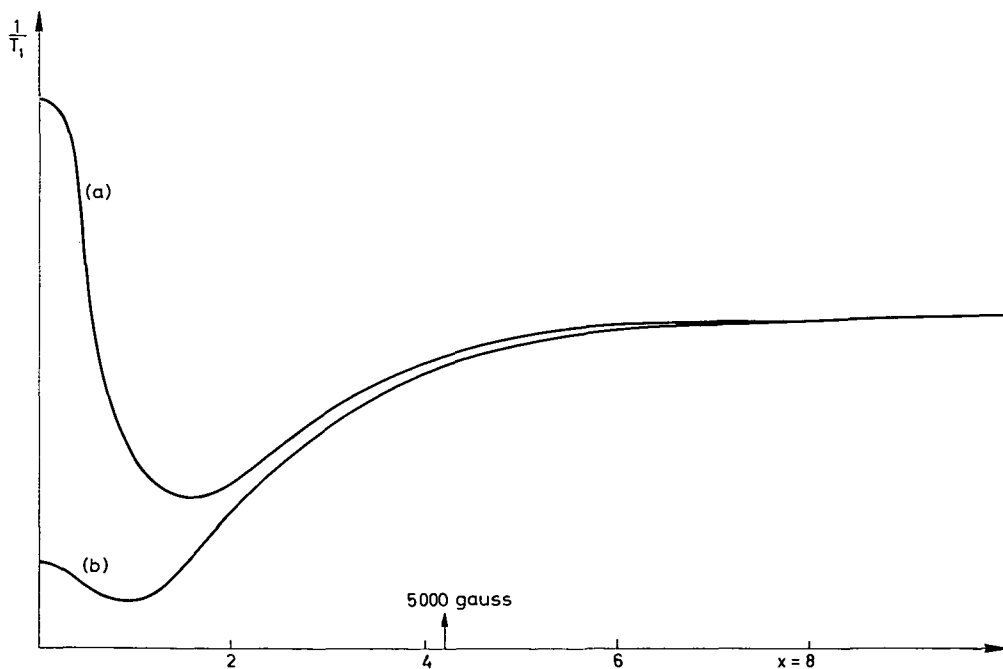


Fig. 30. — Courbes théoriques décrivant la relaxation de $\langle S^z \rangle$ sous l'effet de 2 interactions.

Courbe (a) $C_1 = 16 C_2$ $(\tau_c)_1 = 3 \cdot 10^{-10}$ s.
 $(\tau_c)_2 = 10^{-12}$ s.
 Courbe (b) $C_1 = C_2$ $(\tau_c)_1 = 3 \cdot 10^{-10}$ s.
 $(\tau_c)_2 = 10^{-12}$ s.

mais elles en sont très voisines) : pour la première interaction $(\tau_c)_1 = 3 \cdot 10^{-10}$ s, pour la seconde $(\tau_c)_2 = 10^{-12}$ s. La courbe (a) est relative au cas où $C_1/C_2 = 16$, la courbe (b) à celui où $C_1/C_2 = 1$. (C_2 a la même valeur dans les deux cas.)

Dans la zone de champ magnétique où $\omega_F \simeq 1/(\tau_c)_1$ ($H_0 \simeq 500$ gauss), la variation de $1/T_1$ est liée à l'effet de l'interaction de τ_c long (variation des termes en $j_1(\omega)$.) Lorsque H_0 dépasse quelques milliers de gauss, toutes les probabilités de transitions induites entre deux niveaux différents par l'interaction $C_1(\tau_c)_1$ deviennent négligeables : on peut considérer que $1/T_1$ n'est plus déterminé que par l'interaction (2). Pour les fortes valeurs de H_0 telles que $\omega_S \gg a$, $1/T_1$ tend vers la valeur correspondant à un spin \vec{S} isolé :

$$(IV,C,2) \quad 1/T_1 = C_2 j_2(\omega_S)$$

Étant donné la valeur adoptée pour $(\tau_c)_2$ à 10 000 gauss, $1/T_1 \simeq C_2$ et ce n'est qu'en champ beaucoup plus fort que $1/T_1$ décroîtrait à nouveau, traduisant l'effet lié à $j_2(\omega_S)$.

L'existence d'un *minimum* sur les courbes (a) et (b) est due à ce que la relaxation de $\langle S^z \rangle$ est plus rapide pour un spin \vec{S} isolé que pour un spin \vec{S} couplé à \vec{I} : si elle agissait seule en champ nul, l'interaction (2) ferait relaxer $\langle S^z \rangle$ avec les constantes de temps T_e, T_n :

$$(IV,C,3) \quad \begin{aligned} \frac{1}{T_e} &= C_2 \\ \frac{1}{T_n} &= \frac{2C_2}{(2I+1)^2} \end{aligned}$$

La contribution de l'interaction (2) à $1/T_1$ augmente donc avec H_0 sous le seul effet du découplage entre \vec{S} et \vec{I} dans la zone $\omega_S \simeq a$ (pour ^{87}Rb , $H_0 \simeq 1500$ gauss).

Si nous prenons une valeur de $(\tau_c)_2$ un peu plus longue : $5 \cdot 10^{-12}$ s par exemple, les autres paramètres restant inchangés, les minima des courbes (a) et (b) sont moins accusés parce que $j_2(\omega_S)$ entre 5 000 et 10 000 gauss ne peut plus être confondu avec l'unité; si bien que les courbes (a) et (b) n'ont pas une asymptote horizontale comme sur la figure 30, mais présentent un maximum très plat suivi d'une décroissance (cf. § II, C, 3).

Comme nous l'avons vu, lorsque la courbe représentant IV,C,1 en coordonnées semi-logarithmique diffère beaucoup d'une droite (c'est souvent le cas dans la région du découplage intermédiaire), la pseudo constante de temps que nous avons définie dépend des *conditions initiales*. Nous avons cherché à estimer leur influence sur la forme des courbes donnant $1/T_1$ en fonction de H_0 . Nous arrivons à la conclusion que lorsque l'interaction prépondérante est une interaction de τ_c long, ces courbes dépendent très peu des conditions initiales; par contre, si c'est une interaction de τ_c court qui domine, l'allure générale de la courbe reste bien la même, mais la position du minimum et la pente de la remontée varient beaucoup lorsque les conditions initiales changent. Dans ce cas, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour les valeurs intermédiaires de H_0 devient difficile et il n'y a pas grand sens à chercher mieux qu'un accord qualitatif.

2° Résultats expérimentaux :

Nos mesures ont porté sur la relaxation « dans le noir » de l'observable $\langle S^z \rangle$, le champ H_0 variant entre 0 et 5 000 gauss. Nous avons étudié deux cellules de ^{87}Rb l'une enduite de polythène hydrogéné, l'autre de polythène deutéré; elles avaient 3 cm de diamètre (condition imposée par l'espace disponible dans l'entrefer).

a) *Enduit hydrogéné* : les courbes expérimentales de relaxation, portées en coordonnées semi-logarithmiques, ne diffèrent pas d'une droite quel que soit H_0 ; nous pouvons donc définir sans ambiguïté la constante de temps T_1 . Par ailleurs, nous avons fait des mesures à diverses intensités pompantes i de manière à changer l'état initial à partir duquel nous étudions la relaxation. Nous n'avons pas observé de variation de T_1 . Nous avons, dans le même but, inversé le sens de polarisation circulaire de la lumière pompante; les variations notées sont faibles, de l'ordre de la dispersion des mesures. Nous avons reporté sur la courbe (a) de la *figure 31* les points expérimentaux.

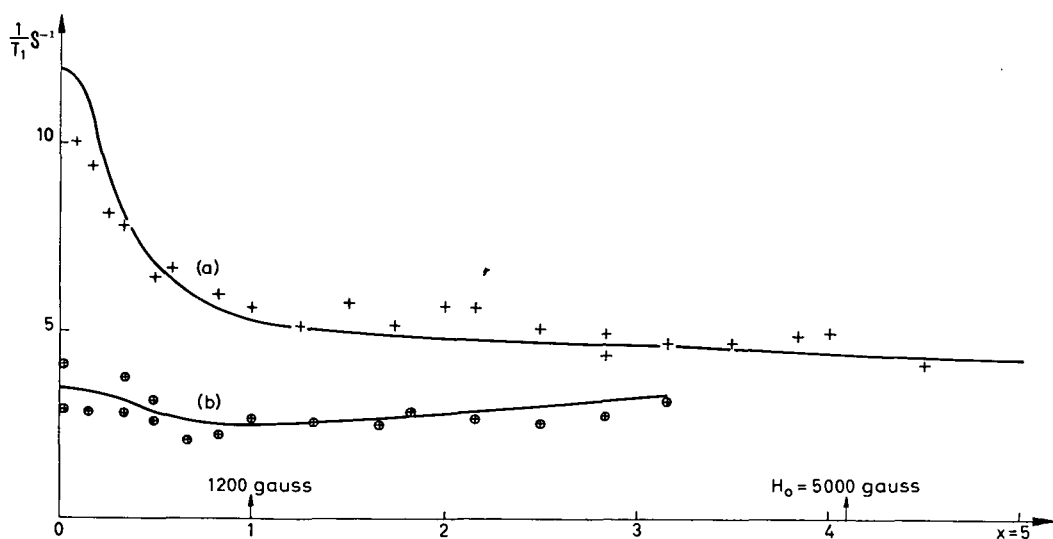


Fig. 31. — Courbes expérimentales
Courbe (a) enduit hydrogéné Courbe (b) enduit deutéré

b) *Enduit deutéré* : les courbes de relaxation en coordonnées semi-logarithmiques présentent une courbure très appréciable pour $H_0 < 1000$ gauss. Nous avons construit point par point chaque courbe et comme nous l'avions fait pour les courbes théoriques, nous avons défini une (« pseudo ») constante de temps T_1 en remplaçant la courbe par sa tangente au point d'ordonnée maximum divisée par 2. Comme dans le cas de l'enduit hydrogéné, nous n'avons pas noté de variation de T_1 lorsque nous avons diminué l'intensité pompante ou inversé le sens de polarisation de la lumière. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la courbe (b) de la *figure 31*.

L'allure générale des deux courbes expérimentales (a) et (b) permet tout de suite de tirer les conclusions suivantes :

— la décroissance rapide de $1/T_1$ pour les valeurs de H_0 de l'ordre de 400 gauss met en évidence l'existence d'une interaction de temps de corrélation $(\tau_c)_1$ plus long que

10^{-10} s. Cet effet est *très* prononcé pour l'enduit *hydrogéné*, il apparaît à *peine* pour l'enduit *deuté*ré. Sur ce dernier, les probabilités de transitions induites par l'interaction dipôle-dipôle sont beaucoup plus faibles, donc $(\tau_c)_1$ est le temps de corrélation de l'interaction dipôle-dipôle.

Pour l'enduit deutéré, la courbe présente un minimum très plat, pour l'enduit hydrogéné, elle *décroit* régulièrement.

Le temps de relaxation en champ fort 0,2 ou 0,3 s ne peut être dû uniquement à « l'effet queusot » : même sur une cellule de petit diamètre, cet effet n'est pas assez grand pour causer à lui seul une relaxation aussi rapide; d'autre part, il est *indépendant* du champ et la courbe (b) présente un *minimum*.

Par conséquent, il existe une *seconde interaction de τ_c court*. L'allongement de T_1 lorsqu'on passe d'un enduit hydrogéné à un enduit deutéré est beaucoup plus prononcé en champ faible qu'en champ fort : à 4 000 gauss, les temps de relaxation diffèrent assez peu sur les deux types d'enduit. On peut donc aussi conclure que cette *seconde interaction dépend peu des spins \vec{K}* .

Entre 1 200 et 5 000 gauss, $1/T_1$, pour les *deux enduits*, varie peu; il est intéressant de noter que pour l'enduit hydrogéné, $1/T_1$ *décroit* légèrement tandis que pour l'enduit deutéré, $1/T_1$ *croît* légèrement. Étant donné les résultats théoriques que nous avons rappelés dans le paragraphe précédent, ces observations suggèrent que le temps de corrélation $(\tau_c)_2$ est plus long que 10^{-12} s mais inférieur à 10^{-11} s.

3° Conclusions :

Ces faits qualitatifs sont tous en accord avec ceux que nous avons obtenus à la suite de l'étude expérimentale de la relaxation en champ faible (cf. § IV, B, 4). Nous avons alors été amené à évaluer les paramètres C_1^H , C_2^H , $(\tau_c)_1$, C_1^D , C_2^D . Nous avons cherché à vérifier si les résultats actuels sont en bon accord avec les valeurs numériques déjà déterminées; nous avons construit les courbes théoriques par la méthode rappelée au paragraphe IV, C, 1 en supposant $(\tau_c)_1 = 4 \cdot 10^{-10}$ s.

$$C_1^H = 12,8 C_1^D \quad C_2^H = C_2^D \quad \alpha^D = C_2^D/C_1^D = 0,4.$$

Nous avons, de plus, supposé $(\tau_c)_2 = 5 \cdot 10^{-12}$ s.

Pour comparer les résultats expérimentaux à ces courbes, nous devons aussi tenir compte de « l'effet queusot ». Comme nous opérons sur des cellules de *petit diamètre*, cet effet est extrêmement important pour un enduit deutéré, mais une grande incertitude règne sur sa valeur. Nous n'avons pu le déterminer expérimentalement sur une cellule à queusots multiples. D'après l'évaluation faite au paragraphe IV, B, 1 à l'aide de la formule de Knudsen, nous serions conduit à estimer le temps \bar{t} à 0,5 s; par contre, si l'on cherche à le mesurer à partir de « l'effet volume », on est conduit à une valeur de 0,75 s. Nous avons pris pour \bar{t} une moyenne entre ces deux valeurs. Les courbes théoriques calculées dans ces conditions sont représentées sur la *figure 32*. La courbe (a) est relative à un enduit hydrogéné, les déviations des points expérimentaux par rapport à la courbe théorique sont très faibles en-dessous de 1 200 gauss, elles demeurent assez faibles au-des-

sus. Notons d'ailleurs qu'il suffirait de modifier un peu la valeur choisie pour \bar{t} pour que la courbe théorique passe par les points expérimentaux même en champ fort : la courbe (a) de la *figure 31* que nous avons décrite comme la courbe « expérimentale » (passant au mieux par les points expérimentaux) est, *en fait*, une courbe théorique correspondant aux mêmes valeurs des paramètres $(\tau_e)_1$, $(\tau_e)_2$, C_1^H et C_2^H mais à un effet queusot de 0,5 s (au lieu de 0,65 s).

La courbe (b) de la *figure 32* est relative à l'enduit deutéré. Il nous semble qu'il n'y a pas grand sens à chercher dans ce cas un accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique pour les deux raisons suivantes :

— d'abord « l'effet queusot » est, comme nous l'avons dit, très mal déterminé et il joue, dans ce cas, un rôle beaucoup trop important. Comme il apparaît sur la *figure 32*, près de 50 % de $1/T_1$ est dû à cet effet pour une cellule de petit diamètre;

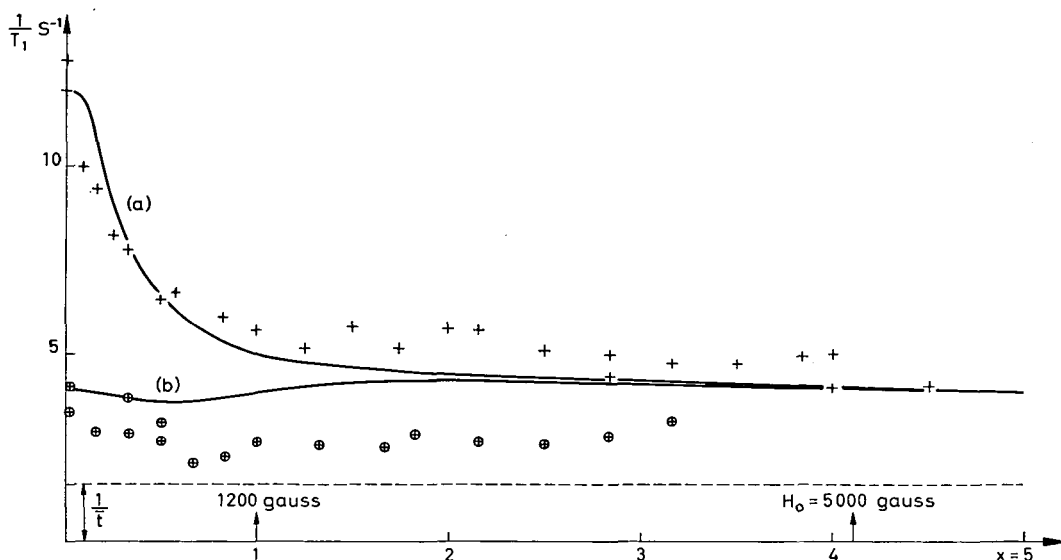


Fig. 32.

+ Points expérimentaux enduit hydrogéné

o Points expérimentaux enduit deutéré

(a) et (b) courbes théoriques : $(\tau_e)_1 = 4 \cdot 10^{-10}$ s. $(\tau_e)_2 = 5 \cdot 10^{-12}$ s. $C_1^H = 12,8$ C_1^D $C_2^H = C_2^D$ $C_2^D/C_1^D = 0,4$.
Condition initiale $\langle S^z \rangle = + 1/2$.

— de plus, l'interaction de τ_e court joue, dans ce cas, un rôle prépondérant et par suite, les *conditions initiales* ont beaucoup d'importance sur la valeur de la pseudo constante de temps T_1 . La courbe théorique (b) est construite en supposant que l'état initial est un état de polarisation totale $\langle S^z \rangle = + \frac{1}{2}$. Les mesures ont été faites dans des conditions où cette situation n'était pas réalisée. En particulier, si nous changeons le sens de polarisation de la lumière pompante, nous n'observons aucun changement de $1/T_1$, ce qui semble signifier que les conditions initiales (expérimentales) sont très éloignées des conditions de polarisation totale. Il est alors à peu près impossible de préciser la forme « théorique » de la courbe (b).

Notons qu'en prenant $\bar{t} = 1$ s et des conditions initiales de polarisation totale $\langle S^z \rangle = -\frac{1}{2}$, la courbe « théorique » que l'on obtient est en fait la courbe représentée sur la *figure 32 (b)*. Ceci indique qu'il n'y a pas désaccord entre la théorie et l'expérience, mais qu'en ce qui concerne les enduits deutérés dans les petites cellules, nous devons nous limiter à un accord *qualitatif* pour les résultats relatifs à la variation de $1/T_1$ en fonction de H_0 , à cause de la grande incertitude qui règne sur les deux facteurs rappelés plus haut [62].

CONCLUSION

En conclusion, notre travail contribue à montrer que le pompage optique est une méthode très puissante d'étude des phénomènes de surface et en particulier de l'*adsorption physique*. Nous avons obtenu de nombreux résultats sur le comportement d'un atome de Rb sur des enduits de paraffines saturées. Nous avons pu montrer que les mécanismes responsables de la relaxation de l'atome font intervenir *deux interactions* dominantes non corrélées. L'une d'elles est l'interaction *dipôle-dipôle* entre \vec{S} et les spins nucléaires des protons ou deutons de l'enduit. Cette interaction a un temps de corrélation $(\tau_c)_1$ de l'ordre de $4 \cdot 10^{-10}$ s., ce qui indique que l'atome de Rb ne rebondit pas élastiquement sur la paroi, mais y reste adsorbé pendant un temps relativement long durant lequel il migre sur la surface. Nos mesures indiquent en outre l'existence d'une deuxième interaction indépendante des spins nucléaires de l'enduit et de temps de corrélation $(\tau_c)_2 \sim 5 \cdot 10^{-12}$ s., c'est-à-dire de l'ordre des périodes de vibrations thermiques. Il paraît très vraisemblable qu'il s'agit de l'interaction *spin-orbite* induite entre atomes au cours d'une collision. L'expérience indique que pour la relaxation de la polarisation électronique $\langle S^z \rangle$ de la vapeur, l'interaction dipôle-dipôle est prédominante sur les enduits hydrogénés; par contre, sur les enduits deutérés, les deux interactions ont une importance comparable.

Sur le plan théorique, nous avons fait le calcul de la relaxation d'un Spin \vec{S} couplé à un spin nucléaire \vec{I} quelconque sous l'effet d'une interaction aléatoire du type $\vec{S} \cdot \vec{H}(t)$. Nous avons pu expliquer que l'interaction de temps de corrélation court (indépendante des spins nucléaires de l'enduit) soit essentiellement responsable de la relaxation hyperfine lors des collisions sur les *deux* types d'enduits; ce qu'on observe expérimentalement.

La théorie permet aussi de comprendre les variations des temps de relaxation quand on passe d'un isotope de Rb à l'autre et l'effet du champ magnétique statique sur le temps de relaxation de $\langle S^z \rangle$. L'expérience a permis de confirmer nos conclusions, de procéder à deux déterminations indépendantes, dont l'une tout à fait directe, du temps de corrélation $(\tau_c)_1$ et d'évaluer la valeur quadratique moyenne du champ magnétique associé à chacune des deux interactions.

Lorsque nous avons commencé notre travail, une grande incertitude régnait sur l'*interprétation des signaux* décrits dans de nombreux mémoires et sur la nature des grandeurs dont on décrivait la relaxation. Ceci nous a conduit à préciser de manière très stricte les conditions qu'il faut respecter pour mesurer les diverses observables. A cette occasion, nous avons effectué le calcul détaillé du cycle de pompage optique pour un atome alcalin, en tenant compte des structures hyperfines de l'état fondamental et de l'état excité.

Sur le plan expérimental enfin, nous avons mis au point la *fabrication d'enduits* reproductibles d'excellente qualité. Nous en donnons la description détaillée. Sur le plan technique, ces enduits sont intéressants car ils permettent d'obtenir facilement

des vapeurs alcalines ayant une polarisation électronique $\langle S^z \rangle$ presque complète et par suite des signaux très importants. Il n'est pas besoin pour cela, de sources pompantes très intenses, ce qui permet de réduire l'élargissement et les déplacements d'origine optique des raies.

Cependant, nos mesures indiquent que, pour le Rb, dès la température ordinaire, *les collisions d'échange* entre atomes identiques dominent la relaxation hyperfine. Nous avons vérifié que le temps de relaxation correspondant était indépendant du spin nucléaire de l'alcalin et nous en avons déduit une valeur des sections efficaces d'échange ^{87}Rb - ^{87}Rb , ^{85}Rb - ^{85}Rb , ^{85}Rb - ^{87}Rb .

On peut envisager des prolongements à ce travail dans plusieurs directions :

— En ce qui concerne l'étude du processus de *l'adsorption physique*, il serait instructif à beaucoup d'égards, de l'étendre à d'autres alcalins pour voir quelle peut être l'influence de la polarisabilité sur le temps de séjour, du diamètre atomique sur la force de l'interaction dipôle-dipôle et du nombre atomique sur l'interaction spin-orbite.

Il serait aussi intéressant de mesurer en fonction de la température les variations du temps de corrélation $(\tau_c)_1$ que nous interprétons comme le temps de séjour en un site donné.

Une autre voie serait d'étudier le comportement sur ces enduits d'une classe totalement différente d'atomes, Hg-Cd par exemple.

— Du point de vue de l'étude de la *relaxation d'atomes alcalins*, les calculs que nous avons donnés s'appliquent aussi à la relaxation en *phase gazeuse*. Ils prévoient dans ce cas pour la relaxation de $\langle S^z \rangle$ des déviations fort importantes par rapport à une exponentielle unique qui mériteraient d'être vérifiées en détail.

D'autre part, comme le souligne Hermann, il semble que l'importance de l'interaction dipôle-dipôle ait été sous-estimée lors de collisions en phase gazeuse. Il nous paraît important de reprendre cette question sur le plan expérimental.

Nos mesures n'ont jamais porté sur des grandeurs transversales. Notre équipement ne permettait pas de réaliser des champs assez homogènes. Cet aspect de la relaxation reste à étudier.

— Du point de vue enfin du *pompage optique* sur les atomes alcalins, il nous paraît intéressant d'entreprendre l'étude théorique et expérimentale des signaux donnant la lumière absorbée L_A quand la largeur Δ de la raie excitatrice utilisée pour le pompage n'est pas grande devant la structure hyperfine ΔW de l'état fondamental et lorsque le système atomique est dans une superposition cohérente des deux états hyperfins.

APPENDICE I

Nous calculons dans l'appendice actuel les temps de relaxation de $\langle S^z \rangle$ relatifs à ^{87}Rb sous l'effet d'une interaction aléatoire du type

$$\mathcal{H}(t) = a(t) \vec{S} \cdot \vec{I}$$

Nous supposons que la valeur du champ H_0 est quelconque. La caractéristique essentielle de $\mathcal{H}(t)$ est de n'induire des transitions qu'entre niveaux de même m_F .

La *figure 5* représente les niveaux d'énergie a, b, \dots, h de ^{87}Rb . On trouve que les équations d'évolution des populations $\sigma_a, \sigma_b, \dots, \sigma_h$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_a}{dt} &= 0 \\ \frac{d\sigma_b}{dt} &= 0 \\ \frac{d\sigma_c}{dt} &= W_{cd} (\sigma_a - \sigma_c) \\ \frac{d\sigma_d}{dt} &= W_{cd} (\sigma_c - \sigma_d) \\ \frac{d\sigma_e}{dt} &= W_{ef} (\sigma_f - \sigma_e) \\ \frac{d\sigma_f}{dt} &= W_{ef} (\sigma_e - \sigma_f) \\ \frac{d\sigma_g}{dt} &= W_{gh} (\sigma_g - \sigma_h) \\ \frac{d\sigma_h}{dt} &= W_{gh} (\sigma_h - \sigma_g). \end{aligned}$$

On voit que sous le seul effet de l'interaction précédente $\langle S^z \rangle$ ne tend pas vers 0 si dans l'état initial σ_a (ou σ_b) n'est pas nul.

$\langle S^z \rangle$ évolue avec les trois constantes de temps $\frac{1}{2W_{cd}}, \frac{1}{2W_{ef}}, \frac{1}{2W_{gh}}$.

A partir de la formule (67) de JP2, on peut évaluer l'expression :

$$W_{Fm_F, F'm_F} = \overline{|a(t)|^2} \times \frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_o} |\langle Fm_F | \vec{S} \cdot \vec{I} | F'm_F \rangle|^2 J(\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm_F}) \text{ avec } F \neq F'.$$

Puisque Fm_F et $F'm_F$ sont des états propres de $\mathcal{H}_0 = a\vec{S} \cdot \vec{I} + \omega_S S^z$, nous avons la relation :

$$\langle Fm_F | \mathcal{H}_0 | F'm_F \rangle = 0 \quad \text{si } F \neq F'$$

Par suite :

$$\langle Fm_F | \vec{S} \cdot \vec{I} | F'm_F \rangle = -\frac{\omega_S}{a} \langle Fm_F | S^z | F'm_F \rangle$$

Nous écrivons la fonction d'onde d'un état Fm_F

$$(A, I, 1) \quad \psi_{Fm_F} = \lambda_{Fm_F} \alpha \Phi_{m_F-1/2} + \mu_{Fm_F} \beta \Phi_{m_F+1/2}$$

$\alpha \Phi_{m_F-1/2}$ décrit l'état propre du système en champ fort pour lequel

$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \text{ et } \langle I^z \rangle = m_F - 1/2.$$

$\beta \Phi_{m_F+1/2}$ décrit le second état propre en champ fort qui a le même nombre quantique m_F

et pour lequel $\langle S^z \rangle = -\frac{1}{2}$ et $\langle I^z \rangle = m_F + \frac{1}{2}$.

$$| \langle Fm_F | \vec{S} \cdot \vec{I} | F'm_F \rangle |^2 = \frac{\omega_S^2}{4a^2} | \lambda_{Fm_F} \lambda_{F'm_F} - \mu_{Fm_F} \mu_{F'm_F} |^2$$

soit, finalement :

$$2 W_{Fm_F F'm_F} = \overline{|a(t)|^2} \frac{\tau_S \tau_c}{\tau_S + \tau_v} \times \frac{\omega_S^2}{a^2} | \lambda_{Fm_F} \lambda_{F'm_F} - \mu_{Fm_F} \mu_{F'm_F} |^2 \times j(\omega_{Fm_F} - \omega_{F'm_F})$$

λ_{Fm_F} et μ_{Fm_F} se calculent facilement en fonction de x . Posant $x = \frac{\omega_S}{a}$, on a :

$$| \lambda_c \lambda_d - \lambda_c \mu_d |^2 = \frac{3}{4 + 2x + x^2} \quad (\omega_c - \omega_d)^2 = a^2 (4 + 2x + x^2)$$

$$| \lambda_e \lambda_f - \mu_e \mu_f |^2 = \frac{3}{4 - 2x + x^2} \quad (\omega_e - \omega_f)^2 = a^2 (4 - 2x + x^2)$$

$$| \lambda_g \lambda_h - \mu_g \mu_h |^2 = \frac{4}{4 + x^2} \quad (\omega_g - \omega_h)^2 = a^2 (4 + x^2)$$

$2W_{ef}$ correspond à la plus courte des constantes de temps associées à $\langle S^z \rangle$. L'expression de $2W_{ef}$ pour $x \simeq 1$ ($H_0 \simeq 1\,200$ gauss) fournit une limite supérieure de cette quantité quand x varie.

$$2 W_{ef} \leq \overline{|a(t)|^2} \frac{\tau_S \tau_c}{\tau_S + \tau_v} j \left(\Delta W \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$$

Nous prenons les valeurs numériques suivantes :

$$a(t) \frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_v} \simeq 2\pi \times 50 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\tau_S}{\tau_S + \tau_v} \simeq 4 \cdot 10^{-6}; \quad \tau_c \simeq 4 \cdot 10^{-10} \text{ s}; \quad j \left(\Delta W \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \simeq 10^{-2}.$$

La valeur choisie pour $a(t)$ est déduite de la grandeur (100 cycles) du déplacement de fréquence observé par Brewer sur la transition hyperfine de ^{87}Rb dans une cellule paraffinée [23]. Ceci correspond à un déplacement de fréquence de l'ordre de 10^{-2} pendant la durée de l'adsorption (si $\tau_S \simeq 4 \cdot 10^{-10}$ s). Avec ces valeurs, il vient : $2W_{ef} \leq 0,25 \text{ s}^{-1}$.

Étant donné que nous mesurons des temps de relaxation qui vers $x = 1$ sont inférieurs ou égaux à $0,4 \text{ s}$ ($\frac{1}{T} \geq 2,5 \text{ s}^{-1}$), il paraît légitime de négliger l'effet de cette interaction.

APPENDICE II

Nous donnons dans cet appendice la forme générale des *éléments de la matrice de pompage optique* pour un alcalin (de spin nucléaire \vec{I} quelconque) pour lequel $\Delta W \gg \Gamma$ (équation III,A,22).

Nous supposons que l'excitation lumineuse se fait par D_1 *seule* polarisée en σ^+ . Le champ magnétique H_0 peut être *quelconque*.

On désigne la fonction d'onde d'un état $|Fm_F\rangle$ du niveau fondamental avec les notations définies dans l'appendice I (équation A,I,1).

$$\psi_{Fm_F} = \lambda_{Fm_F} \alpha \Phi_{m_F-1/2} + \mu_{Fm_F} \beta \Phi_{m_F+1/2}$$

Par analogie, la fonction d'onde d'un état $|\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}\rangle$ du niveau excité est :

$$\psi_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} = \lambda'_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} \alpha \Phi_{m_{\mathcal{F}}-1/2} + \mu'_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}} \beta \Phi_{m_{\mathcal{F}}+1/2}$$

A l'état fondamental Fm_F correspond un certain état excité $\mathcal{F} = F$, $m_{\mathcal{F}} = m_F$. Nous désignons par λ'_{Fm_F} , μ'_{Fm_F} les coefficients de la fonction d'onde $\psi_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}$ de cet état.

Nous utilisons les relations de normalisation :

$$|\lambda_{Fm_F}|^2 + |\mu_{Fm_F}|^2 = 1 \quad |\lambda'_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}|^2 + |\mu'_{\mathcal{F}m_{\mathcal{F}}}|^2 = 1.$$

Par définition de la matrice de pompage optique :

$$\frac{d\sigma_{F'm'_F}^{Fm_F}}{dt} = \sum_{F''m''_F} P_{F'm'_F}^{Fm_F}(\vec{e}_{\lambda_0}) \sigma_{F''m''_F}^{F'm'_F}$$

Pour une excitation en σ^+ , les seuls éléments non nuls sont ceux pour lesquels $m'_F = m_F$, $m_F - 1$, $m_F - 2$. Les formules suivantes sont valables pour $F' = F$ et $F' \neq F$. Elles supposent $F'' \neq F$.

$$\begin{aligned} P_{F'm'_F-2}^{Fm_F}(\sigma^+) &= \frac{8}{9} |\mu'_{Fm_F-1}|^2 |\lambda'_{Fm_F-1}|^2 |\lambda_{Fm_F}|^2 |\mu_{F'm'_F-2}|^2 \Gamma'_{F'} \\ P_{F'm'_F-1}^{Fm_F}(\sigma^+) &= \frac{2}{9} |\mu_{F'm'_F-1}|^2 \Gamma'_{F'} \times \\ &\times \{ |\lambda_{Fm_F} \lambda'_{Fm_F} - \mu_{Fm_F} \mu'_{Fm_F}| \lambda'_{Fm_F} |^2 + |\lambda_{Fm_F} \lambda'_{F''m''_F} - \mu_{Fm_F} \mu'_{F''m''_F}| \lambda'_{F''m''_F} |^2 \} \\ P_{F'm'_F}^{Fm_F}(\sigma^+) &= \frac{4}{9} (|\lambda'_{Fm_F+1}|^4 + |\lambda'_{F''m''_F+1}|^4) |\mu_{Fm_F} \mu_{F''m''_F}|^2 \Gamma'_{F''} \\ P_{F'm'_F}^{Fm_F}(\sigma^+) &= \left\{ -\frac{2}{3} |\mu_{Fm_F}|^2 + \frac{4}{9} (|\lambda'_{Fm_F+1}|^4 + |\lambda'_{F''m''_F+1}|^4) |\mu_{Fm_F}|^4 \right\} \Gamma'_{F'} \end{aligned}$$

APPENDICE III

Si H_0 est assez faible pour que F et \bar{F} soient de bons nombres quantiques, la matrice de pompage optique pour ^{87}Rb ($I = \frac{3}{2}$) se déduit des formules données dans l'appendice II en faisant :

$$\begin{aligned}
 |\lambda_a|^2 = |\lambda'_a|^2 = 1 \quad & |\lambda_b|^2 = |\lambda'_b|^2 = 0 \quad & |\lambda_c|^2 = |\lambda'_c|^2 = \frac{3}{4} \quad & |\lambda_d|^2 = |\lambda'_d|^2 = \frac{1}{4} \\
 |\lambda_e|^2 = |\lambda'_e|^2 = \frac{1}{4} \quad & |\lambda_f|^2 = |\lambda'_f|^2 = \frac{3}{4} \quad & |\lambda_g|^2 = |\lambda'_g|^2 = \frac{1}{2} \quad & |\lambda_h|^2 = |\lambda'_h|^2 = \frac{1}{2} \\
 \frac{\lambda_c}{\mu_c}, \frac{\lambda_e}{\mu_e}, \frac{\lambda_g}{\mu_g} > 0; \quad & \frac{\lambda_d}{\mu_d}, \frac{\lambda_f}{\mu_f}, \frac{\lambda_h}{\mu_h} < 0
 \end{aligned}$$

les indices a, b, \dots, h se rapportent aux 8 sous-niveaux représentés sur la figure 5. Nous avons supposé de plus $\Gamma'_F = \Gamma_{F'} = 1/T_p$.

Nous donnons dans le tableau ci-contre les résultats de la diagonalisation de cette matrice faite à l'aide d'une I.B.M. 1620.

π_i ($1 \leq i \leq 8$) représentent les 8 valeurs propres, $V^{(i)}$ les 8 vecteurs propres, vecteurs population ayant pour composantes $V_{ai}, V_{bi}, \dots, V_{hi}$. Il s'ensuit que la combinaison linéaire des populations $V_{ai}\sigma_a + V_{bi}\sigma_b + \dots + V_{hi}\sigma_h$ évolue sous le seul effet du pompage optique avec l'unique constante de temps $1/\pi_i$.

i	1	2	3	4	5	6	7	8
$\pi_i \times 36 T_p$	0	- 3,39	- 5,23	- 7,00	- 10,60	- 12	- 13,77	- 14,00
V_{ai}	1	- 0,481	0,385	0,148	0,181	0	0,021	- 0,027
V_{bi}	0	0	0	0	0	0	0	0,021
V_{ci}	0	0,314	- 0,698	0,519	0,208	0	- 0,183	0,188
V_{di}	0	0,170	- 0,280	- 0,026	- 0,391	0	0,301	- 0,275
V_{ei}	0	0	0,037	0	0	0	0,369	- 0,396
V_{fi}	0	0	0,202	0	0	0	- 0,067	0,062
V_{gi}	0	0	0	0	0	0,707	0	0
V_{hi}	0	0	0	0	0	- 0,707	0	0
$\langle S^z \rangle_i$	0,5	- 0,204	0,129	0,210	0,240	0	- 0,186	0,176

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAGAM (A.). — *Principles of nuclear magnetism*, ch. VIII (Oxford, at the Clarendon Press, 1961).
- [2] ADRIAN (F. J.). — *Journal Chemical Physics*, 1960, 32, 972.
- [3] ALLEY (C. O.). — *Advances in Quantum Electronics*. Columbia University Press, New York, 1961, p. 120.
- [4] ANDERSON (L. W.), PIPKIN (F. M.) et BAIRD (J. C.). — *Physical Review Letters* 1960, 4, 69 et *Physical Review* 1960, 120, 1279.
- [5] ARDITI (M.) et CARVER (T. R.). — *Physical Review* 1958, 109, 1012 et *Physical Review*, 1958, 112, 449.
- [6] ARDITI (M.) et CARVER (T. R.). — *Physical Review*, 1961, 124, 800.
- [7] BARRAL (S.). — *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.
- [8] BARRAT (J. P.), BROSEL (J.) et KASTLER (A.). — *Compte Rendu de l'Académie des Sciences (Fr.)*, 1954, 239, 1196.
- [9] BARRAT (J. P.). — *Thèse Paris*, 1959; *Journal de Physique et le Radium* 1959, 20, 541, 633 et 657.
- [10] BARRAT (J. P.) et COHEN-TANNOUJJI (C.). — *Journal de Physique et le Radium* 1961, 22, 329 et 443.
- [11] BENDER (P. L.). — *Thesis* (Princeton University, 1956).
- [12] BENDER (P. L.), BEATY (E. C.) et CHI (A. R.). — *Physical Review Letters*, 1958, 1, 311.
- [13] BERNHEIM (R. A.). — *Journal Chemical Physics* 1962, 36, 135.
- [14] BETHE (H. A.) et SALPETER (E. E.). — *Handbuch der Physik*, XXXV, tome I, p. 193.
- [15] BOUCHIAT (M. A.). — *Journal de Physique et le Radium* 1963, 24, 379.
- [16] BOUCHIAT (M. A.). — *Journal de Physique et le Radium* 1963, 24, 611.
- [17] BOUCHIAT (M. A.) et BROSEL (J.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences (Fr.)*, 1962, 254, 3650.
- [18] BOUCHIAT (M. A.) et BROSEL (J.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences (Fr.)*, 1962, 254, 3828.
- [19] BOUCHIAT (M. A.) et BROSEL (J.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences (Fr.)*, 1963, 257, 2825.
- [20] BREWER (R. G.). — *Review scientific instruments* 1961, 32, 1356.
GANLEY (W. P.). — *Review Scientific Instruments* 1963, 53, 297.
- [21] BREWER (R. G.). — *Journal Chemical Physics* 1962, 37, 2504.
- [22] BREWER (R. G.). — *Journal Chemical Physics* 1963, 38, 2037.
- [23] BREWER (R. G.). — *Journal Chemical Physics* 1963, 38, 3015.
- [24] BROSEL (J.), KASTLER (A.) et WINTER (J.). — *Journal de Physique et le Radium* 1952, 23, 668.
- [25] BROSEL (J.), MARGERIE (J.) et KASTLER (A.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences (Fr.)*, 1955, 241, 865.
- [26] BROSEL (J.), MOSSER (J. L.) et WINTER (M.). — *Journal de Physique et le Radium* 1955, 16, 814.
- [27] BROSEL (J.). — *Quantum Electronics*, édité par Ch. H. Townes, Columbia University Press, New York 1960, p. 81.
- [28] BROSEL (J.) et COHEN-TANNOUJJI (C.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences (Fr.)*, 1964, 258, 6119.
- [29] CAGNAC (B.). — *Thèse Paris*, 1960; *Annales de physique* 1961, 6, 467.
- [30] CAGNAC (B.) et BROSEL (J.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences (Fr.)*, 1959, 249, 253.
BROSEL (J.). — *Year Book Physical Society (London)*, 1, (1960).

- [31] CARVER (T. R.). — *Communication privée*.
- [32] CARVER (T. R.). — *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping*, University of Michigan, 1959, p. 29.
- [33] CH'EN (S.) et TAKEO (M.). — *Reviews of Modern Physics* 1957, 29, 51.
- [34] CLAUSING (P.). — *Annalen der Physik* 1930, 7, 510.
- [35] COHEN-TANNOUJJI (C.), BROSSSEL (J.) et KASTLER (A.). — *Compte rendu de l'Académie des sciences* (Fr.), 1957, 244, 1027.
COHEN-TANNOUJJI (C.). — *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1956.
- [36] COHEN-TANNOUJJI (C.). — *Thèse Paris*, 1962; *Annales de physique* 1962, 7, 423 et 469.
- [37] COHEN-TANNOUJJI (C.). — *Journal de Physique et le Radium*, 1963, 24, 653.
- [38] COLEGROVE (D. F.), FRANKEN (P. A.), LEWIS (R. R.) et SANDS (R. H.). — *Physical Review Letters*, 1959, 3, 420.
FRANKEN (P. A.). — *Physical Review* 1961, 121, 508.
- [39] COURET (J.). — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1963.
- [40] DE BOER (J. H.). — *The dynamical character of adsorption* (Oxford at the Clarendon Press, 1953).
- [41] DEHMELT (H. G.). — *Physical Review* 1957, 105, 1487.
- [42] DEHMELT (H. G.). — *Journal de Physique et le Radium* 1958, 19, 797; *Physical Review* 1958, 109, 381.
- [43] DICKE (R. H.). — *Physical Review* 1953, 89, 472.
- [44] DODD (J.), FOX (W.), SERIES (G. W.) et TAYLOR (M.). — *Proc. Physical Society* 1959, 74, 789.
SERIES (G. W.). — *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping*, The University of Michigan, 1959, p. 149.
- [45] EDMONDS (A. R.). — *Angular Momentum in Quantum Electronics*, chapitre VII (Princeton University Press, 1957).
- [46] FRANZEN (W.). — *Physical Review* 1959, 115, 850.
- [47] GROSSETÊTE (F.). — *Journal de Physique et le Radium* 1964, 25, 383.
- [48] HAWKINS (W. B.) et DICKE (R. H.). — *Physical Review* 1953, 91, 1008.
HAWKINS (W. B.). — *Physical Review* 1956, 98, 478; Thesis, Princeton University, 1954.
- [49] HERMAN (R. M.). — *TRW Space Technology Laboratories*, technical report, February 1964.
- [50] JARRETT (S. M.). — *Physical Review* 1964, 113, A 111.
- [51] KASTLER (A.). — *Journal de Physique et le Radium* 1950, 11, 255.
- [52] KOPPERMANN (H.) et KRUGER (H.). — *Zeitschrift für Physik* 1936, 103, 485.
- [53] KNUDSEN (M.). — *Annalen der Physik* 1909, 28. S., 75.
- [54] KLEPPNER (D.), GOLDENBERG (H. M.) et RAMSEY (N. F.). — *Physical Review* 1962, 126, 603.
- [55] LANDAU (L. D.) et LIFTSCHITZ (E. M.). — *Quantum Mechanics*, chapitre XI, p. 282-287 (London, Paris, Pergamon Press, 1959).
- [56] LEHMANN (J. C.). — *Journal de Physique et le Radium* 1964, 25, 809.
- [57] LEMMERICH (J.) et RAITH (W.). — *Naturwissenschaften*, 1962, 49, 127.
- [58] MARGERIE (J.). — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1955.
- [59] McNEAL (R. J.). — *Journal Chemical Physics* 1962, 37, 2726.
- [60] McNEAL (R. J.). — *Journal Chemical Physics* 1964, 40, 1089.
- [61] MITCHELL (A. G.) et ZEMANSKY (M. W.). — *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge University Press, 1961).
- [62] NASSER (J.). — *Thèse 3^e cycle*, Paris, 1965.
- [63] RAMSEY (N. F.). — *Molecular Beams*, chapitre III, page 84 (Oxford at the Clarendon Press, 1956).
- [64] RACULT (G.) et al. — *Journal de Physique et le Radium* 1962, 23, 47 A.
- [65] ROBINSON (H. G.), ENSBERG (E. S.), DEHMELT (H. G.). — *Bull. American Physical Society* 1958, 3, 9.
DEHMELT (H. G.). — *12th Annual Frequency Control Symposium* (May 1958).

- [66] ROSE (M. E.). — *Physical Review* 1938, 53, 715.
 - [67] SIBILIA (J. T.). — *Thesis*, Princeton University, 1962.
 - [68] TOWNES (C. H.) et SCHAWLOW (A. L.). — *Microwave Spectroscopy*, p. 17 et 182 (New York, London, Toronto, McGraw Hill Book Company, 1955).
 - [69] VAN VLECK (J. H.). — *Physical Review* 1929, 33, 467.
 - [70] *Metals Reference Handbook*, II, p. 655, *Butterworths Scientific Publication*, Colin J. Smithells, London, 1962.
 - [71] DEHMELT (H. G.). — *Physical Review* 1957, 105, 1924.
 - [72] BELL (W. E.) et BLOOM (A. L.). — *Physical Review* 1957, 107, 1559.
 - [73] SLATER (J. C.) — *Journal Chemical Physics* 1964, 41, 3199.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ORIENTATION NUCLÉAIRE DE ^3He

Vu et approuvé :

Paris, le 14 Juin 1964.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.