



**HAL**  
open science

# Relaxation par collisions d'échange de spins électroniques d'une vapeur alcaline orientée par pompage optique

Françoise Grossetete

► **To cite this version:**

Françoise Grossetete. Relaxation par collisions d'échange de spins électroniques d'une vapeur alcaline orientée par pompage optique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1967. Français. NNT: . tel-00011801

**HAL Id: tel-00011801**

**<https://theses.hal.science/tel-00011801>**

Submitted on 8 Mar 2006

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

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

LABORATOIRE DE PHYSIQUE  
DE L'ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Françoise GROSSETÊTE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : "RELAXATION, PAR COLLISIONS D'ÉCHANGE DE SPINS ÉLECTRONIQUES,  
D'UNE VAPEUR ALCALINE ORIENTÉE PAR POMPAGE OPTIQUE"

soutenue le Mai 1967, devant la Commission d'Examen :

MM. A. KASTLER		Président
J. BROSEL	)	
G. AMAT	(	
P.G. de GENNES	)	Examineurs
C. COHEN-TANNOUJJI	(	

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 1263

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

Françoise GROSSETÊTE

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse :

"RELAXATION, PAR COLLISIONS D'ECHANGE DE SPINS ELECTRONIQUES,  
D'UNE VAPEUR ALCALINE ORIENTEE PAR POMPAGE OPTIQUE".

Soutenue le Mai 1967, devant la Commission d'Examen :

MM. A. KASTLER

Président

J. BROSEL

G. AMAT

P.G. de GENNES

C. COHEN-TANNOUJJI

Examineurs

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, au cours des années 1962-1966, sous la direction de Monsieur le Professeur A. KASTLER, que je remercie vivement de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BROSSEL, qui a constamment suivi la marche de mon travail et m'a apporté son aide indispensable.

Je remercie Monsieur C. COHEN-TANNOUJJI qui a grandement contribué à la réalisation de la partie théorique de ce travail et Madame M.A. BOUCHIAT qui m'a fait bénéficier de toute son expérience.

Mademoiselle F. NONAT a participé à la mesure des sections efficaces d'échange de spin. Monsieur FAYET a effectué des calculs numériques sur la machine IBM 1620. Tous les chercheurs, et en particulier J.P. DESCOUBES et A. OMONT, tous les ingénieurs et techniciens du laboratoire m'ont, par leur aide, beaucoup facilité la tâche. Mademoiselle I. BRODSCHI a assuré le travail ingrat de la frappe. Je leur en suis très reconnaissante.

Enfin, je remercie Monsieur le Professeur Y. ROCARD, Directeur du Laboratoire, pour sa généreuse hospitalité.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p. 1
CHAPITRE I - DESCRIPTION D'UNE COLLISION	7
A) Introduction	7
B) Etude de la matrice S	9
1) Description des atomes	9
2) Forme générale de la matrice $S = U(+\infty, -\infty)$	11
3) Calcul de $S_d$ et de $S_e$ . Approximation adiabatique	19
C) Calcul de la matrice densité après collision	24
1) Introduction	24
2) Décomposition en ondes partielles. Déphasages. Portée du potentiel	27
3) Calcul de $\rho^c$	29
4) Calcul de $\rho_1^c$ et $\rho_2^c$	38
D) Effet d'une collision d'échange sur certaines observables	44
1) Atomes différents	44
2) Atomes identiques	45
CHAPITRE II - EVOLUTION GLOBALE DE LA MATRICE DENSITE	46
A) Equation d'évolution de la matrice densité sous l'effet de l'échange. Section efficace d'échange	46
1) Atomes différents	46
2) Atomes identiques	49
B) Equation d'évolution de la matrice densité sous l'influence du hamiltonien statique et de l'échange	50
CHAPITRE III - EVOLUTION DES OBSERVABLES SOUS L'EFFET DE L'ECHANGE SEUL	53
A) Introduction. Notations	53
B) Collisions entre atomes différents	61
1) Introduction. Approximation séculaire	61
2) Conséquences de l'approximation séculaire dans le cas simple où $\Delta E(1) = \Delta E(2) = 0$	64
3) Relaxation par collisions d'échange entre atomes différents lorsque $\langle S_2 \rangle = 0$	66
4) Propriétés du système des deux atomes pour $\langle S_2 \rangle \neq 0$	74
5) Conséquences de l'approximation séculaire lorsque les fréquences des atomes sont voisines	79
6) Etude du déplacement	83

.../...

C) Collisions entre atomes identiques	84
1) Introduction	84
2) Evolution de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$	87
3) Etat stationnaire	88
4) Evolution de $\langle S^0 \rangle_\phi$ lorsque $\langle S^0 \rangle_{\phi'} = 0$	89
5) Conséquences de l'approximation séculaire lorsque la matrice densité possède des éléments non diagonaux différents de zéro	90
6) Evolution de $\langle \phi, 0   \rho^{\sim}   \phi', 0 \rangle$	92
7) Relaxation dans un champ magnétique fort	94
8) Etude du déplacement	95
CHAPITRE IV - RELAXATION DANS UNE CELLULE	96
A) Introduction. Rappels	96
B) Evolution dans une cellule contenant une seule espèce d'atomes	98
1) Introduction	98
2) Relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ en absence de $\langle S^0 \rangle$	100
3) Etat stationnaire obtenu par pompage optique en $\sigma^+$	100
4) Relaxation de la polarisation électronique longitudinale $\langle S^0 \rangle$	103
5) Relaxation de $\langle S^0 \rangle_\phi$ pour $\langle S^0 \rangle_{\phi'} = 0$	104
6) Relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ pour $\langle S^0 \rangle \neq 0$	105
C) Relaxation dans une cellule contenant deux espèces d'atomes	109
CONCLUSIONS DE LA PARTIE THEORIQUE	111
ETUDE EXPERIMENTALE	112
CHAPITRE V - METHODES D'ETUDE DE LA RELAXATION	113
A) Détection de la relaxation dans le noir	113
1) Méthode de Franzen	114
2) Méthode du faisceau détecteur	114
B) Caractéristiques des faisceaux lumineux $F^p$ et $F^d$	118
1) Structure de la raie de résonance des alcalins	118
2) Caractéristiques de $F^p$ . Obtention de $\langle Q \rangle^i$	119
3) Caractéristiques de $F^d$ . Détection de $\langle Q \rangle$	122
C) Mesure des temps de relaxation dus à l'échange	128
1) Mesure de $N_B$	130
2) Mesures de relaxation	141

CHAPITRE VI - MONTAGES EXPERIMENTAUX	144
A) Cellules, lampes, optique	144
1) Cellules	144
2) Lampes	148
3) Optique	149
B) Montage pour l'étude de la relaxation	151
1) Système optique	151
2) Champ magnétique	152
3) Champs de radiofréquence	153
4) Détection	158
C) Montage pour les mesures d'absorption	162
1) Régulation de la température des cellules	162
2) Photomultiplicateurs	163
3) Utilité du faisceau de référence	164
4) Conclusion	164
CHAPITRE VII - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA THEORIE DE L'ECHANGE	167
A) Introduction	167
1) Principe des mesures	167
2) Choix du rubidium	167
B) Collisions d'échange entre atomes identiques	169
1) Polarisation électronique	169
2) Relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , en absence de polarisation électronique $\langle S_0^0 \rangle$	170
3) Relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , en présence de polarisation électronique	173
4) Relaxation de la polarisation électronique longitudinale du niveau $\phi = I+1/2$ lorsque $\langle S_0^0 \rangle_{\phi} = 0$	176
C) Collisions d'échange entre atomes différents	178
1) Transfert de la polarisation électronique lors d'une collision d'échange	178
2) Relaxation longitudinale de Rb en présence de Cs lorsque $\langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$	183
D) Relaxation par échange dans une cellule contenant du gaz tampon	186
E) Conclusion	188

.../...

CHAPITRE VIII - MESURES DE SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE SPINS ELECTRONIQUES	189
A) Introduction. Principe des mesures	189
B) Mesures de rapports de sections efficaces d'échange	190
1) Mesures	190
2) Analyse des résultats des mesures	193
C) Valeurs absolues de sections efficaces d'échange	200
D) Conclusion	206
CONCLUSION GENERALE	211
APPENDICE I : PORTEE DU POTENTIEL. NOMBRE D'ONDES PARTIELLES DIFFUSEES	215
APPENDICE II : PROBLEME DE L'ETAT STATIONNAIRE POUR UN SYSTEME DE DEUX ESPECES D'ATOMES : MATRICE DENSITE DE L'ATOME 1 APRES ECHANGE AVEC L'ATOME 2	218
APPENDICE III : MATRICE DENSITE APRES COLLISION ENTRE ATOMES IDENTI- QUES. CAS DU CHAMP MAGNETIQUE FORT	220
APPENDICE IV : RELAXATION DE $\langle S^0 \rangle$ DANS UNE CELLULE CONTENANT UNE SEULE ESPECE D'ATOMES	221
APPENDICE V : DIFFUSION DANS UNE CELLULE CONTENANT DU GAZ	242
REFERENCES	245



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

=====

On sait que, lors d'une collision entre deux alcalins dans leur état fondamental  $^2S_{1/2}$ , il y a une certaine probabilité pour que les orientations des spins électroniques des deux atomes s'échangent, bien que le potentiel d'interaction, purement électrostatique, soit indépendant des spins. Cet effet est lié à l'indiscernabilité des électrons de valence qui peuvent s'échanger au cours de la collision des deux atomes. Le cas des éléments qui ne possèdent qu'un électron optique (hydrogène atomique, alcalins, argent, cuivre, or) et celui des électrons libres sont les plus simples; mais il existe aussi des possibilités d'échange pour des atomes plus complexes (N et P dans leur état fondamental  $^4S_{3/2}$ ) ou pour des molécules possédant des électrons non appariés (NO, O<sub>2</sub>).

Ce processus de l'échange a été souvent utilisé pour orienter des atomes qui ne peuvent l'être directement par pompage optique parce que certains des éléments (lampes, polariseurs, lames quart d'onde, optique, ...), nécessaires à la réalisation d'un faisceau lumineux de pompage, n'existent pas, les raies de résonance tombant dans des régions spectrales défavorables. Dans ces expériences, on étudie une cellule qui contient des atomes 1 (par exemple des alcalins) et des atomes 2; 1 est orienté par pompage optique; au cours d'une collision 1-2, l'orientation passe de 1 à 2. Inversement, une désorientation de 2 se transfère à 1 par échange, si bien que les résonances de 2 sont observables sur 1. Rappelons que cette méthode a été appliquée dans les cas suivants :

- mesure des structures hyperfines de l'hydrogène, du deutérium et du tritium (1,2), de  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  (3) et de  $^{31}\text{P}$  (2).
- détermination de la constante de couplage quadrupolaire de  $^{14}\text{N}$  (4).
- mesure des facteurs gyromagnétiques de l'argent (5) et de l'électron libre (6,7).
- observation de proportions aussi faibles que  $1,2 \times 10^{-4}$  de  $^{40}\text{K}$  dans K naturel (8).

.../...

- obtention d'un jet pulsé d'électrons polarisés à 10%, d'intensité maximum  $0,01 \mu\text{A}$  (9).

Ainsi, la technique de production d'une orientation par collision d'échange de spin a considérablement augmenté les possibilités des méthodes de pompage optique.

Ces collisions constituent évidemment un mécanisme de relaxation. D'ailleurs, les premières publications traitant de l'échange de spin étudient son influence sur la relaxation de l'hydrogène atomique dans son état fondamental : en 1956, PURCELL et FIELD (10) ont calculé la modification des populations des deux niveaux hyperfins de cet état sous l'effet des collisions d'échange, dans le but d'interpréter les expériences faites en astrophysique sur la raie 21 cm; la même année, WITTKÉ et DICKE (11) ont montré que la précision sur leur mesure de la structure hyperfine de H était limitée par les collisions d'échange H-H. Depuis, de nombreux autres exemples montrent que ce processus est une cause importante d'élargissement des raies : il en est ainsi dans le maser à hydrogène (12) lorsque la densité d'hydrogène atomique devient grande. De même, les collisions Rb-Rb contribuent à la largeur de raie dans le maser à  $^{87}\text{Rb}$  (13) et dans les horloges atomiques à Rubidium (14). Mais, suivant la grandeur physique considérée, l'effet de ces collisions est très différent : dans des cellules dont les parois sont recouvertes de paraffine deutérée et contenant uniquement du Rubidium, l'expérience (15, 16) montre que la relaxation de la polarisation électronique longitudinale  $\langle S^0 \rangle$  est pratiquement indépendante de l'échange et qu'avec une excellente approximation, la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$  est due seulement aux collisions contre la paroi; au contraire, l'observable  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , qui représente l'écart de la différence des populations entre niveaux hyperfins par rapport à la répartition Boltzmannienne, relaxe avec une constante de temps dominée par l'échange, lorsque  $\langle \vec{S} \rangle = 0$ .

Tant du point de vue fondamental (connaissance des potentiels électrostatiques entre atomes) que du point de vue pratique (élargissement des raies,

nouvelle possibilité d'orientation d'atomes), ces collisions jouent un rôle important; aussi, de nombreuses évaluations théoriques des sections efficaces d'échange de spin ont été faites à partir des formules approchées des potentiels interatomiques. Certaines concernent la diffusion des atomes sous un angle déterminé (<sup>17,18</sup>), d'autres donnent la section efficace totale (en particulier, SMIRNOV et CHIBISOV (<sup>19</sup>) d'une part, DALGARNO et RUDGE (<sup>20</sup>) d'autre part, ont calculé les sections efficaces d'échange pour tous les atomes pris deux à deux parmi H et les alcalins; SULLIVAN et ROBINSON (<sup>21</sup>) ont calculé celles qui correspondent seulement à l'échange entre atomes identiques).

Les vérifications expérimentales concernant les sections efficaces différentielles sont difficiles; elles se font obligatoirement sur des jets d'atomes ou d'électrons; une telle mesure a été réalisée sur le système électron-potassium (<sup>22</sup>), mais la théorie correspondante n'existe pas encore. Les expériences se font plutôt sur une vapeur et donnent alors la section efficace totale \*).

Au moment où nous avons commencé notre travail, une grande confusion existait dans les publications relatives aux mesures de sections efficaces d'échange. Pour de nombreuses raisons, on ne peut accorder qu'une confiance très limitée à beaucoup de résultats qui figurent dans ces articles.

Les sections efficaces d'échange sont en effet déduites de mesures de temps de relaxation effectuées par des méthodes optiques. Une première difficulté est la suivante : beaucoup d'auteurs n'ont pas tenu compte de ce qu'un signal optique représente, suivant les conditions, des observables différentes attachées au système atomique étudié; ces dernières changent suivant la direction, la polarisation, la composition spectrale du faisceau détecteur utilisé

---

\* ) Nous donnerons les références relatives aux mesures de section efficace totale d'échange de spin au chapitre VIII.

et beaucoup d'auteurs ont négligé le fait qu'elles relaxent de façon différente. Or, dans beaucoup de cas, les caractéristiques du faisceau n'ont pas été précisées et il est difficile de savoir l'observable dont la relaxation est étudiée. Trop souvent ~~de même~~, et sans aucune justification, ou en contradiction certaine avec les expériences, une courbe de relaxation a été assimilée à une exponentielle. D'autres fois, même si l'observable a été précisée, il n'a pas été tenu compte du fait que sa relaxation dépend des conditions initiales (par exemple l'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  est très différente si  $\langle S^0 \rangle \neq 0$  et si  $\langle S^0 \rangle = 0$ ).

Enfin, l'échange a été souvent décrit au début comme un simple transfert de populations entre les 2 niveaux d'un alcalin hypothétique sans spin nucléaire. Or, il est clair que ce dernier joue un rôle essentiel : par exemple, dans un tel modèle, il n'existe que l'observable  $\langle S^0 \rangle$ ;  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  et  $\langle I^0 \rangle$  ne peuvent être définies; entre de tels atomes identiques, les collisions d'échange sont sans effet. Le seul cas traité en tenant compte du spin nucléaire était celui de l'hydrogène qui, à beaucoup d'égards, est très particulier. Le formalisme adopté est très compliqué et difficilement généralisable aux cas où  $I > 1/2$ .

Certains expérimentateurs opéraient sur un mélange d'isotopes. Ceci soulève d'autres problèmes : par exemple, l'échange affecte très peu la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$  s'il a lieu entre atomes identiques; il n'en est pas de même s'il a lieu entre atomes différents.

Ajoutons aussi qu'une autre cause de la dispersion des mesures de sections efficaces d'échange est la grande incertitude qui règne quant aux valeurs des pressions de vapeur saturante des alcalins à une température donnée. Pour le rubidium, par exemple, les divers résultats diffèrent par un facteur qui peut atteindre 3.

Il était donc important de reprendre la question. Il fallait plus particulièrement analyser sur le plan théorique le problème de l'échange entre

atomes identiques, et tenir compte de l'effet du spin nucléaire sur la relaxation des diverses observables (nous avons déjà publié sur ce sujet de nombreux résultats (JP) ). On peut aussi remarquer que l'ordre de grandeur des sections efficaces mesurées laissait très peu de doute sur l'origine de l'interaction entre alcalins, interaction d'échange. Cependant, seule une étude détaillée de la relaxation permet de prouver qu'il s'agit effectivement d'une interaction d'échange : pour cela, on confronte les valeurs théoriques et expérimentales des rapports des différentes constantes de temps qui apparaissent dans l'évolution des diverses observables. Au vu de nombreuses mésaventures qui sont arrivées dans d'autres circonstances, ce genre de confrontation est fort nécessaire !

Le présent mémoire résume notre travail sur les questions précédentes. Il comprend deux parties, l'une théorique, l'autre expérimentale.

Dans le premier chapitre de la partie théorique, nous donnons une description détaillée d'une collision entre deux atomes identiques ou différents : nous montrons que l'application du principe de Pauli explique l'échange des spins électroniques et nous calculons la matrice densité d'un atome 1 après collision avec un atome 2, en fonction des matrices densités, avant collision, des atomes 1 et 2. Au cours de ce chapitre, nous retrouvons un certain nombre de résultats donnés par BALLING, HANSON et PIPKIN (23).

Nous écrivons ensuite, dans le chapitre II, l'évolution globale de la matrice densité en tenant compte des collisions d'échange et, dans les intervalles de temps entre les collisions, du couplage hyperfin de  $\vec{S}$  et  $\vec{I}$  et de l'interaction Zeeman avec le champ magnétique.

Au chapitre III, nous tirons les conséquences des équations obtenues. Nous étudions la manière dont diverses observables évoluent en fonction du temps, en particulier,  $\langle S^0 \rangle$ ,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  et  $\langle S^0 \rangle_\phi$  lorsque  $\langle S^0 \rangle_{\phi_1} = 0$  ( $\langle S^0 \rangle_\phi$  et  $\langle S^0 \rangle_{\phi_1}$  étant les polarisations électroniques longitudinales dans les niveaux

hyperfins  $\phi = I + \frac{1}{2}$  et  $\phi' = I - \frac{1}{2}$ ). Nous calculons aussi l'état stationnaire de ce système atomique sous l'effet des seules collisions d'échange. Nous avons traité séparément les cas des atomes identiques et des atomes différents.

Connaissant par ailleurs <sup>(15)</sup> l'effet des collisions sur une paroi recouverte d'un enduit de paraffine, nous déduisons l'évolution réelle des atomes dans une cellule; nous obtenons celle de  $\langle S^0 \rangle$  par un calcul numérique (chapitre IV).

La partie expérimentale de notre travail comprend deux études : vérification expérimentale quantitative des résultats prévus par l'étude théorique sur la relaxation d'échange et mesure des sections efficaces d'échange pour divers couples d'alcalins (Cs, <sup>85</sup>Rb, <sup>87</sup>Rb, K), à partir de détermination de temps de relaxation d'atomes orientés optiquement <sup>(24)</sup>.

Nous exposons les méthodes de mesures au chapitre V et décrivons les montages utilisés au chapitre VI.

Le chapitre VII donne les résultats des mesures pour les observables citées ci-dessus; l'accord entre la théorie et l'expérience est excellent.

Nous décrivons enfin, au chapitre VIII, les mesures de sections efficaces faites sur K, Rb et Cs, et en particulier, une méthode qui donne le rapport des sections efficaces de façon précise, sans avoir à connaître, en valeur absolue, le nombre d'atomes présents dans la cellule.

C H A P I T R E I

DESCRIPTION D'UNE COLLISION

A) INTRODUCTION

Nous cherchons l'effet d'une collision entre deux atomes alcalins dans leur état fondamental  $^2S_{1/2}$  sur l'état de spin de chacun d'eux; nous supposons qu'après la collision, les atomes sont encore dans l'état  $^2S_{1/2}$ .

Chaque atome se compose d'un électron de valence et d'un coeur formé du noyau et des couches électroniques complètes. Dans une excellente approximation, le potentiel interatomique  $\mathcal{V}$  est la somme des interactions électrostatiques entre les diverses particules <sup>du</sup> système; nous négligeons, pendant la collision, toutes les interactions magnétiques qui sont beaucoup plus faibles : l'action du champ magnétique extérieur, l'interaction dipôle-dipôle entre les spins électroniques, les divers couplages spin-orbite. Nous négligeons aussi, pendant le temps que dure la collision, le couplage hyperfin entre les spins nucléaires et électroniques, la collision durant un temps trop court pour que ce couplage ait le temps de provoquer une évolution appréciable du système et, par suite, de se manifester. Dans cette approximation,  $\mathcal{V}$  est donc indépendant des spins électroniques et nucléaires; il ne peut agir sur eux : au cours de la collision, la direction du spin d'un électron ou d'un noyau donnés ne varie pas.

Nous allons voir, cependant, qu'il y a une amplitude de probabilité non nulle pour qu'au cours de la collision, les deux atomes alcalins échangent leur électron de valence (nous négligeons, au cours de la collision, tout échange d'électrons appartenant aux couches fermées). On dit alors qu'il y a eu "collision d'échange".

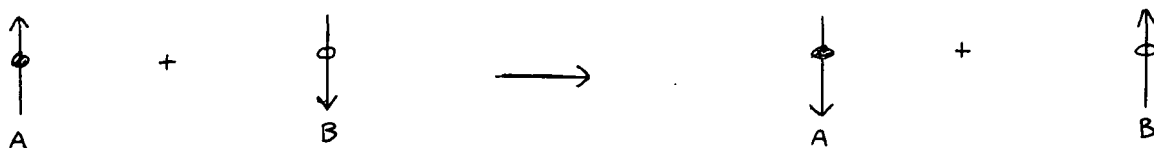


FIGURE I

Si les deux alcalins ont, avant la collision, une polarisation électronique différente, la polarisation électronique de chacun d'eux change après la collision (fig. 1). C'est pourquoi, on parle aussi de "collisions d'échange de spins électroniques".

Notre premier problème est, connaissant l'état des deux atomes avant la collision ( $t = -\infty$ ), de déterminer ce qu'il est devenu après la collision ( $t = +\infty$ ). Il nous faut, pour cela, calculer l'opérateur d'évolution  $U(+\infty, -\infty)$ , c'est-à-dire la matrice S. C'est ce que nous faisons dans le paragraphe B. Après avoir défini nos notations, nous déterminons la forme générale de la matrice S, pour des collisions entre des atomes alcalins différents, puis entre des atomes identiques. Nous tenons en effet compte, avec le plus grand soin, du principe de Pauli d'après lequel le vecteur d'état du système doit avoir des propriétés de symétrie bien définies par rapport à l'échange de deux particules identiques (électrons de valence, noyaux si A et B sont identiques). Moyennant une approximation adiabatique justifiée par le fait que la vitesse relative des deux atomes est faible, nous déterminons ensuite une expression approchée de S. Le résultat auquel nous aboutissons est le suivant : tout se passe comme si les deux électrons de valence ne s'échangeaient pas, l'interaction électrostatique entre les deux atomes, indépendante des spins,  $\psi$ , étant remplacée par une interaction, dépendant des spins, de la forme  $J'(r) + J(r) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  (r, distance entre les deux atomes,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , spins électroniques).



Connaissant  $S$ , nous pouvons alors (§ C) calculer la matrice densité (relative aux degrés de liberté internes) de chacun des deux atomes après la collision.

Enfin, dans le paragraphe D, nous utilisons les matrices densités ainsi obtenues pour calculer l'effet d'une collision d'échange sur certaines observables.

## B) ETUDE DE LA MATRICE S

### 1) Description des atomes :

Les atomes possèdent des degrés de liberté internes et des degrés de liberté externes.

#### a) Degrés de liberté internes :

L'atome 1 est constitué du coeur A et de l'électron  $e_1$ . Nous représentons son état interne avant la collision à l'aide d'une superposition linéaire de vecteurs du type  $|\phi_1\rangle = u_A(e_1) \alpha(e_1) m_I(A) \rangle$ .  $u_A(e_1)$  décrit l'état des variables orbitales de l'électron  $e_1$  (orbitale S autour de A);  $\alpha(e_1)$  décrit l'état des variables de spin électronique de  $e_1$ , repéré par la valeur propre  $\pm 1/2$  de la composante du spin suivant une direction donnée Oz,  $S_{1z}$ ;  $m_I(A)$  décrit l'état des variables de spin nucléaire de A ( $m_I$ , valeur propre de  $(I_A)_z$ ).

De même, l'état interne de l'atome 2 avant collision est une superposition linéaire de vecteurs  $|\phi_2\rangle = |u_B(e_2) \beta(e_2) m'_I(B) \rangle$ .

Après collision, les atomes sont encore dans l'état fondamental  $^2S_{1/2}$ ; les vecteurs d'états des atomes 1 et 2 sont donc des superpositions d'états  $|\phi'_1\rangle = |u_A(e_1) \gamma(e_1) m''_I(A) \rangle$  et  $|\phi'_2\rangle = |u_B(e_2) \delta(e_2) m'''_I(B) \rangle$ .

#### b) Degrés de liberté externes :

Les atomes 1 et 2, de masses  $m_1$  et  $m_2$ , ont, avant la collision, les vitesses  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$ ; leur vitesse relative est  $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  et leur distance  $\vec{r}$ .

Le mouvement des deux atomes résulte (25, p. 323) de la composition de deux mouvements : celui du centre de masse, rectiligne uniforme, dont nous ne nous préoccupons pas et celui, que nous voulons étudier, de la "particule relative" de masse  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  diffusée par le potentiel  $\mathcal{V}$ . L'impulsion relative est  $\hbar \vec{k}_0 = m \vec{v}$  avant collision; après collision, elle vaut  $\hbar \vec{k}$ ; l'angle entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$  vaut  $\theta$ .

Pour travailler avec des fonctions d'onde normées, nous supposons que les deux atomes sont dans un cube de côté  $L$ ,  $L$  étant très grand devant toutes les autres dimensions intervenant dans le problème et nous utiliserons des conditions aux limites périodiques. En représentation  $\vec{r}$ , la fonction d'onde qui décrit les degrés de liberté externes de la particule relative incidente de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  est :

$$\langle \vec{r} | \vec{k}_0 \rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$$

c) Vecteur d'état de l'ensemble des deux atomes :

Nous admettons que les deux atomes n'ont aucune corrélation avant la collision : ceci suppose que deux atomes qui viennent d'entrer en collision n'ont aucune chance de se rencontrer immédiatement à nouveau; cette hypothèse est toujours largement vérifiée dans nos expériences.

Lorsque A est différent de B, le vecteur d'état de l'ensemble des deux atomes doit être antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons de valence; c'est une superposition d'états :

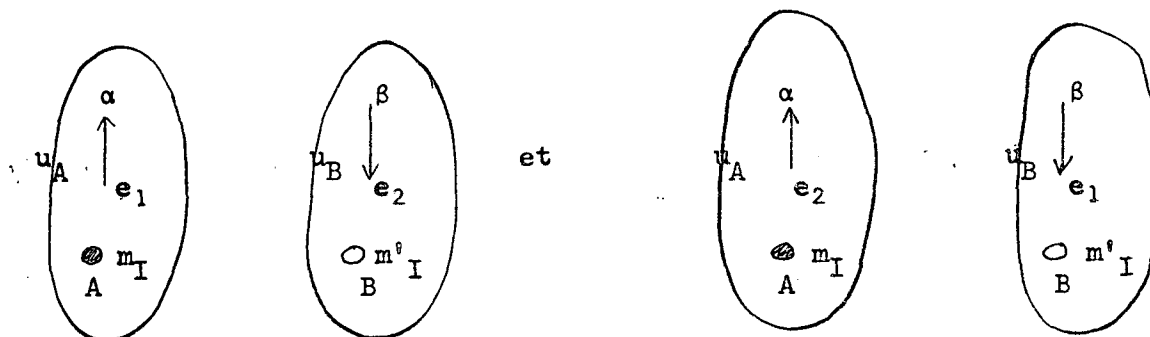
$$| \psi^i \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - P_e) | \phi_1 \phi_2, \vec{k}_0 \rangle$$

$P_e$  est l'opérateur unitaire qui échange à la fois les coordonnées orbitales et de spin des deux électrons. Développons  $| \psi^i \rangle$  pour préciser la signification de tous les termes :

$$| \psi^i \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( u_A(e_1) u_B(e_2) m_I(A) m_I'(B) \alpha(e_1) \beta(e_2) - u_A(e_2) u_B(e_1) m_I(A) m_I'(B) \alpha(e_2) \beta(e_1) \right) | \vec{k}_0 \rangle$$

.../...

$|\psi^i\rangle$  est la superposition des deux états



Les états de chaque atome sont les mêmes dans chaque cas. Seul le numéro de l'électron externe change.

De même, après collision, la fonction d'onde du système est une superposition des états du type :

$$|\psi^c\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - P_e) |\phi'_1 \phi'_2, \vec{k}\rangle.$$

Si les deux atomes sont identiques, la fonction d'onde totale doit être, de plus, antisymétrique par rapport à l'échange des coeurs A et B, puisque le spin nucléaire des alcalins est demi-entier. Les vecteurs d'états avant et après collision sont des superpositions de :

$$|\psi^i\rangle^S = \frac{1}{2} (1 - P_e) (1 - P_n) |\phi_1 \phi_2, \vec{k}_0\rangle$$

et

$$|\psi^c\rangle^S = \frac{1}{2} (1 - P_e) (1 - P_n) |\phi'_1 \phi'_2, \vec{k}\rangle$$

L'opérateur  $P_n$  échange A et B, et par suite change  $|\vec{k}_0\rangle$  en  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k}\rangle$  en  $|\vec{k}_0\rangle$ .

## 2) Forme générale de la matrice $S = U(+\infty, -\infty)$ .

Nous allons chercher la forme de l'élément de matrice  $\langle \psi^c | S | \psi^i \rangle$ .

.../...

Comme le potentiel  $\mathcal{V}$  est indépendant du spin,  $S$  commute avec les variables de spin :  $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{I}_A, \vec{I}_B$ .

$\mathcal{V}$  étant d'autre part symétrique par rapport à l'échange de 2 particules identiques, on a (25, p. 506) :

$$(S, P_e) = (S, P_n) = 0.$$

Nous traiterons le cas où les atomes sont différents, puis celui où ils sont identiques.

a) Atomes différents :

$$\langle \psi^c | S | \psi^i \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{k}, \phi_1^c \phi_2^i | (1 - P_e) S (1 - P_e) | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle$$

$P_e$  n'agit pas sur  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$ , il commute avec  $S$ ,  $P_e^2 = 1$ . On a donc :

$$(I.1) \quad \langle \psi^c | S | \psi^i \rangle = \langle \vec{k}, \phi_1^c \phi_2^i | S - P_e S | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle$$

Il revient donc au même de prendre l'élément de matrice de  $S$  entre états convenablement antisymétrisés ou de travailler avec des états non antisymétrisés,  $S$  étant remplacé par  $S - P_e S$ .

Voyons ce que représente chacun des 2 termes figurant au deuxième membre de (I.1). Comme  $S$  commute avec les variables de spin, nous avons :

$$(I.2) \quad \begin{aligned} \langle \vec{k}, \phi_1^c \phi_2^i | S | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle &= \langle \vec{k}, u_A(e_1) u_B(e_2) | S | \vec{k}_0, u_A(e_1) u_B(e_2) \rangle \times \\ &\times \langle \gamma(e_1) m_I''(A) \delta(e_2) m_I'''(B) | \alpha(e_1) m_I(A) \beta(e_2) m_I^i(B) \rangle \\ &= S_d(\theta) \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} \delta_{m_I'' m_I'''} \delta_{m_I^c m_I^i} \end{aligned}$$

en posant :

$$(I.3) \quad \begin{aligned} S_d(\theta) &= \langle \vec{k} | S_d | \vec{k}_0 \rangle \\ &= \langle \vec{k}, u_A(e_1) u_B(e_2) | S | \vec{k}_0, u_A(e_1) u_B(e_2) \rangle \end{aligned}$$

De même

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k}, \phi_1^i \phi_2^i | P_e S | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle &= \langle \vec{k}, u_A(e_2) u_B(e_1) | S | \vec{k}_0, u_A(e_1) u_B(e_2) \rangle \times \\
 \text{(I.4)} \quad &\times \langle \gamma(e_2) m_I''(A) \delta(e_1) m_I'''(B) | \alpha(e_1) m_I(A) \beta(e_2) m_I'(B) \rangle \\
 &= S_e(\theta) \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} \delta_{m_I m_I''} \delta_{m_I' m_I'''}
 \end{aligned}$$

en posant

$$\begin{aligned}
 S_e(\theta) &= \langle \vec{k} | S_e | \vec{k}_0 \rangle \\
 \text{(I.5)} \quad &= \langle \vec{k}, u_A(e_2) u_B(e_1) | S | \vec{k}_0, u_A(e_1) u_B(e_2) \rangle
 \end{aligned}$$

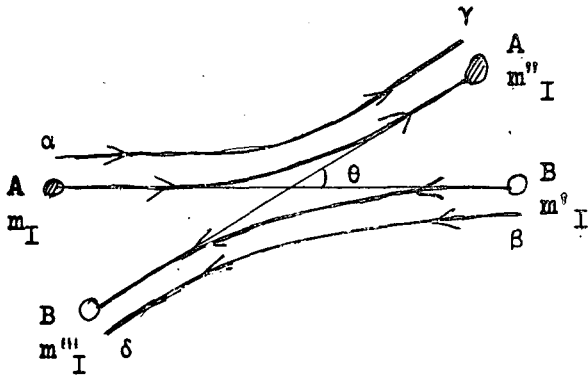


FIGURE 2

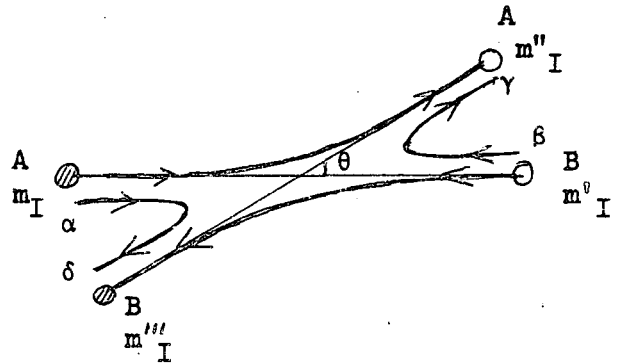


FIGURE 3

Le terme (I.2) représente l'amplitude de probabilité pour que les deux atomes soient déviés de l'angle  $\theta$ , les deux électrons de valence ne s'étant pas échangés (fig. 2). On voit en effet que  $u_A(e_1)$  figure à droite et à gauche de  $S$  : l'électron  $e_1$ , lié à A avant collision, reste lié à A après collision. De même pour  $e_2$  et B. Nous appellerons un tel processus, processus direct, (par opposition au processus d'échange où les deux électrons s'échangent), d'où la notation  $S_d(\theta)$ ,  $S_d$ . Les interactions ne dépendant pas du spin, le spin de chaque particule ne change pas tout au long de la trajectoire (fig. 2), ce qui explique les termes  $\delta_{\alpha\gamma}$ ,  $\delta_{\beta\delta}$ ,  $\delta_{m_I m_I''}$ ,  $\delta_{m_I' m_I'''}$ .

.../...

Le terme (I.4) représente l'amplitude de probabilité pour que les deux atomes soient déviés de l'angle  $\theta$ , les deux électrons de valence s'étant échangés (fig. 3). A droite de S,  $e_1$  figure en effet dans  $u_A(e_1)$ , à gauche dans  $u_B(e_1)$  :  $e_1$ , lié à A avant collision, devient lié à B après collision; de même,  $e_2$ , lié à B avant collision, devient lié à A après collision. Nous avons ici un processus d'échange, d'où la notation  $S_e(\theta)$ ,  $S_e$ . Le spin se conservant le long de chaque trajectoire, on comprend aussi maintenant pourquoi, au lieu de  $\delta_{\alpha\gamma}$ , on a  $\delta_{\alpha\delta}$  et, au lieu de  $\delta_{\beta\delta}$ , on a  $\delta_{\beta\gamma}$  (par contre, on a toujours  $\delta_{m_I m'_I}$  et  $\delta_{m''_I m'''_I}$ ).

Nous voyons ainsi, qu'étant donnés un état initial et un état final, il y a deux types "d'histoire" permettant de passer de l'un à l'autre, représentés par les figures 2 et 3. A chacun de ces deux types d'"histoire" correspond une amplitude de probabilité donnée par (I.2) et (I.4). Si, par exemple, par suite des termes de spin, une seule de ces deux amplitudes de probabilité est non nulle, on sait exactement par quelle "histoire" le système est passé. Si, par contre, les deux amplitudes sont simultanément différentes de zéro (et si on ne fait aucune mesure sur le système pendant la collision), on ne peut dire par quelle "histoire" le système est passé car les deux électrons sont des particules indiscernables. Il y a alors interférence entre les deux amplitudes de probabilité. On voit sur (I.1) qu'il faut retrancher les deux amplitudes de probabilité pour avoir l'amplitude globale de diffusion. Ceci est normal car les deux "histoires" représentées sur les figures 2 et 3 ne diffèrent que par l'échange de deux électrons, c'est-à-dire de deux fermions <sup>(26)</sup>.

Revenons aux formules (I.2) et (I.4). Les opérateurs  $S_d$  et  $S_e$  définis par (I.3) et (I.5) n'agissent plus que sur les variables externes de la particule relative (on a intégré par rapport aux coordonnées orbitales des deux électrons).  $\langle \vec{k} | S_{d,e} | \vec{k}_0 \rangle$  ne dépendent que de l'angle  $\theta$  entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_0$ . Les parties de spin de (I.2) et (I.4) peuvent donc s'écrire respectivement comme

les éléments de matrice entre l'état initial et l'état final de I et  $\Pi_e$ , I étant l'opérateur unité et  $\Pi_e$  l'opérateur d'échange des deux électrons agissant dans l'espace des variables de spin (opérateur d'échange de spin électronique). En intégrant par rapport aux coordonnées orbitales, on peut ainsi réécrire l'amplitude de diffusion sous la forme :

$$(I.6) \quad \langle \psi^c | S | \psi^i \rangle = \langle \vec{k}, \gamma(e_1) m_I''(A) \delta(e_2) m_I'''(B) | S_d I - S_e \Pi_e | \vec{k}_0, \alpha(e_1) m_I(A) \beta(e_2) m_I'(B) \rangle$$

Remarque : L'opérateur d'échange de spin électronique s'écrit (JP) :

$$(I.7) \quad \Pi_e = \frac{I}{2} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

On a alors :

$$(I.8) \quad \bar{S} = S_d I - S_e \Pi_e = (S_d - \frac{1}{2} S_e) I - 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 S_e$$

La formule (I.6) appelle la remarque suivante : tout se passe comme si chaque électron restait lié à son noyau, c'est-à-dire comme si les "histoires" de la figure 3 étaient interdites, à condition toutefois d'utiliser entre l'état initial et l'état final l'opérateur  $\bar{S}$  de la formule (I.8) contenant un terme  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  dépendant des spins. Autrement dit, on peut ne considérer que les "histoires" de la figure 2, mais, maintenant, l'orientation d'un spin électronique peut changer le long de la trajectoire, le terme en  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  rendant la collision inélastique en ce qui concerne les degrés de liberté de spin.

b) Atomes identiques :

Si A et B sont identiques, on peut aisément prévoir qu'il y a quatre types d' "histoire" différents permettant de passer de l'état initial à l'état final : celles déjà représentées sur les figures 2 et 3 et celles représentées par les figures 4 et 5 où l'angle de déviation des deux noyaux

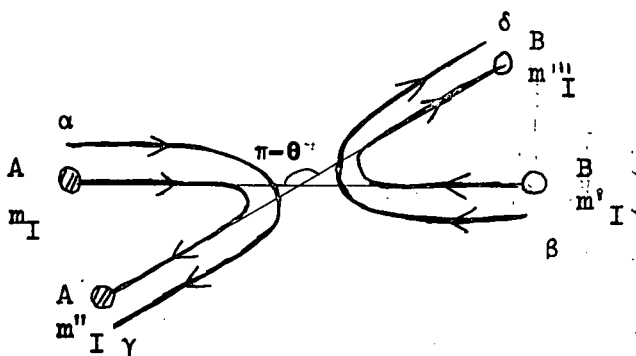


FIGURE 4

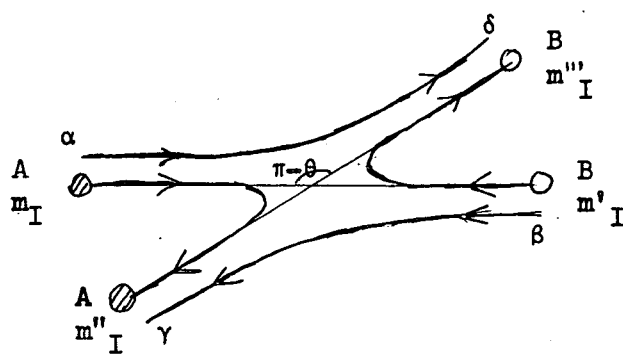


FIGURE 5

est maintenant  $\pi - \theta$  au lieu d'être  $\theta$ . On peut aisément deviner les amplitudes de probabilité associées aux "histoires" des figures 4 et 5. Le processus de la figure 4 est un processus direct électronique (les électrons restent liés à leurs noyaux). L'amplitude de probabilité correspondante doit donc s'écrire, puisque les divers spins ne changent pas au cours de la collision :

$$(I.9) \quad S_d (\pi - \theta) \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} \delta_{m_I m''_I} \delta_{m'_I m'''_I}$$

De même, l'amplitude de probabilité associée à la figure 5, correspondant à un processus d'échange électronique, est :

$$(I.10) \quad S_e (\pi - \theta) \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} \delta_{m_I m''_I} \delta_{m'_I m'''_I}$$

Pour des atomes alcalins, les noyaux (ou plus exactement les coeurs) A et B sont des fermions. Le processus de la figure 4 diffère de celui de la figure 2 par deux échanges de deux fermions (celui des électrons et celui des noyaux); le processus de la figure 5 diffère de celui de la figure 2 par un échange de fermions (celui des noyaux). L'amplitude (I.9) doit donc interférer avec l'amplitude (I.2) avec le signe +, alors que l'amplitude (I.10) doit



interférer avec le signe -.

Retrouvons maintenant ces résultats de façon rigoureuse. On a :

$${}^S \langle \psi^c | S | \psi^i \rangle^S = \langle \vec{k}, \phi_1' \phi_2' | (1-P_e)(1-P_n) S (1-P_e)(1-P_n) | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle$$

puisque  $\psi^c$  et  $\psi^i$  sont maintenant antisymétrisés non seulement par rapport à l'échange des électrons mais aussi par rapport à celui des noyaux.

$S$  commute avec  $P_e$  et  $P_n$ ;  $P_e$  et  $P_n$  commutent entre eux;  $P_e^2 = 1$  et  $P_n^2 = 1$ , donc :

$$(1-P_e)^2 (1-P_n)^2 = 4 (1-P_e) (1-P_n) = 4 (1-P_e + P_e P_n - P_n).$$

On a donc finalement :

$$(I.11) \quad {}^S \langle \psi^c | S | \psi^i \rangle^S = \langle \vec{k}, \phi_1' \phi_2' | S - P_e S + P_e P_n S - P_n S | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle$$

Nous retrouvons bien que l'amplitude de probabilité de diffusion est une somme de quatre termes, correspondant respectivement aux processus des figures 2, 3, 4, 5, les signes étant ceux prévus plus haut.

En intégrant par rapport aux variables orbitales des deux électrons, on obtient facilement, comme plus haut :

$$(I.12) \quad {}^S \langle \psi^c | S | \psi^i \rangle^S = \langle \vec{k}, \phi_1' \phi_2' | S_d I - \Pi_e S_e + \Pi_e P_n S_d - P_n S_e | \vec{k}_0, \phi_1 \phi_2 \rangle$$

Rappelons que  $P_n$ , opérateur d'échange des deux noyaux, change  $| \vec{k} \rangle$  en  $| -\vec{k} \rangle$  et échange les coordonnées de spin nucléaire.

Remarque : Comme  $\Pi_e^2 = I$ , on peut écrire :

$$(I.13) \quad S_d I - \Pi_e S_e + \Pi_e P_n S_d - P_n S_e = (1 + \Pi_e P_n) (S_d I - \Pi_e S_e) = (1 + M) \bar{S}$$

avec :

$$\bar{S} = S_d I - \Pi_e S_e \quad \text{déjà défini en (I.8)}$$

$$(I.14) \quad M = \Pi_e P_n$$

M est un opérateur qui transforme, d'une part  $\vec{k}$  en  $-\vec{k}$ , et qui, d'autre part, échange les coordonnées de spin électronique et nucléaire; il n'agit pas sur les coordonnées orbitales. Nous l'appellerons cependant opérateur d'échange des deux atomes, puisque les variables orbitales disparaissent dans notre formalisme.

On peut donc écrire :

$$(I.15) \quad \begin{aligned} \int \langle \psi^c | S | \psi^i \rangle^S = & \langle \vec{k}, \gamma(e_1) m''_I(A) \delta(e_2) m'''_I(B) | \bar{S} | \vec{k}_0, \alpha(e_1) m_I(A) \beta(e_2) m'_I(B) \rangle \\ & + \langle \vec{k}, \gamma(e_1) m''_I(A) \delta(e_2) m'''_I(B) | M \bar{S} | \vec{k}_0, \alpha(e_1) m_I(A) \beta(e_2) m'_I(B) \rangle \end{aligned}$$

Comme nous l'avons déjà souligné plus haut, tout se passe comme si chaque électron restait toujours lié à son noyau (les processus d'échange électronique des figures 3 et 5 étant interdits) à condition d'utiliser la matrice  $\bar{S}$  dépendant de  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . On peut alors considérer chaque alcalin comme un boson, puisqu'il est constitué par la réunion de deux fermions et qu'au cours de la collision il conserve son intégrité. Comme les deux alcalins sont identiques, il y a cependant deux "histoires" différentes conduisant de l'état initial à l'état final et représentées par les figures 2 et 4. Il faut faire interférer les amplitudes de probabilité correspondantes avec le signe +, puisque les deux histoires diffèrent par l'échange de deux bosons. C'est ce qu'exprime la formule (I.15).

Le résultat précédent est souvent donné dans la littérature sans justification rigoureuse. Notons qu'il n'a rien d'évident. Dans le processus réel de collision, les électrons de valence des deux alcalins peuvent s'échanger. Chacun des deux atomes ne conserve donc pas son intégrité et ne peut, par suite, être considéré comme un boson. Il faut, comme nous l'avons fait, antisymétriser le vecteur d'état séparément par rapport à l'échange des électrons et des noyaux (nous avons utilisé  $\frac{1}{2} (1-P_e)(1-P_n)$  et non pas  $\frac{1}{\sqrt{2}} (1+P_e P_n)$ ).

Et il se trouve qu'on peut réinterpréter mathématiquement le résultat final en

disant que tout se passe comme si les deux alcalins conservaient leur intégrité; l'interaction réelle étant remplacée par une interaction fictive dépendant des spins.

En conclusion, nous avons, dans ce paragraphe 2, calculé l'amplitude de diffusion d'un état initial vers un état final, que les deux atomes soient identiques ou non, et nous avons montré que tout le problème se ramène au calcul de  $S_d(\theta)$  et  $S_e(\theta)$ .

### 3) Calcul de $S_d$ et de $S_e$ . Approximation adiabatique.

Les calculs du paragraphe précédent sont rigoureux (la seule approximation faite est que l'on néglige les interactions magnétiques entre les deux atomes devant les interactions électrostatiques).

Nous allons maintenant faire une approximation supplémentaire, l'approximation adiabatique, justifiée par le fait que le mouvement relatif des deux noyaux est lent devant celui des électrons autour des noyaux. On peut alors, comme pour une molécule, séparer le mouvement des électrons et celui des noyaux (théorème de Born-Oppenheimer) : on commence par étudier le mouvement des électrons, les noyaux étant fixés et situés à une distance  $r$  l'un de l'autre; soient  $V_n(r)$  les valeurs propres de l'énergie du système électronique pour cette valeur fixe de  $r$ . En fait,  $r$  varie mais suffisamment lentement pour que le système électronique prenne à chaque instant la configuration qu'il aurait en supposant les noyaux figés au même instant. On montre enfin que le mouvement des noyaux est le même que celui de deux particules dont l'énergie d'interaction est  $V_n(r)$ .

#### a) Calcul de $V_n(r)$ :

L'interaction entre les 2 atomes,  $\mathcal{V}$ , est la somme des interactions électrostatiques entre toutes les particules prises 2 à 2.

.../...

Soit  $r$  la distance entre les 2 noyaux supposés fixes. Les valeurs propres de l'énergie du système électronique,  $V_n(r)$ , sont fortement dégénérées.

Cependant, à cause du principe de Pauli, il existe, entre les positions des deux électrons, des corrélations qui dépendent de l'orientation relative de leurs spins : on sait, en effet, que la probabilité de trouver, au même point, deux électrons de spins parallèles, est nulle. Par suite, l'énergie électrostatique du système, qui dépend des positions relatives des deux électrons, dépend de l'orientation relative de leurs spins, bien que  $\mathcal{V}$  commute avec les variables de spin.

Il n'est donc pas étonnant que la dégénérescence de  $V_n(r)$  soit partiellement levée comme si le potentiel  $\mathcal{V}$  dépendait des variables de spin. Après calculs, on trouve que  $V_n(r)$  peut prendre deux valeurs :

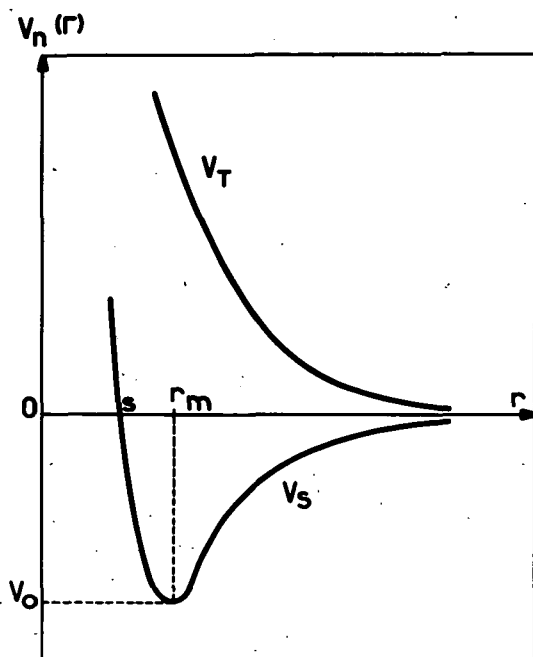


FIGURE 6.

-  $V_S(r)$ ; dans ce cas, la partie orbitale de la fonction d'onde est symétrique par rapport aux coordonnées des électrons de valence et la partie de spin est antisymétrique dans l'échange des deux électrons; c'est l'état singulet de spin.  $V_S$  passe par un minimum  $V_0$  pour une certaine distance  $r_m$  entre A et B; c'est donc un état stable, il correspond à des spins antiparallèles.

-  $V_T(r)$ ; la partie orbitale de la fonction d'onde est alors antisymétrique et la partie de spin symétrique dans l'échange des électrons. Cet état triplet de spin correspond à des spins parallèles qui se repoussent.

Nous avons négligé l'énergie d'interaction entre les moments magnétiques portés par les électrons; ceci est tout à fait justifié puisque cette énergie vaut environ  $\frac{4\mu_B^2 M^2}{d^3}$  soit  $2 \cdot 10^{-4}$  eV pour deux spins à une distance

$d \sim 1 \text{ \AA}$  et que  $V_0$  (cf. fig. 6) est de l'ordre de 1 eV.

Lorsque  $r$  varie, par suite de l'approximation adiabatique, il n'y a pas de transition entre les deux niveaux d'énergie  $V_S$  et  $V_T$ . Nous avons le droit de faire cette approximation qui nécessite  $\tau_c \gg \frac{1}{V}$  ( $\tau_c$ , durée de collision,  $V = V_T - V_S \sim V_0$ ). En effet  $\tau_c \sim 10^{-11}$  s et  $V_0 \sim 5$  eV pour H (soit  $10^{15}$  Hz) et 0,5 eV pour les alcalins (soit  $10^{14}$  Hz). Il peut cependant y avoir des transitions entre sous-niveaux hyperfins de l'état fondamental d'un atome, car l'énergie en jeu n'est alors que  $E \sim 10^9$  à  $10^{10}$  Hz et  $\tau_c \cdot E \ll 1$ .

b) Calcul de  $S_d$  et de  $S_e$  :

Nous allons appliquer ici les considérations générales du paragraphe I-B-2 aux cas où les atomes sont, avant collision, dans un état triplet T ou un état singulet S de spin électronique. Dans les deux éventualités, les éléments de la matrice S se calculent à partir de la matrice  $\bar{S}(\theta)$ , avec

$$\bar{S} = S_d I - \Pi_e S_e,$$

où  $S_d$  et  $S_e$  ne dépendent pas des spins et où  $\Pi_e$ , opérateur d'échange des spins

électroniques a pour valeur dans les états T et S :

$$\langle \Pi_e \rangle_T = 1 \qquad \langle \Pi_e \rangle_S = -1$$

Lorsque les atomes sont initialement dans l'état T, ils y sont encore après diffusion sous l'angle  $\theta$  (approximation adiabatique). Soit  $S_T(\theta)$  l'amplitude de diffusion dans le potentiel  $V_T(r)$  de la figure 6. On a :

$$I.16) \quad S_T(\theta) = \langle \bar{S}(\theta) \rangle_T = S_d(\theta) - S_e(\theta)$$

De même, lorsque les atomes sont initialement dans l'état S, ils y restent. En désignant par  $S_S(\theta)$  l'amplitude de diffusion dans le potentiel  $V_S(r)$ , on a :

$$I.17) \quad S_S(\theta) = \langle \bar{S}(\theta) \rangle_S = S_d(\theta) + S_e(\theta),$$

de sorte que, de (I.16) et (I.17), on tire :

$$I.18) \quad S_d(\theta) = \frac{1}{2} (S_S(\theta) + S_T(\theta))$$

$$I.19) \quad S_e(\theta) = \frac{1}{2} (S_S(\theta) - S_T(\theta))$$

Nous avons donc ramené notre problème à celui du calcul des amplitudes de probabilité de diffusion dans les potentiels  $V_T(r)$  et  $V_S(r)$ .

Soient  $P_T$  et  $P_S$  les projecteurs dans les états T et S, ( $P_T + P_S = 1$ ).

On a  $\Pi_e P_T = P_T$ ,  $\Pi_e P_S = -P_S$  et, par suite :

$$I.20) \quad \Pi_e = P_T - P_S$$

Combinant (I.18)(I.19) et (I.20), on obtient la relation importante :

$$I.21) \quad \bar{S} = S_d I - S_e \Pi_e = S_T P_T + S_S P_S$$

$P_S$  et  $P_T$  étant orthogonaux, on peut dire encore que  $\bar{S}$  est la matrice S associée au potentiel :

$$W(r) = V_S P_S + V_T P_T$$

Si  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont les spins électroniques des atomes 1 et 2

$$(I.22) \quad P_S = \frac{1}{4} - \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \qquad P_T = \frac{3}{4} + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$(I.23) \quad W(r) = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + J' = (V_T - V_S) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \frac{1}{4} (3 V_T + V_S)$$

$J$  et  $J'$  ne dépendent que de  $r$ , mais non des degrés de liberté internes des atomes ni de leurs vitesses.

L'approximation adiabatique nous a permis de calculer  $W(r)$  qui n'est autre que l'interaction "fictive" entre les 2 alcalins, que nous avons introduite à la fin du paragraphe précédent. Le terme  $J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  permet le renversement simultané des spins  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  (flip-flop) soit encore l'échange des spins électroniques qui est d'autant plus probable que  $V_T - V_S$  est plus grand.

En dehors de la collision, les fonctions d'onde des deux atomes évoluent sous la seule influence des hamiltoniens statiques  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$ ; ils représentent les couplages entre les spins électroniques et nucléaires  $\vec{S}_1$  et  $\vec{I}_1$  d'une part,  $\vec{S}_2$  et  $\vec{I}_2$  d'autre part et l'interaction Zeeman avec le champ magnétique. Cette évolution se fait à des fréquences  $E_{ij}/h$  où  $E_{ij}$  est la différence d'énergie entre deux sous-niveaux  $i$  et  $j$  de l'état fondamental; les fréquences  $E_{ij}/h$  les plus élevées sont de l'ordre de la fréquence associée à la structure hyperfine, soit  $10^{10}$  Hz.

Nous avons négligé l'action de  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  pendant la collision. En fait, le système évolue sous l'influence de :

$$a_1 \vec{I}_1 \cdot \vec{S}_1 + a_2 \vec{I}_2 \cdot \vec{S}_2 + J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + J'$$

$J$  n'agit pas sur les variables internes des atomes. Comme  $J \gg a_1$  et  $a_2$ ,  $\vec{I}_1$  et  $\vec{S}_1$  sont découplés pendant la collision; de même  $\vec{I}_2$  et  $\vec{S}_2$  le sont;  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont couplés par l'interaction d'échange. La collision durant un temps très court  $\tau_c \sim 10^{-11}$  s, on a  $\mathcal{H}_1 \tau_c$  et  $\mathcal{H}_2 \tau_c \ll 1$ , mais  $W(r) \tau_c \gg 1$ . L'évolution du système due à  $\mathcal{H}_1$  et à  $\mathcal{H}_2$  est donc bien négligeable; seule importe celle due à  $W(r)$ .

.../...

C) CALCUL DE LA MATRICE DENSITE APRES COLLISION

1) Introduction

Le problème est le suivant : quelle est la matrice densité,  $\rho_1^c$ , de l'atome 1 qui vient de subir une collision avec un atome 2, les matrices densités des deux atomes étant  $\rho_1$  et  $\rho_2$  avant la collision (fig. 7).

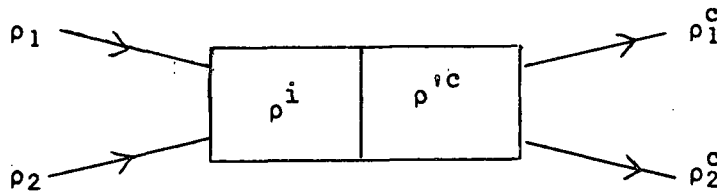


FIGURE 7

$\rho^i$  est la matrice densité de l'ensemble des deux atomes avant la collision,  $\rho^i c$  celle de l'ensemble des deux atomes après la collision.

$\rho$  est une matrice qui caractérise uniquement les degrés de liberté internes du système qu'elle décrit. Lorsque nous voudrons préciser en plus les degrés de liberté externes, nous utiliserons la matrice  $\sigma$  qui dépend à la fois des degrés de liberté internes et du vecteur d'onde relatif  $\vec{k}$  des deux atomes. Nous avons la relation :

$$(I.24) \quad \rho = \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \sigma | \vec{k} \rangle = \text{Tr}_{\vec{k}} \sigma$$

$\rho$  est la trace de  $\sigma$  par rapport aux variables externes.

Pour nos mesures, c'est  $\rho$  qui est important, puisque ces mesures portent sur l'état angulaire des atomes et non sur leur mouvement.



Pour simplifier nos notations, nous désignons par  $|\ell\rangle, |m\rangle, \dots$  les états de base, vecteurs propres du hamiltonien statique, régissant l'évolution de l'atome 1 en dehors de la collision;  $|\ell\rangle, |m\rangle, \dots$  sont des combinaisons linéaires des états de spin  $|\alpha(e_1) m_I(A)\rangle$ ; nous désignons par  $|\lambda\rangle, |\mu\rangle, \dots$  les états correspondants pour l'atome 2.

L'état initial de spin,  $|\chi^i\rangle$ , de l'ensemble des deux atomes différents est le produit des états de spin de ces atomes. Nous le développons sur la base  $|\ell\lambda\rangle = |s\rangle$ .  $\rho^i$  s'écrit donc :

$$(I.25) \quad \rho^i = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}, \chi^i\rangle \langle \vec{k}, \chi^i| = \text{Tr}_{\vec{k}} \sigma^i = |\chi^i\rangle \langle \chi^i| = \rho_1 \otimes \rho_2$$

Un élément de matrice de  $\rho^i$  est :

$$(I.26) \quad \langle s | \rho^i | s' \rangle = \langle \ell\lambda | \rho_1 \otimes \rho_2 | m\mu \rangle = \langle \ell | \rho_1 | m \rangle \langle \lambda | \rho_2 | \mu \rangle$$

Rappelons que, si les atomes sont identiques, on peut considérer les alcalins comme des bosons en utilisant  $\bar{S}$  au lieu de  $S$ , et on peut par suite symétriser le vecteur d'état par rapport à l'échange de l'ensemble des deux atomes (cf. § 2).

$$|\vec{k}, \chi^i\rangle^s = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + M) |\vec{k}, \chi^i\rangle$$

On en déduit la matrice densité initiale :

$$(I.27-a) \quad \sigma^{is} = \frac{1}{2} (\sigma^i + M \sigma^i M^\dagger + M \sigma^i + \sigma^i M^\dagger)$$

Les éléments de matrice de  $\sigma^{is}$  entre états non symétrisés sont, en appelant  $Q$  l'opérateur qui échange les coordonnées des spins électroniques des atomes 1 et 2 et, simultanément, celles des spins nucléaires :

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k}', s' | \sigma^{is} | \vec{k}'', s'' \rangle &= \frac{1}{2} \delta_{\vec{k}', \vec{k}_0} \delta_{\vec{k}'', \vec{k}_0} \langle s' | \rho_1 \otimes \rho_2 | s'' \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \delta_{-\vec{k}', \vec{k}_0} \delta_{-\vec{k}'', \vec{k}_0} \langle s' | Q \rho_1 \otimes \rho_2 Q^\dagger | s'' \rangle \\
 \text{(I.27-b)} \quad &+ \frac{1}{2} \delta_{-\vec{k}', \vec{k}_0} \delta_{\vec{k}'', \vec{k}_0} \langle s' | Q \rho_1 \otimes \rho_2 | s'' \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \delta_{\vec{k}', \vec{k}_0} \delta_{-\vec{k}'', \vec{k}_0} \langle s' | \rho_1 \otimes \rho_2 Q^\dagger | s'' \rangle
 \end{aligned}$$

où  $\delta_{\vec{k}_i \vec{k}_j}$  est le symbole de Kronecker égal à 1 si  $\vec{k}_i = \vec{k}_j$  et nul lorsque  $\vec{k}_i \neq \vec{k}_j$ . Rappelons que  $\vec{k}_0$  est le vecteur d'onde relatif incident.

Nous calculons la matrice densité relative aux degrés de liberté internes par la relation (I.24) :

$$\rho^{is} = \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \sigma^{is} | \vec{k} \rangle$$

Nous remplaçons  $\sigma^{is}$  par (I.27-b) et nous obtenons :

$$\text{(I.28)} \quad \rho^{is} = \frac{1}{2} (\rho^i + Q \rho^i Q^\dagger)$$

La matrice densité de l'ensemble des atomes après collision est :

$$\rho'^c = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}; \chi^c \rangle \langle \vec{k}; \chi^c |$$

soit :

$$\text{(I.29-a)} \quad \rho'^c = \sum_{\vec{k}} \bar{S} \sigma^i \bar{S}^\dagger \text{ pour des collisions entre atomes différents (I.28)}$$

et :

$$\text{(I.29-b)} \quad (\rho'^c)^s = \sum_{\vec{k}} \bar{S} \sigma^{is} \bar{S}^\dagger \text{ pour des collisions entre atomes identiques (I.28)}$$

Nous avons déjà publié une théorie de la relaxation par collisions d'échange de spin dans un article au Journal de Physique (J.P.). Dans cet article, nous avons remplacé l'expression rigoureuse de  $\rho'^c$  par une expression approchée  $\rho'^e$  obtenue à partir de  $\rho^i$  par le seul échange des spins électroniques

des atomes 1 et 2 :

$$(I.30) \quad \rho'^e = \Pi_e \rho^i \Pi_e^\dagger$$

où  $\Pi_e$  est l'opérateur d'échange des spins électroniques des atomes 1 et 2.

Nous allons voir que ce modèle ne diffère du précédent que par l'apparition d'un terme imaginaire petit. Pour cela, nous rappellerons la démonstration de BALLING, HANSON et PIPKIN (23) relative aux collisions entre atomes différents et donnerons en détail celle concernant les atomes identiques. Nous montrerons quelles approximations sont impliquées dans (I.30).

Nous déduisons enfin de  $\rho'^c$  l'expression de la matrice densité d'un seul atome après collision  $\rho_1^c$  (ou  $\rho_2^c$ ), permettant de calculer la valeur moyenne des observables après échange.

2) Décomposition en ondes partielles. Déphasages. Portée du potentiel  $W(r)$

Rappelons que la collision est décrite dans le système du centre de masse.

La théorie des collisions (27) montre que la matrice  $\bar{S}$  est liée à la matrice de réaction R par :

$$(I.31) \quad \langle \vec{k}, s | \bar{S} | \vec{k}', s' \rangle = \langle \vec{k}, s | \vec{k}', s' \rangle - 2i\pi \delta(E - E') \langle \vec{k}, s | R | \vec{k}', s' \rangle$$

E et E' représentent l'énergie dans les états  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  (nous négligeons les hamiltoniens hyperfin et Zeeman). Il y a conservation de l'énergie au cours de la collision : c'est ce qu'indique le terme  $\delta(E - E')$ .

De façon générale, R est proportionnelle à la matrice de diffusion F( $\theta$ ) :

$$(I.32) \quad R(\theta) = \langle \vec{k} | R | \vec{k}_0 \rangle = - \frac{2\pi\hbar^2}{m L^3} F(\theta)$$

Dans le problème qui nous intéresse, la forme de  $\bar{S}$  implique :

$$(I.33) \quad F(\theta) = f_S(\theta) P_S + f_T(\theta) P_T$$

$f_{S,T}(\theta)$  est l'amplitude de diffusion dans le potentiel  $V_{S,T}(r)$ . Comme  $V_S(r)$  et  $V_T(r)$  sont des potentiels à symétrie sphérique, on peut calculer  $f_S(\theta)$  et  $f_T(\theta)$  par la méthode des déphasages (25) : l'onde plane incidente est décomposée en ondes partielles de moment orbital  $\ell$ . Soient  $\delta_\ell^{S,T}$  les déphasages produits sur l'onde  $\ell$  par la diffusion dans le potentiel  $V_{S,T}(r)$ . On a :

$$(I.34) \quad f_{S,T}(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (e^{2i\delta_\ell^{S,T}} - 1) P_\ell(\cos \theta)$$

$P_\ell(\cos \theta)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $\ell$ ; sa parité est  $(-)^{\ell}$ . Soit  $r_0$  la portée du potentiel; nous admettons, pour le moment, que  $r_0$  est de l'ordre de grandeur de  $r_m$  (fig. 6). On montre que le nombre  $L$ , tel que  $L\lambda \sim r_0$ , donne un ordre de grandeur du nombre d'ondes partielles qui interviennent effectivement dans la diffusion (25),  $\lambda = \frac{h}{mv}$  étant la longueur d'onde de de BROGLIE. Pour une collision électron-alcalin,  $m \sim m_e$  (masse de l'électron) et  $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ ;  $L \sim 1$ . Les calculs de GARRETT (28) sur les diffusions e - Li et e - Na montrent effectivement que  $\delta_\ell^S - \delta_\ell^T$  (nous verrons que c'est cette différence qui intervient dans l'échange) n'est appréciable que pour les ondes S et P; l'accord entre ces calculs et les résultats expérimentaux de BALLING sur le déplacement et la largeur de la raie de résonance magnétique de l'électron en présence de sodium (29) est excellent; d'autres expériences sur e - Rb et e - Cs (23, 30) indiquent aussi que la collision n'affecte dans ces deux cas que les ondes S et P. Pour une diffusion alcalin-alcalin,  $\lambda \sim 0.1 \text{ \AA}$  (la masse de l'alcalin est beaucoup plus grande que celle de l'électron) et quelques centaines d'ondes partielles contribuent à la diffusion : cela résulte de ce que la portée du potentiel est très grande devant  $\lambda$ . Nous avons calculé, dans l'appendice I, le nombre d'ondes qui sont effectivement diffusées. Pour le césium, par exemple, ce nombre est de l'ordre de 350.

3) Calcul de  $\rho^c$

a) atomes différents

Nous allons expliciter la relation :

$$\rho^c = \sum_{\vec{k}} \bar{S} \sigma^i \bar{S}^\dagger = \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \bar{S} | \vec{k}_0 \rangle \rho^i \langle \vec{k}_0 | \bar{S}^\dagger | \vec{k} \rangle$$

en utilisant l'expression (I.31) de  $\bar{S}$ .

La fonction  $\delta(E - E')$ , figurant dans (I.31) et traduisant la conservation de l'énergie, introduirait, dans le calcul qui suit, des difficultés mathématiques sérieuses (dues par exemple à l'apparition de carrés de fonction  $\delta$  qui n'ont pas de sens). En fait, ces difficultés sont liées à ce que l'on utilise un modèle peu réaliste, c'est-à-dire des ondes d'extension infinie et d'énergie parfaitement définie. Tronquons l'onde plane et donnons lui une extension  $X$ , finie, mais très grande devant la portée du potentiel. Soit  $\theta_c = \frac{X}{v}$ , où  $v = \frac{\hbar k_0}{m}$  est la vitesse de la particule relative, le temps que met l'onde plane ainsi tronquée à passer en un point de l'espace. Le fait d'avoir tronqué l'onde plane lui donne une incertitude en énergie de l'ordre de  $\epsilon = \hbar / \theta_c$ , et la conservation de l'énergie au cours de l'interaction ne peut donc être assurée à mieux que  $\epsilon$ . Il est facile de montrer alors qu'il faut remplacer, dans (I.31),  $\delta(E - E')$  par  $\frac{1}{\pi} \frac{\sin (E - E') \theta_c / 2\hbar}{(E - E')}$ , fonction de  $E - E'$ , de largeur égale à  $\epsilon$ , dont l'intégrale est égale à 1. Cette fonction n'introduit, dans la suite du calcul, aucune difficulté mathématique (en particulier on peut l'élever au carré). Pourvu que  $\epsilon$  soit assez petit, les résultats physiques obtenus ne dépendront pas de la valeur de  $\epsilon$ .

Notons enfin qu'il ne faut pas confondre le temps  $\theta_c$ , que nous avons ainsi introduit, avec le temps de collision  $\tau_c$ .  $\tau_c$  représente le temps mis par la particule (ou plus exactement par le centre du paquet d'onde représentant la particule) pour parcourir une distance égale à la portée du po-

tentiel  $\tau_c \sim \frac{r_0}{v} = \frac{r_0}{\hbar k / m}$ .  $\tau_c$  est un paramètre bien défini du problème,

de l'ordre de  $10^{-11}$  s. Par contre,  $\theta_c$  est introduit artificiellement : il représente le temps de passage d'une onde plane tronquée. Il peut être très grand. Cependant, il faut que l'extension  $X$  du paquet d'onde reste inférieure à  $L$ , soit  $\theta_c < \frac{L}{v}$ . Quand on fera tendre  $L \rightarrow \infty$  et  $\theta_c \rightarrow \infty$ , il faudra toujours que l'inégalité  $\theta_c < \frac{L}{v}$  reste vérifiée.

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \rho^i c &= \rho^i + \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k}_0 \rangle > 2i \frac{\sin(E_0 - E) \theta_c / 2\hbar}{E_0 - E} \rho^i \langle \vec{k}_0 | R^\dagger | \vec{k} \rangle - \\ &- \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | R | \vec{k}_0 \rangle > 2i \frac{\sin(E_0 - E) \theta_c / 2\hbar}{E_0 - E} \rho^i \langle \vec{k}_0 | \vec{k} \rangle + \\ &+ \sum_{\vec{k}} \frac{4 \sin^2(E_0 - E) \theta_c / 2\hbar}{(E_0 - E)^2} \langle \vec{k} | R | \vec{k}_0 \rangle > \rho^i \langle \vec{k}_0 | R^\dagger | \vec{k} \rangle \end{aligned}$$

A cause du produit scalaire  $\langle \vec{k} | \vec{k}_0 \rangle$ , il ne reste dans les deux termes linéaires en  $R$  que la contribution de  $\vec{k} = \vec{k}_0$ ; pour ces 2 termes, seule l'onde diffusée vers l'avant intervient, son énergie est  $E = E_0$  et

$$\frac{\sin(E_0 - E_0) \theta_c / 2\hbar}{E_0 - E_0} \sim \frac{\theta_c}{2\hbar}$$

Dans le terme quadratique en  $R$ , nous remplaçons, à la limite où  $L \rightarrow \infty$ ,  $\sum_{\vec{k}}$  par  $\int \frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3k$ . La contribution à l'intégrale ne sera importante que lorsque  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$ , étant donné le facteur  $\frac{\sin^2(E_0 - E) \theta_c / 2\hbar}{(E_0 - E)^2}$ ; dans ces conditions, l'intégrale s'écrit :

$$\begin{aligned} &\int R(\theta) \rho^i R^\dagger(\theta) d\Omega_k \int_0^\infty \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{4 \sin^2(E_0 - E) \theta_c / 2\hbar}{(E_0 - E)^2} k_0 \frac{m dE}{\hbar^2} = \\ &= \int R(\theta) \rho^i R^\dagger(\theta) d\Omega \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\theta_c}{2\hbar} \frac{mk_0}{\hbar^2} \end{aligned}$$

.../...

ce qui donne :

$$\rho'^c = \rho^i + \frac{i\theta}{\hbar} \left[ \rho^i R^\dagger(0) - R(0) \rho^i \right] + \frac{L^3}{(2\pi)^2} \theta_c \frac{mk_0}{\hbar^3} \int R(\theta) \rho^i R^\dagger(\theta) d\Omega$$

Finalement, en remplaçant  $R(\theta)$  par (I.32), nous obtenons :

$$(I.36) \quad \rho'^c = \rho^i + \theta_c \frac{\hbar}{mL^3} \left[ 2i\pi (F(0)\rho^i - \rho^i F^\dagger(0)) + k_0 \int F(\theta) \rho^i F^\dagger(\theta) d\Omega \right]$$

Si  $F(\theta)$  ne dépendait pas des spins, donc si  $F(\theta)$  commutait avec  $\rho^i$ , (I.36) nous donnerait  $\rho'^c = \rho^i + \theta_c \frac{\hbar k_0}{mL^3} \rho^i \left[ -\frac{4\pi}{k_0} \mathcal{J}_m F(0) + \int |F(\theta)|^2 d\Omega \right] = \rho^i$  en vertu du théorème optique (25, p. 744). La collision n'affecterait pas la matrice densité de spin, ce qui est bien évident.

Nous allons maintenant faire apparaître la dépendance vis-à-vis des spins électroniques. Pour cela, nous remplaçons dans (I.36)  $F(\theta)$  par (I.33) et les projecteurs  $P_S$  et  $P_T$  par leurs expressions (I.22) soit  $F(\theta)$  par :

$$(I.37) \quad F(\theta) = \frac{1}{4} \left[ 3f_T(\theta) + f_S(\theta) \right] + \left[ f_T(\theta) - f_S(\theta) \right] \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Le développement (I.34) en ondes partielles de  $f_{T,S}(\theta)$  permet de simplifier certaines expressions en utilisant les propriétés des polynômes de Legendre  $P_\ell(1) = 1$  et  $\int_0^\pi P_\ell(\cos\theta) P_{\ell'}(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell\ell'}$ .

Nous définissons ainsi :

$$(I.38) \quad Q_{SE} = \frac{1}{4} \int d\Omega |f_T(\theta) - f_S(\theta)|^2 = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 (\delta_\ell^T - \delta_\ell^S)$$

$$(I.39) \quad \kappa = \frac{1}{Q_{SE}} \cdot \frac{\pi}{2k_0^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin 2 (\delta_\ell^T - \delta_\ell^S)$$

et rappelons que  $v = \hbar k_0/m$ .

Il vient :

.../...

$$\begin{aligned} \frac{L^3}{v\theta_c} (\rho^{i,c} - \rho^i) &= \frac{2i\pi}{k_0} \frac{1}{4} \left[ 3f_T(0) + f_S(0) - c.c. \right] \rho^i + \frac{1}{16} \int |3f_T(\theta) + f_S(\theta)|^2 d\Omega \rho^i \\ &+ \frac{2i\pi}{k_0} \left[ f_T(0) - f_S(0) \right] \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i + \int \frac{1}{4} \left[ f_T(\theta) - f_S(\theta) \right] \left[ 3f_T^*(\theta) + f_S^*(\theta) \right] d\Omega \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i \\ &+ \frac{2i\pi}{k_0} \left[ f_T^*(0) - f_S^*(0) \right] \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \int \frac{1}{4} \left[ 3f_T(\theta) + f_S(\theta) \right] \left[ f_T^*(\theta) - f_S^*(\theta) \right] \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\ &+ \int |f_T(\theta) - f_S(\theta)|^2 d\Omega \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \end{aligned}$$

Pour évaluer la première ligne, nous remarquons que :

$$(I.40) \quad \int |f_{S,T}(\theta)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k_0} \mathcal{J}_m f_{S,T}(0)$$

$$\text{et il reste } -\frac{3}{16} \int |f_T(\theta) - f_S(\theta)|^2 d\Omega \rho^i = -\frac{3}{4} Q_{SE} \rho^i$$

Nous calculons ensuite le coefficient de  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i$ , en faisant apparaître  $Q_{SE}$ . Il vient :

$$\frac{2i\pi}{k_0} \left[ f_T(0) - f_S(0) \right] + Q_{SE} + \int \frac{1}{2} \left[ f_T(\theta) - f_S(\theta) \right] \left[ f_T^*(\theta) + f_S^*(\theta) \right] d\Omega =$$

$$\frac{2i\pi}{k_0} \mathcal{R} \left[ f_T(0) - f_S(0) \right] + Q_{SE} + i \mathcal{J}_m \int f_T^*(\theta) f_S(\theta) d\Omega$$

qui s'écrit encore, en faisant apparaître les déphasages  $\delta_\ell^T$  et  $\delta_\ell^S$  :

$$\begin{aligned} Q_{SE} + \frac{2i\pi}{k_0} \frac{1}{2k_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (\sin 2\delta_\ell^T - \sin 2\delta_\ell^S) - \\ - i \frac{2\pi}{2k_0^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (\sin 2(\delta_\ell^T - \delta_\ell^S) + \sin 2\delta_\ell^T - \sin 2\delta_\ell^S) \end{aligned}$$

Nous voyons que la contribution du terme de diffusion vers l'avant est annulée par une partie de la diffusion sous tous les angles.

Nous calculons la troisième ligne de la même façon que la deuxième et nous obtenons l'expression finale :

$$(I.41) \quad \rho^{i,c} - \rho^i = \frac{\theta_c v}{L^3} Q_{SE} \left[ -\frac{3}{4} \rho^i + (1+2i\kappa) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i + (1-2i\kappa) \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + 4 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right]$$

.../...



C'est l'expression donnée par L.C. BALLING, R.J. HANSON et F.M. PIPKIN (23). Elle peut aussi s'écrire :

$$(I.42) \quad \rho'^c - \rho^i = \theta_c \cdot \frac{v}{L^3} \cdot Q_{SE} (\rho'^e - \rho^i + 2i\kappa [\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \rho^i])$$

où  $\rho'^e$  est la matrice densité après échange des électrons, donnée par (I.30). Le terme imaginaire représente un déplacement des niveaux d'énergie, comme nous le montrerons un peu plus loin. Dans le modèle plus simple choisi dans (J.P.), il n'apparaît pas de tel terme.

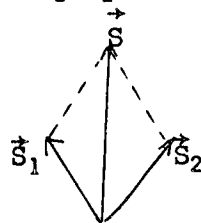
Sur (I.42), nous voyons que la variation de la matrice densité est proportionnelle :

- au temps  $\theta_c$  que met l'onde plane tronquée à passer en un point.  $\frac{\rho'^c - \rho^i}{\theta_c}$  représente donc la variation par unité de temps de la matrice densité.
- au nombre  $\frac{1}{L^3}$  de particules par unité de volume.
- à la vitesse  $v$  de la particule relative.
- à  $Q_{SE}$  qui, d'après la relation de définition (I.38), a les dimensions d'une surface.  $Q_{SE}$  s'interprète comme une section efficace. En effet, pendant l'unité de temps, la surface  $Q_{SE}$  balaye un volume  $Q_{SE}v$  qui contient  $\frac{Q_{SE}v}{L^3}$  particules. La probabilité par unité de temps d'une collision est donc  $\frac{Q_{SE}v}{L^3}$ . Au cours d'une telle collision,  $\rho^i$  se transforme en  $\rho'^e + 2i\kappa [\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \rho^i]$ .  $\rho'^e$  correspond à l'échange des électrons.  $2i\kappa [\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \rho^i]$  peut s'interpréter de la façon suivante : pendant la collision, le hamiltonien est :

$$\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + J'$$

.../...

$J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  représente l'échange; c'est le terme prépondérant du hamiltonien, il découple  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  de  $\vec{I}_1$  et  $\vec{I}_2$  et couple ensemble  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ ; ces deux spins précessent alors autour de leur résultante commune. Nous verrons que ceci conduit à un déplacement des niveaux d'énergie.



(Ce déplacement a été vu pour la première fois par J.L. HOBART (7) pour des collisions électron-sodium).

Remarque sur la section efficace cinétique

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressé à un changement de l'état interne du système atomique et nous avons obtenu une section efficace que nous appellerons section efficace d'échange de spin. Nous pouvons aussi chercher la probabilité pour qu'il y ait changement de direction de l'onde incidente, accompagné ou non d'un échange de spin; nous obtiendrons la section efficace cinétique.

Reportons nous à (I.36); cette expression donne la matrice densité  $\rho^c$ , après diffusion par le potentiel  $\psi$ , en tenant compte de la diffusion sous tous les angles, y compris sous l'angle  $\theta = 0$ . Conservons seulement ce qui provient de  $\theta \neq 0$ , soit  $\theta_c \frac{\hbar k_0}{mL^3} \int F(\theta) \rho^i F^\dagger(\theta) d\Omega$ ; la trace de ce terme (par rapport aux variables de spin) donne le nombre relatif d'atomes pour lesquels  $\theta$  n'est pas nul, soit la probabilité pour que l'atome ait été dévié pendant le temps  $\theta_c$ . Calculons cette trace en remplaçant  $F(\theta)$  par (I.37) et tenons compte des égalités suivantes, obtenues par la technique de calcul exposée en I-C-5 :

$$\text{Trace } \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{3}{16} - \frac{1}{2} \langle \vec{S}_1 \rangle \cdot \langle \vec{S}_2 \rangle$$

et  $\text{Trace } \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rho^i = \text{Trace } \rho^i \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \langle \vec{S}_1 \rangle \cdot \langle \vec{S}_2 \rangle$

En définissant :

$$Q_{T,S} = \int |f_{T,S}(\theta)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k_0^2} \int (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}^{T,S}$$

la probabilité de diffusion cinétique devient :

$$(I.43) \quad \theta_c \frac{v}{L^3} \left\{ \left[ \frac{3}{4} Q_T + \frac{1}{4} Q_S \right] + \left[ Q_T - Q_S \right] \langle \vec{S}_1 \rangle \cdot \langle \vec{S}_2 \rangle \right\} = \theta_c \frac{v}{L^3} Q_c(\vec{S}_1, \vec{S}_2)$$

La section efficace cinétique  $Q_c(\vec{S}_1, \vec{S}_2)$  dépend de l'orientation relative des spins électroniques.

En général, les mesures de sections efficaces cinétiques <sup>(31)</sup> se font avec des atomes non polarisés. Elles donneront donc le paramètre :

$$(I.44) \quad Q_c(0,0) = \frac{3}{4} Q_T + \frac{1}{4} Q_S = Q_c(0, \vec{S}_2) = Q_c(\vec{S}_1, 0)$$

La section efficace cinétique est différente de la section efficace d'échange; expérimentalement, on la trouve plus grande, nous expliquerons ce fait dans le dernier chapitre.

Si les deux atomes sont totalement polarisés,  $\langle \vec{S}_1 \rangle = \langle \vec{S}_2 \rangle = \frac{1}{2}$  (ou  $\langle \vec{S}_1 \rangle = \langle \vec{S}_2 \rangle = -\frac{1}{2}$ ), on obtient, comme on pouvait s'y attendre :

$$Q_c\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = Q_c\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = Q_T$$

#### b) atomes identiques

Nous reprenons le calcul précédent, mais cette fois avec (I.29-b) :

$$(\rho^c)^S = \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \bar{S} \sigma^{is} \bar{S}^\dagger | \vec{k}' \rangle$$

Nous remplaçons  $\bar{S}$  par (I.31) et  $\sigma^{is}$  par (I.27-b) et nous obtenons

.../...

pour expression finale :

$$\begin{aligned}
 (\rho^i c)^S &= \frac{1}{2} (\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) + \theta_c \cdot \frac{\hbar}{mL^3} i\pi \left[ F(0)(\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) - (\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) F^\dagger(0) \right. \\
 (I.45) \quad & \left. + F(\pi)(Q\rho^i + \rho^i Q^\dagger) - (Q\rho^i + \rho^i Q^\dagger) F^\dagger(\pi) \right] \\
 & + \theta_c \frac{\hbar}{mL^3} \frac{1}{2} \int d\Omega \left[ F(\theta)\rho^i F^\dagger(\theta) + F(\pi-\theta) Q\rho^i Q^\dagger F^\dagger(\pi-\theta) \right. \\
 & \left. + F(\pi-\theta) Q\rho^i F^\dagger(\theta) + F(\theta) \rho^i Q^\dagger F^\dagger(\pi-\theta) \right]
 \end{aligned}$$

où  $\rho^i = \rho_1 \otimes \rho_2$ .

m est la masse de la "particule relative";  $m = \frac{M}{2}$  si M est la masse de l'alcalin.

L'expression (I.45) permet de calculer l'effet, sur les degrés de liberté internes, de l'interaction entre deux particules identiques lorsque l'amplitude de diffusion dépend du spin.

Nous remplaçons maintenant dans (I.45)  $F(\theta)$  par (I.37); il vient :

$$\begin{aligned}
 (\rho^i c)^S &= \frac{1}{2} (\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) + \frac{1}{2} \theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE} \left[ -\frac{3}{4} (\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) + (1+2i\kappa) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) \right. \\
 (I.46) \quad & \left. + (1-2i\kappa)(\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + 4 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (\rho^i + Q\rho^i Q^\dagger) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right] \\
 & + \frac{1}{2} \theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE}^i \left[ -\frac{3}{4} (Q\rho^i + \rho^i Q^\dagger) + (1+2i\kappa^i) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (Q\rho^i + \rho^i Q^\dagger) \right. \\
 & \left. + (1-2i\kappa^i)(Q\rho^i + \rho^i Q^\dagger) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + 4 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (Q\rho^i + \rho^i Q^\dagger) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right]
 \end{aligned}$$

$Q_{SE}$  et  $\kappa$  sont donnés par (I.38) et (I.39). On a posé :

$$\begin{aligned}
 Q_{SE}^i &= \frac{1}{4} \int d\Omega \left[ f_T(\pi-\theta) - f_S(\pi-\theta) \right] \left[ f_T^*(\theta) - f_S^*(\theta) \right] = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (-)^\ell (2\ell+1) \sin^2(\delta_\ell^T - \delta_\ell^S) \\
 (I.47) \quad \kappa^i &= \frac{1}{Q_{SE}^i} \frac{\pi}{2k_0^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (-)^\ell (2\ell+1) \sin 2(\delta_\ell^T - \delta_\ell^S)
 \end{aligned}$$

.../...

Ces expressions avaient été données sans démonstration dans la référence (23).

Rappelons que la matrice densité initiale est (cf. (I.28)) :

$$\rho^{is} = \frac{1}{2} (\rho^i + Q \rho^i Q^\dagger)$$

Nous voyons apparaître nettement, sur l'expression (I.46), le fait que les deux atomes 1 et 2 sont identiques. En effet :

- les deux premières lignes suffiraient à décrire la collision en supposant les atomes différents et représentés avant la collision par  $\rho^{is}$ .
- en outre, puisque les atomes sont identiques, il y a interférence entre les ondes diffusées sous les angles  $\theta$  et  $\pi - \theta$ . Cette interférence apparaît dans l'expression de  $Q_{SE}^i$ .

Nous allons maintenant voir quel est l'ordre de grandeur de ce terme d'interférence. Sur (I.47), nous voyons que  $Q_{SE}^i < Q_{SE}$ , à cause du  $(-)^l$  qui fait que, dans l'expression de  $Q_{SE}^i$ , les ondes de  $l$  impair se retranchent de celles de  $l$  pair, alors que dans l'expression de  $Q_{SE}$  elles s'ajoutent à celles de  $l$  pair.

Or, nous avons vu (cf. I-C-2 et App. I) que de très nombreuses ondes  $l$  interviennent dans la diffusion; on s'attend donc à ce que  $Q_{SE}^i \ll Q_{SE}$ .

On peut estimer l'ordre de grandeur de  $Q_{SE}^i$  (32) en admettant que  $\delta_l^T - \delta_l^S$  est aléatoire, donc que  $\sin^2(\delta_l^T - \delta_l^S) \simeq \frac{1}{2}$  pour  $l \leq L$  et nul si  $l > L$ ;

on trouve alors  $\frac{Q_{SE}^i}{Q_{SE}} = \frac{1}{(-)^l \cdot 2(L+1)}$ . Avec l'hypothèse des déphasages aléatoires,  $Q_{SE}^i$  est totalement négligeable. Ceci n'est en fait qu'une évaluation

approchée; nous admettrons cependant que  $Q_{SE}^i \ll Q_{SE}$  et  $\kappa^i Q_{SE}^i \ll Q_{SE}$  parce que, comme nous le verrons, cette hypothèse est compatible avec l'expérience : nous négligeons ainsi les interférences entre les ondes diffusées sous les angles  $\theta$

et  $\pi - \theta$ . Ainsi, que les atomes étudiés soient identiques ou non, l'expression qui relie la matrice densité de l'ensemble des atomes après collision à la matrice densité avant collision est la même; l'influence de la discernabilité des atomes pourra apparaître ultérieurement, si nous avons à mesurer les valeurs moyennes de diverses observables telles que  $\langle \vec{S}_1 \rangle$  ou  $\langle \vec{S}_2 \rangle$  (atomes différents), ou  $\langle \vec{S} \rangle \equiv \langle \vec{S}_1 \rangle \equiv \langle \vec{S}_2 \rangle$  (atomes identiques), parce que, entre les collisions, l'évolution de ces observables ne sera pas la même dans les deux cas.

Remarquons cependant que, si la température est très basse, très peu d'ondes sont diffusées et l'on ne peut plus négliger  $Q_{SE}^i$ . Il en est ainsi en Astrophysique.

#### 4) Calcul de $\rho_1^c$ et $\rho_2^c$

Revenons à la figure 7. Pour une paire donnée d'atomes 1 et 2, décrits par  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , nous avons calculé au paragraphe précédent la matrice densité globale  $\rho^c$  après collision. Avant la collision, la matrice densité globale  $\rho^i$  est un produit direct (éventuellement symétrisé si 1 et 2 sont identiques),  $\rho^i = \rho_1 \otimes \rho_2$ , puisque nous supposons qu'il n'y a pas de corrélations entre les deux atomes entrant en collision; après collision, il est facile de voir que  $\rho^c$  ne peut plus se mettre sous la forme d'un produit direct de deux matrices densités relatives aux atomes 1 et 2. Il est donc apparu des corrélations entre les deux atomes.

Cependant, dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à des grandeurs physiques relatives à un atome ou à l'autre; exemple :  $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{I}_1, \vec{I}_2, \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1, \vec{S}_2 \cdot \vec{I}_2$ . De façon plus précise, nous ne nous intéresserons pas à des grandeurs du type produit d'une grandeur relative à l'atome 1 par une grandeur relative à l'atome 2; exemple :  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2, \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_2, \dots$ . Les grandeurs que nous mesurons ne sont donc pas sensibles aux corrélations contenues dans  $\rho^c$ . D'autre part, les corrélations ainsi apparues n'ont

pas d'importance pour l'évolution ultérieure du système car nous supposons que les deux atomes qui viennent d'entrer en collision ont très peu de chance de se rencontrer à nouveau (ce qui justifie par ailleurs le fait que nous supposons l'absence de toute corrélation entre deux atomes entrant en collision).

Ainsi, nous n'observons les corrélations contenues dans  $\rho'^c$ , ni directement, ni indirectement. Nous les ferons disparaître en décrivant séparément chacun des deux atomes par une matrice densité  $\rho_1^c$  (et  $\rho_2^c$ ) obtenue en prenant la trace de  $\rho'^c$  par rapport aux variables de spin des atomes 2 (et 1):

$$(I.48-a) \quad \begin{aligned} \rho_1^c &= \text{Tr}_2 \rho'^c \\ \rho_2^c &= \text{Tr}_1 \rho'^c \end{aligned}$$

Par exemple :

$$(I.48-b) \quad (\rho_1^c)_{\ell, m} = \sum_{\lambda} (\rho'^c)_{\ell \lambda, m \lambda}$$

(Rappelons que les états  $\ell, m, \dots$  sont les états propres du hamiltonien statique  $\mathcal{H}_1$  de l'atome 1,  $\lambda, \mu, \dots$  ceux de l'atome 2).

Vérifions sur (I.48) qu'après collision, la valeur moyenne d'une observable  $O_1$  relative au seul atome 1  $\left( (O_1)_{\ell \lambda, m \mu} = (O_1)_{\ell m} \delta_{\lambda \mu} \right)$  est la même qu'on la calcule à partir de  $\rho_1^c$  ou  $\rho'^c$ .

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \text{Tr } O_1 \rho'^c = \sum_{\ell \lambda m \mu} \langle \ell \lambda | O_1 | m \mu \rangle \langle m \mu | \rho'^c | \ell \lambda \rangle \\ &= \sum_{\ell m \lambda} \langle \ell | O_1 | m \rangle \langle m \lambda | \rho'^c | \ell \lambda \rangle = \sum_{\ell m} \langle \ell | O_1 | m \rangle \sum_{\lambda} \langle m \lambda | \rho'^c | \ell \lambda \rangle \\ &= \sum_{\ell m} \langle \ell | O_1 | m \rangle \langle m | \rho_1^c | \ell \rangle = \text{Tr } O_1 \rho_1^c \end{aligned}$$

.../...

Nous n'avons, jusqu'à présent, calculé l'effet moyen d'une collision (moyenné par rapport aux angles  $\theta$  de déviation des deux atomes) que pour une paire donnée de deux atomes. Il nous faut maintenant moyennner par rapport à toutes les paires d'atomes : dans toutes les formules précédentes,  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les matrices densités de deux atomes particuliers et non les matrices densités globales  $\overline{\rho_1}$  et  $\overline{\rho_2}$  de l'ensemble des atomes du type 1 et 2.

D'après (I.42) et (I.48), les éléments de matrice de  $\rho_1^c$  font intervenir des termes du type  $(\rho_1)_{\ell m} (\rho_2)_{\lambda \mu}$ . Quand nous moyennons par rapport à toutes les paires d'atomes, nous avons à calculer des quantités du type  $\overline{(\rho_1)_{\ell m} (\rho_2)_{\lambda \mu}}$ . Comme nous supposons qu'il n'existe aucune corrélation entre deux atomes entrant en collision,  $\overline{(\rho_1)_{\ell m} (\rho_2)_{\lambda \mu}} = \overline{(\rho_1)_{\ell m}} \cdot \overline{(\rho_2)_{\lambda \mu}}$ . Il suffit donc, pour moyennner par rapport à toutes les paires d'atomes, de remplacer dans les formules précédentes  $\rho_1$  par  $\overline{\rho_1}$ ,  $\rho_2$  par  $\overline{\rho_2}$ . Pour ne pas compliquer les notations, nous laisserons dans les formules  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , étant bien entendu que  $\rho_1$  et  $\rho_2$  représentent maintenant les matrices densités globales des atomes du type 1 et 2.

Finalement, l'effet moyen d'une collision entre atomes différents est décrit par :

$$(I.49) \quad \rho_1^c = \rho_1 + \theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE} (-\rho_1 + \rho_1^e + i k \rho_1^d) = \rho_1 (1 - \theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE}) + \theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE} (\rho_1^e + i k \rho_1^d)$$

avec :

$$(I.50) \quad \rho_1^e = \text{Tr}_2 \rho^e = \text{Tr}_2 \Pi_e \rho_1 \otimes \rho_2 \Pi_e^\dagger$$

$$(I.51) \quad \rho_1^d = \text{Tr}_2 [2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \rho_1 \otimes \rho_2]$$

et des expressions analogues pour  $\rho_2^c$ ,  $\rho_2^e$ ,  $\rho_2^d$ .

On peut dire que, lors d'une interaction durant  $\theta_c$ , il y a une certaine probabilité  $\theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE}$  pour que la matrice densité des atomes 1



passé de la valeur  $\rho_1$  à la valeur  $\rho_1^e + ik\rho_1^d$ , que nous appelons  $\rho_1^E$ .

Si les atomes sont identiques, il n'y a plus qu'une seule espèce d'atomes. La moyenne par rapport à toutes les paires d'atomes conduit à deux matrices  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , qui sont deux matrices égales, ne différant que par le numéro servant à repérer l'atome. Il est plus correct alors d'écrire  $\rho(1)$  et  $\rho(2)$ . Il est facile, d'autre part, de voir que la moyenne par rapport à toutes les paires d'atomes de la matrice densité globale initiale

$\rho^{is} = \frac{1}{2} (\rho_1 \otimes \rho_2 + Q\rho_1 \otimes \rho_2 Q^\dagger)$  est tout simplement  $\rho(1) \otimes \rho(2)$ , les deux termes de  $\rho^{is}$  donnant la même contribution  $\frac{1}{2} \rho(1) \otimes \rho(2)$ . On obtient donc le même résultat que si on était parti d'une matrice densité initiale non symétrisée  $\rho^i = \rho(1) \otimes \rho(2)$ .

Finalement, on obtient :

$$(I.52) \quad \rho^c(1) = \rho(1) + \theta_c \frac{v}{L^3} Q_{SE} (-\rho(1) + \rho^e(1) + ik\rho^d(1))$$

avec :

$$(I.53) \quad \rho^e(1) = \text{Tr}_2 \rho^{ie} = \text{Tr}_2 \Pi_e \rho(1) \otimes \rho(2) \Pi_e^\dagger$$

$$(I.54) \quad \rho^d(1) = \text{Tr}_2 [2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \rho(1) \otimes \rho(2)]$$

Il est inutile d'écrire les formules analogues pour  $\rho^c(2)$  qui n'amènent rien de nouveau. Nous voyons finalement que, si l'on néglige  $Q_{SE}^i$  et  $\kappa^i$ , l'identité des deux atomes ne modifie pas la forme du résultat final de notre calcul par rapport au cas des atomes différents.

### 5) Expressions simples de $\rho_1^e$ et $\rho_1^d$

Utilisées telles quelles, les expressions (I.49) et (I.52) conduisent à des calculs très lourds. En effet, la matrice  $\rho_1 \otimes \rho_2$  est une matrice à  $(4I_1 + 2)(4I_2 + 2)$  lignes et colonnes, ce qui donne des matrices  $256 \times 256$  dans le cas le plus compliqué, c'est-à-dire les collisions Cs-Cs ( $I = 7/2$ ) et  $64 \times 64$  pour les alcalins ayant le plus petit spin nucléaire ( $I = 3/2$ ) c'est-à-

dire avec Na, K et  $^{87}\text{Rb}$ . Il n'était pas question d'expliciter de telles matrices. Même dans des cas plus simples tels que ceux des collisions H-H étudiées par WITTKÉ et DICKE (11) et BENDER (33) ou  $e^{-87}\text{Rb}$  étudiées par BALLING, HANSON et PIPKIN (23),  $\rho_1 \otimes \rho_2$  est déjà une matrice  $16 \times 16$ . D'autre part, dans un tel formalisme, les propriétés générales n'apparaissent pas clairement; en particulier, les relations entre spin nucléaire et temps de relaxation. Nous avons employé une autre méthode qui n'a pas cet inconvénient.

Nous calculerons d'abord :

$$(\rho_1^e)_{\ell m} = \sum_{\lambda} (\Pi_e \rho^i \Pi_e^\dagger)_{\ell \lambda m \lambda}$$

où  $\Pi_e$  est donné par (I.7) :

$$\sum_{\lambda} (\Pi_e \rho^i \Pi_e^\dagger)_{\ell \lambda m \lambda} = \sum_{\lambda, n \mu p \varpi} \langle \ell \lambda | \frac{1}{2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | n \mu \rangle \langle n \mu | \rho_1 \otimes \rho_2 | p \varpi \rangle \langle p \varpi | \frac{1}{2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | m \lambda \rangle$$

Soient  $S^\alpha, S^\beta, S^\gamma$  les composantes de  $\vec{S}$ ;  $\alpha\beta\gamma$  forment une permutation circulaire de  $xyz$  ( $\alpha = x, y, z$ ;  $\beta = y, z, x$ ;  $\gamma = z, x, y$ ).

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \sum_{\alpha} S_1^\alpha S_2^\alpha$$

Nous obtenons des termes du type :

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda, n \mu p \varpi} \langle \ell \lambda | S_1^\alpha S_2^\alpha | n \mu \rangle \langle n \mu | \rho_1 \otimes \rho_2 | p \varpi \rangle \langle p \varpi | S_1^{\alpha'} S_2^{\alpha'} | m \lambda \rangle = \\ & \sum_{\lambda, n \mu p \varpi} \langle \ell | S_1^\alpha | n \rangle \langle n | \rho_1 | p \rangle \langle p | S_1^{\alpha'} | m \rangle \langle \lambda | S_2^\alpha | \mu \rangle \langle \mu | \rho_2 | \varpi \rangle \langle \varpi | S_2^{\alpha'} | \lambda \rangle \\ & = \langle \ell | S_1^\alpha \rho_1 S_1^{\alpha'} | m \rangle \text{Tr} S_2^\alpha \rho_2 S_2^{\alpha'} \end{aligned}$$

Nous avons ainsi séparé, dans le calcul, ce qui dépend de l'atome 1 et ce qui dépend de l'atome 2. Les autres termes se calculent de même. Nous utilisons ensuite l'invariance de la trace d'un produit par rapport à une permutation circulaire des facteurs de ce produit et les relations :

$$S_2^\alpha S_2^\alpha = 1/4 \quad S_2^\alpha S_2^\beta = \frac{i}{2} S_2^\gamma$$

.../...

$\langle S_2^\alpha \rangle = \text{Tr} (\rho_2 S_2^\alpha) =$  valeur moyenne de  $S_2^\alpha$  avant échange.

Nous obtenons alors :

$$(I.55) \quad \rho_1^e = \frac{1}{4} \rho_1 + \sum_{\alpha} S_1^\alpha \rho_1 S_1^\alpha - 2i \sum_{\alpha} (S_1^\alpha \rho_1 S_1^\beta - S_1^\beta \rho_1 S_1^\alpha) \langle S_2^\gamma \rangle + \\ + \sum_{\alpha} (S_1^\alpha \rho_1 + \rho_1 S_1^\alpha) \langle S_2^\alpha \rangle$$

De la même façon, nous calculons :

$$(I.56) \quad \rho_1^d = 2 \sum_{\alpha} [S_1^\alpha, \rho_1] \langle S_2^\alpha \rangle$$

Nous voyons, sur (I.55) et (I.56) que la matrice densité de l'atome 1, après collision avec l'atome 2, ne dépend de l'atome 2 que par la polarisation électronique  $\langle \vec{S}_2 \rangle$  de 2; elle ne dépend pas de l'état dans lequel est le spin nucléaire  $\vec{I}_2$  avec lequel  $\vec{S}_2$  est couplé. Ceci traduit le fait que la collision n'agit directement que sur les spins électroniques des atomes; rappelons qu'il n'en est ainsi que parce que la durée de collision  $\tau_c$  est tellement courte que  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  ne peuvent se coupler pendant ce temps.

Nous remarquons aussi que  $\rho_1^d$  est nulle si  $\langle S_2^\alpha \rangle = 0$ ; il n'y a pas de déplacement par échange des niveaux de l'atome 1 lorsque la polarisation électronique des atomes 2 est nulle; nous étudierons de plus près les propriétés de  $\rho_1^d$  dans un paragraphe ultérieur.

Nous écrirons de même, pour des collisions entre atomes identiques :

$$(I.57) \quad \rho^e = \frac{1}{4} \rho + \sum_{\alpha} S^\alpha \rho S^\alpha - 2i \sum_{\alpha} (S^\alpha \rho S^\beta - S^\beta \rho S^\alpha) \langle S^\gamma \rangle + \sum_{\alpha} (S^\alpha \rho + \rho S^\alpha) \langle S^\alpha \rangle$$

$$(I.58) \quad \rho^d = 2 \sum_{\alpha} [S^\alpha, \rho] \langle S^\alpha \rangle$$

Nous poserons :

$$(I.59) \quad \rho_1^E = \rho_1^e + i k \rho_1^d$$

et

$$(I.60) \quad \rho^E = \rho^e + i k \rho^d$$

D) EFFET D'UNE COLLISION D'ÉCHANGE SUR CERTAINES OBSERVABLES

Nous calculons la valeur après échange de certaines observables et en déduisons certaines images physiques simples de l'échange.

1) Atomes différents.

Pour toute observable  $O_1$ , nous avons :

$$\langle O_1 \rangle^E = \text{Tr} \left[ (\rho_1^e + i\kappa\rho_1^d) O_1 \right]$$

où  $\rho_1^e$  et  $\rho_1^d$  sont donnés par (I.55) et (I.56).

Nous obtenons ainsi :

$$(I.61) \quad \langle \vec{I}_1 \rangle^E = \langle \vec{I}_1 \rangle \text{ avant collision}$$

Ceci résulte de l'hypothèse que la collision n'agit pas sur le spin nucléaire.

On trouve aussi que :

$$(I.62) \quad \langle \vec{S}_1 \rangle^E = \left[ \langle \vec{S}_2 \rangle + 2\kappa \langle \vec{S}_1 \rangle \wedge \langle \vec{S}_2 \rangle \right] \text{ avant collision}$$

Les équations (I.61) et (I.62) sont écrites entre vecteurs. La direction Oz, parallèle au champ magnétique  $\vec{H}$ , n'est pas un axe privilégié dans la collision; c'est une conséquence de la durée très courte de cette dernière, le moment cinétique n'a pas le temps de précesser autour de  $\vec{H}$ . Les seules directions privilégiées de la collision sont  $\vec{S}_1$ ,  $\vec{S}_2$  et  $\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2$ , sur lesquelles on peut décomposer tout vecteur; en particulier :

$$(I.63) \quad \langle \vec{S}_1 \rangle^E = a \langle \vec{S}_1 \rangle + a' \langle \vec{S}_2 \rangle + a'' \langle \vec{S}_1 \rangle \wedge \langle \vec{S}_2 \rangle$$

L'hermiticité de  $\langle \vec{S}_1 \rangle^E$  implique que a, a' et a'' sont réels.

(I.62) nous montre que a = 0, a' = 1; ceci traduit le fait que les spins électronique se sont échangés; la composante de  $\langle \vec{S}_1 \rangle^E$  le long de  $\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2$  provient de la précession de  $\vec{S}_1$  autour de  $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$  pendant la collision.

Nous avons aussi :

$$(I.64) \quad \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 \rangle^E = \langle \vec{S}_2 \rangle \cdot \langle \vec{I}_1 \rangle + 2\kappa \vec{I}_1 \cdot \vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2 = \langle \vec{S}_1 \rangle^E \cdot \langle \vec{I}_1 \rangle^E$$

Pendant la collision  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  ont été découplés; le temps de collision étant tel que  $\tau_c \ll 1/|\mathcal{H}_{\text{hyperfin}}|$ ,  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  n'ont pas le temps de précesser autour de  $\vec{F}$ .

Négliger  $\kappa$  revient à admettre que la matrice densité après collision est égale à  $\rho_1^e$  obtenue en échangeant les électrons 1 et 2. C'est ce que nous avons fait dans (J.P.).

## 2) Atomes identiques

Nous avons

$$(I.65) \quad \begin{aligned} \langle \vec{I} \rangle^E &= \langle \vec{I} \rangle && \text{avant collision} \\ \langle \vec{S} \rangle^E &= \langle \vec{S} \rangle && \text{avant collision} \\ \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle &= \langle \vec{S} \rangle^E \cdot \langle \vec{I} \rangle^E \end{aligned}$$

Le seul effet de la collision est donc de découpler  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$ . Nous verrons cependant plus loin que  $\vec{S}$  n'est pas une constante du mouvement par suite du recouplage ultérieur de  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  après la collision.

CHAPITRE II

EVOLUTION GLOBALE DE LA MATRICE DENSITE

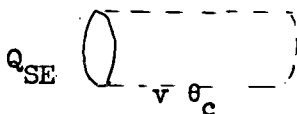
Après avoir étudié l'effet moyen d'une collision sur les matrices densités globales des atomes 1 et 2, nous établissons, dans ce chapitre II, les équations d'évolution de ces matrices densités en tenant compte de l'évolution propre des atomes entre deux collisions successives.

A) EQUATION D'EVOLUTION DE LA MATRICE DENSITE SOUS L'EFFET DE L'ECHANGE. SECTION EFFICACE D'ECHANGE

1.) Atomes différents :

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que la probabilité pour qu'un atome 1 subisse, pendant le temps  $\theta_c$ , une collision d'échange, de durée  $\tau_c$ , avec un atome 2, les atomes 1 et 2 étant dans le volume  $L^3$ , est :

$$Q_{SE} v \theta_c \frac{1}{L^3}$$



$Q_{SE}$  est la section efficace d'échange lorsque la vitesse relative des atomes 1 et 2 est  $v$ ; rappelons que son expression est :

$$Q_{SE} = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 (\delta_{\ell}^T - \delta_{\ell}^S)$$

elle dépend de l'énergie cinétique relative des deux atomes par l'intermédiaire de  $k_0$  et des déphasages  $\delta_{\ell}^T$  et  $\delta_{\ell}^S$ .

$\frac{1}{L^3}$  est la densité des atomes 2; si nous avons en fait  $N_2$  atomes par unité

de volume, il y en a  $N_2 f(v) dv$  ayant la vitesse relative  $v$ , à  $dv$  près, par rapport à 1, si  $f(v)$  représente la distribution des vitesses relatives  $v$  dans la cellule. Nous supposons que les vitesses des atomes dans la cellule ont

.../...

la répartition de Maxwell.

La probabilité par unité de temps pour qu'un atome 1 subisse une collision, lorsque la vitesse relative des atomes 1-2 est  $v$  à  $dv$  près, est donc :

$$P(v) = Q_{SE} v N_2 f(v) dv$$

Au cours d'une collision, la variation moyenne de  $\rho_1$  est :

$$\Delta\rho_1 = \text{Tr}_2 \{ \rho^{ie} - \rho^i + 2i \kappa [\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \rho^i] \}$$

elle ne dépend de  $v$  que par le terme en  $\kappa$ .

La variation de la matrice densité par unité de temps sera donc

$$\frac{d\rho_1}{dt} = P(v) \Delta\rho_1 \quad \text{pour les collisions se faisant avec la vitesse } v.$$

En moyenne sur toutes les vitesses, en tenant compte de toutes les collisions de l'atome 1 avec les atomes 2, nous avons ainsi :

$$\left( \frac{d\rho_1}{dt} \right)_c = \int Q_{SE} v N_2 f(v) \Delta\rho_1 dv$$

Nous définissons alors  $\pi\sigma_{12}^2$ , section efficace d'échange, par :

$$(II.1) \quad \pi\sigma_{12}^2 = \frac{\int Q_{SE} v f(v) dv}{\int v f(v) dv} = \frac{A(1,2)}{\bar{v}}$$

$A(1,2)$  est le volume balayé en 1 s par une particule de section  $\pi\sigma_{12}^2$ , animée de la vitesse  $\bar{v}$ .

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

est la valeur moyenne de la vitesse relative.

Nous définissons aussi  $\bar{\kappa}$ , valeur moyenne du paramètre de déplacement :

$$(II.2) \quad \bar{\kappa} = \frac{1}{A(1,2)} \int Q_{SE} v f(v) \kappa dv$$

En posant :

$$(II.3) \quad \frac{1}{T_e} = A(1,2) N_2 = \bar{v} \pi\sigma_{12}^2 N_2$$

.../...

nous obtenons :

$$(II.4-a) \quad \left( \frac{d\rho_1}{dt} \right)_c = \frac{1}{T_e} \text{Tr}_2 (\rho^{e_i} - \rho^{i_i} + 2i \bar{\kappa} [\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \rho^{i_i}])$$

que nous pouvons aussi écrire :

$$(II.4-b) \quad \left( \frac{d\rho_1}{dt} \right)_c = \frac{1}{T_e} (\rho_1 - \rho_1^e - i \bar{\kappa} \rho_1^d) = -\frac{1}{T_e} (\rho_1 - \rho_1^e)$$

où  $\rho_1^e$  et  $\rho_1^d$  sont donnés par (I.50) et (I.51) et où :

$$(II.5) \quad \rho_1^e = \rho_1^e + i \bar{\kappa} \rho_1^d$$

$T_e$  est le temps d'échange qui sépare deux collisions successives d'un atome 1 donné avec des atomes 2. Rappelons que, si on assimilait les atomes des 2 sortes à des sphères dures de diamètre  $\sigma_{12}$ , la probabilité de collision d'un atome 1 avec les atomes 2 serait  $A(1,2) N_2$  (34).

$Q_{SE}$  est déterminé uniquement par les potentiels d'origine électrostatique entre les deux atomes; il est donc indépendant des spins nucléaires de ces atomes. Il en est de même de  $\pi\sigma_{12}^2$ , qui, par exemple, a la même valeur pour les échanges  $^{85}\text{Rb}-\text{Cs}$  et  $^{87}\text{Rb}-\text{Cs}$  ( $I(^{85}\text{Rb}) = 5/2$ ;  $I(^{87}\text{Rb}) = 3/2$ ).

Nous pouvons donner une évaluation très grossière de  $\pi\sigma_{12}^2$ ; un ordre de grandeur en est donné par  $Q_{SE}$  lorsque la vitesse relative est égale à la vitesse relative moyenne. Pour le calculer, nous admettons, comme en I-C-3-b, que les déphasages sont aléatoires pour  $\ell \leq L$  et nuls pour  $\ell > L$  et nous obtenons :

$$(II.6) \quad \pi\sigma_{12}^2 \sim Q_{SE}(\bar{v}) \sim \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell=0}^L (2\ell+1) \cdot \frac{1}{2} = \frac{\pi}{2k_0^2} (L+1)^2$$

Comme  $L$  est grand,  $(L+1)^2 \sim \frac{3}{2} (kr_0)^2$  (cf. appendice I).  
( $r_0$  est la portée du potentiel).



$$(II.7) \quad \pi\sigma_{12}^2 \approx \frac{3\pi}{4} r_0^2 = \frac{3\pi}{2^{4/3}} r_m^2 \left( \frac{V_0}{E} \right)^{1/3}$$

$r_m$  est la distance interatomique dans la molécule 1-2,  $V_0$  l'intensité du potentiel interatomique (cf. fig. 6),  $E$  l'énergie cinétique relative 1-2,

$$E = \frac{4kT}{\pi} \quad (k = \text{constante de Boltzmann}).$$

La section efficace décroît si la température augmente, mais très lentement.

## 2) Atomes identiques :

Nous prendrons de même la moyenne sur toutes les collisions et obtiendrons, avec l'hypothèse  $|Q_{SE}^i|$  et  $|\kappa^i Q_{SE}^i| \ll Q_{SE}$  :

$$(II.8) \quad \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_c = -\frac{1}{T_e} (\rho - \rho^e - i\bar{\kappa}^i \rho^d) = -\frac{1}{T_e} (\rho - \rho^e)$$

où  $\rho^e$  et  $\rho^d$  sont donnés par (I.57) et (I.58) et où :

$$(II.9) \quad \rho^e = \rho^e + i\bar{\kappa}^i \rho^d$$

$$\frac{1}{T_e} = A(1,1) N$$

Nous pourrions évaluer  $\pi\sigma^2$ , et obtiendrons une expression identique à (II.6).

Nous donnons maintenant les valeurs de  $\pi\sigma^2$  calculées par (II.7) pour diverses collisions entre atomes identiques :

atomes	H	Li	Na	K	Rb	Cs
$V_0$ (eV) <sup>(35)</sup>	4,476	1,03	0,73	0,514	0,49	0,45
$r_m$ (Å) <sup>(36)</sup>	0,74	2,68	3,08	3,92	4,22	4,50
$\pi\sigma^2$ ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> )	0,1	0,85	1,0	1,4	1,65	1,8

Une telle estimation ne peut donner qu'un ordre de grandeur de la valeur absolue des sections efficaces d'échange. Cependant GLASSGOLD et

LEBEDEFF (18) ont indiqué, à propos des collisions H-H, que la variation de  $\pi\sigma^2$  en  $V_0^{1/3}$  est correcte, au coefficient de proportionnalité près.

On peut espérer que ce tableau donne mieux les rapports des sections efficaces que les sections efficaces elles-mêmes.

Remarquons aussi que certains auteurs n'ont pas adopté la même définition de  $\pi\sigma^2$ . Nous avons  $\frac{1}{T_e} = \bar{v}\pi\sigma^2 N$ , où  $\bar{v}$  est la vitesse relative moyenne. H.W. MOOS (37) a adopté la même définition. S.M. JARRETT (38) a pris la vitesse quadratique moyenne relative; nous avons  $\pi\sigma_{Jarrett}^2 = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \pi\sigma^2$ .

Nous pouvons aussi donner une évaluation grossière de  $\bar{\kappa}^i$ , en supposant que  $\sin 2(\delta_\ell^T - \delta_\ell^S)$  prend alternativement les valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ ; soit  $\sin 2(\delta_\ell^T - \delta_\ell^S) = (-)^{\ell} \frac{1}{2}$ , pour  $\ell \leq L$  et  $\sin 2(\delta_\ell^T - \delta_\ell^S) = 0$  pour  $\ell > L$ . Alors :

$$(II.10) \quad |\bar{\kappa}^i| = \frac{1}{8(L+1)}$$

2) Equation d'évolution de la matrice densité sous l'influence du hamiltonien statique et de l'échange

Nous avons montré dans (J.P.) que l'effet du hamiltonien statique et celui de l'échange s'ajoutent simplement, si on suppose le temps de collision très court devant tous les autres temps du problème.

Plus précisément, lorsque la cellule contient une seule espèce d'atomes, nous écrivons :

$$(II.11) \quad \frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] - \frac{1}{T_e} (\rho - \rho^e - i\bar{\kappa}^i \rho^d)$$

avec les hypothèses :

$$\tau_c \ll \frac{1}{|\mathcal{H}|}, \quad \tau_c \ll T_e^i, \quad |Q_{SE}^i| \ll Q_{SE}, \quad |\kappa^i Q_{SE}^i| \ll Q_{SE}.$$

Dans une cellule contenant  $N_1$  atomes 1 et  $N_2$  atomes 2, nous devons tenir compte des collisions entre atomes de même espèce et des collisions

entre atomes d'espèces différentes. Les équations d'évolution des atomes 1 et 2 sous l'influence des hamiltoniens statiques  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  et de l'échange sont alors :

$$(II.12-a) \quad \frac{d\rho_1}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_1, \rho_1] - \frac{1}{T_e} (\rho_1 - \rho_1^e - i\bar{\kappa}\rho_1^d) - \frac{1}{T_e'} (\rho_1 - \rho_1^{e'} - i\bar{\kappa}_1'\rho_1^{d'})$$

$$(II.12-b) \quad \frac{d\rho_2}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_2, \rho_2] - \frac{1}{\tau_e} (\rho_2 - \rho_2^e - i\bar{\kappa}\rho_2^d) - \frac{1}{\tau_e'} (\rho_2 - \rho_2^{e'} - i\bar{\kappa}_2'\rho_2^{d'})$$

Chaque type de collision fait intervenir un temps d'échange, un paramètre de déplacement, une matrice densité après échange et une matrice densité correspondant au déplacement.

$T_e$ ,  $\bar{\kappa}$ ,  $\rho_1^e$  et  $\rho_1^d$  sont relatifs aux collisions 1-2;  $\frac{1}{T_e} = A(1,2) N_2$  (cf. II-3);  $\bar{\kappa}$  est donné par (II.2),  $\rho_1^e$  et  $\rho_1^d$  par (I.55) et (I.56).

$T_e'$ ,  $\bar{\kappa}_1'$ ,  $\rho_1^{e'}$  et  $\rho_1^{d'}$  sont relatifs aux collisions 1-1;  $\frac{1}{T_e'} = A(1,1) N_1$ ;  $\bar{\kappa}_1'$  est donné par une expression analogue à (II.2), en calculant les déphasages pour les collisions 1-1;  $\rho_1^{e'}$  et  $\rho_1^{d'}$  sont donnés par (I.57) et (I.58) où l'on remplace  $\rho$  par  $\rho_1$ .

$\tau_e$ ,  $\bar{\kappa}$ ,  $\rho_2^e$  et  $\rho_2^d$  sont relatifs aux collisions 2-1;  $\frac{1}{\tau_e} = A(1,2) N_1$ ;  $\frac{T_e}{\tau_e} = \frac{N_1}{N_2}$ ;  $\bar{\kappa}$  est le même que pour les collisions 1-2;  $\rho_2^e$  et  $\rho_2^d$  sont obtenus en permutant les indices 1 et 2 dans (I.55) et (I.56).

$\tau_e'$ ,  $\bar{\kappa}_2'$ ,  $\rho_2^{e'}$  et  $\rho_2^{d'}$  sont relatifs aux collisions 2-2;  $\frac{1}{\tau_e'} = A(2,2) N_2$ ;  $\bar{\kappa}_2'$  est donné par une expression analogue à (II.2) en calculant les déphasages pour les collisions 2-2;  $\rho_2^{e'}$  et  $\rho_2^{d'}$  sont donnés par (I.57) et (I.58) en y remplaçant  $\rho$  par  $\rho_2$ .

Les deux hypothèses qui permettent d'écrire les équations (II.12) sont :

$$\tau_c \ll T_e, T_e', \tau_e, \tau_e'$$

$$\tau_c \ll \frac{1}{|\mathcal{H}_1|} \quad \text{et} \quad \frac{1}{|\mathcal{H}_2|}$$

.../...

La première signifie qu'à un instant donné, très peu d'atomes subissent une collision; la seconde signifie qu'il n'y a pas d'évolution due au hamiltonien statique pendant la collision.

Le temps de collision étant  $10^{-11}$  s, les temps de relaxation d'échange  $T_e$  de 1 à  $10^{-20}$  s dans nos expériences et  $\frac{1}{|\mathcal{H}|}$  de l'ordre de  $10^{-10}$  s, toutes ces conditions sont largement vérifiées.

Nous avons aussi négligé la contribution de  $Q_{SE}^i$  dans la partie, provenant des collisions entre atomes identiques, de l'évolution de la matrice densité; ceci ne serait plus valable à très basse température.

CHAPITRE III

EVOLUTION DES OBSERVABLES SOUS L'EFFET DE L'ECHANGE SEUL

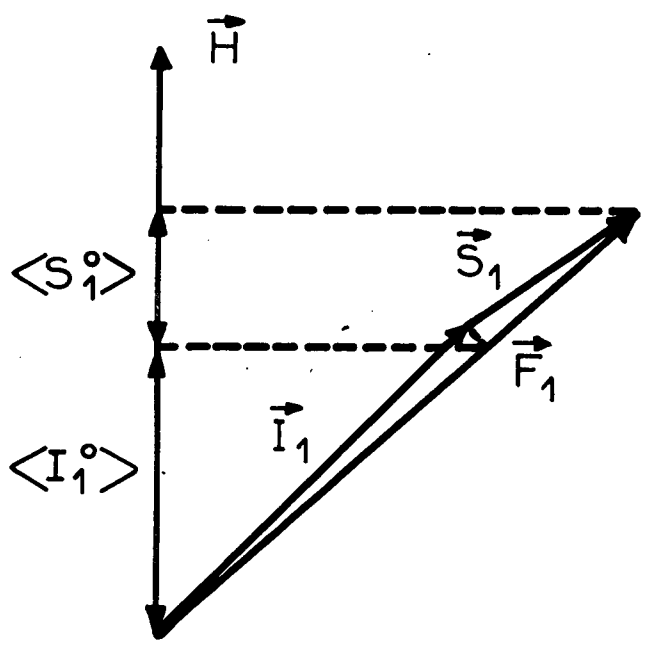
A) INTRODUCTION. NOTATIONS

Le schéma simple d'une collision d'échange de spins électroniques (fig. 1) laisserait penser que  $\langle S_1^0 \rangle + \langle S_2^0 \rangle$  reste constant sous l'effet de l'échange et, en particulier, que les collisions entre atomes identiques sont inobservables puisque ce que nous observons correspond alors à la somme des polarisations des atomes 1 et 2. Ce serait effectivement le cas si les deux atomes n'avaient pas de spin nucléaire. En effet, après la collision, les spins électroniques  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  se couplent aux spins nucléaires  $\vec{I}_1$  et  $\vec{I}_2$  et le schéma précédent doit être modifié : au cours de la collision elle-même entre les atomes 1 et 2,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont découplés de  $\vec{I}_1$  et  $\vec{I}_2$  et s'échangent sans que  $\vec{I}_1$  et  $\vec{I}_2$  soient affectés,  $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$  restant effectivement constant (fig. 8) (nous ne tenons compte que des termes  $\rho_1^e$  et  $\rho_2^e$ ; nous négligeons, dans ce schéma,  $i\bar{k}\rho_1^d$  et  $i\bar{k}\rho_2^d$ ).

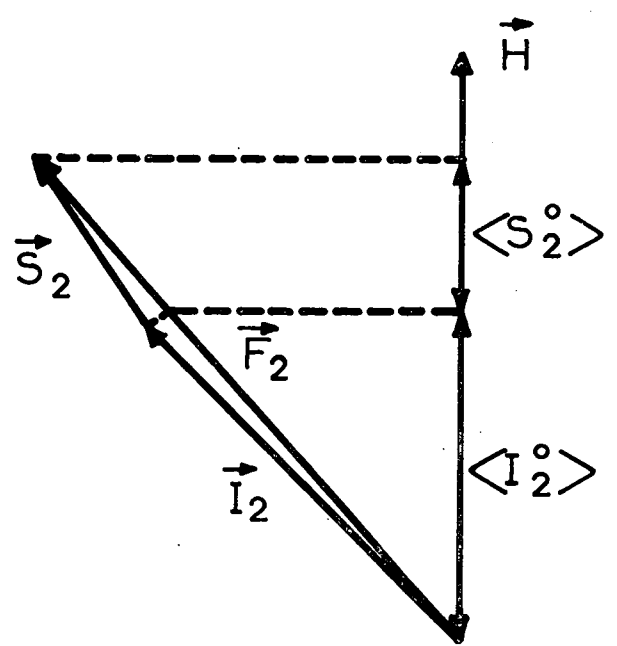
Mais, entre deux collisions,  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  se recouplent.

Après la collision, c'est-à-dire une fois que  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  se sont de nouveau couplés, on observe la projection sur Oz de la projection de  $\vec{I}$  (ou  $\vec{S}$ ) sur  $\vec{F}$  (fig. 8). L'interaction d'échange n'altère pas la valeur de la projection sur Oz de  $(\vec{I}_1 + \vec{S}_1 + \vec{I}_2 + \vec{S}_2)$ , soit  $(F_1^0 + F_2^0)$ , mais les directions de  $\vec{F}$  sur lesquelles on projette  $\vec{S}^e$  et  $\vec{I}^e$  ne sont plus les mêmes. Par suite,  $\langle S_1^0 \rangle + \langle S_2^0 \rangle \neq \langle S_1^0 \rangle^e + \langle S_2^0 \rangle^e$  et, de même,  $\langle I_1^0 \rangle + \langle I_2^0 \rangle \neq \langle I_1^0 \rangle^e + \langle I_2^0 \rangle^e$  (fig. 8);  $(S_1^0 + S_2^0)$  et  $(I_1^0 + I_2^0)$  varient donc par collision; de plus, les modules de  $\vec{F}_1$ ,  $\vec{F}_2$  et de  $(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)$  changent : il y a transfert hyperfin.

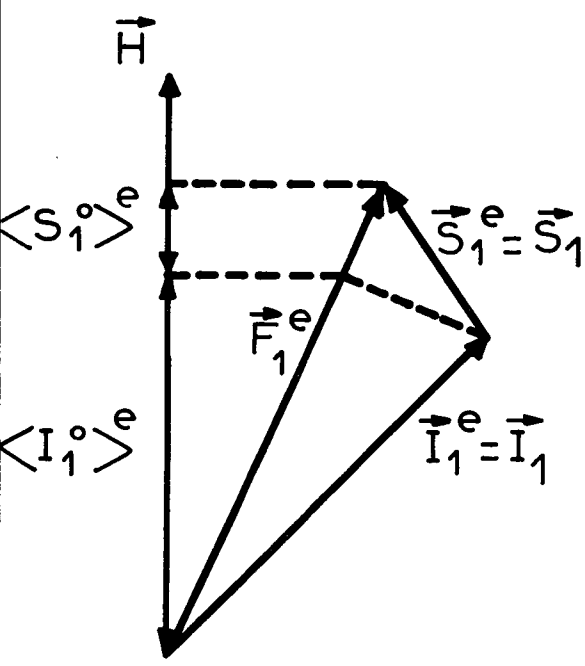
En particulier, si 1 et 2 sont identiques,  $\langle S^0 \rangle$  et  $\langle I^0 \rangle$  ont été modifiés par la collision.



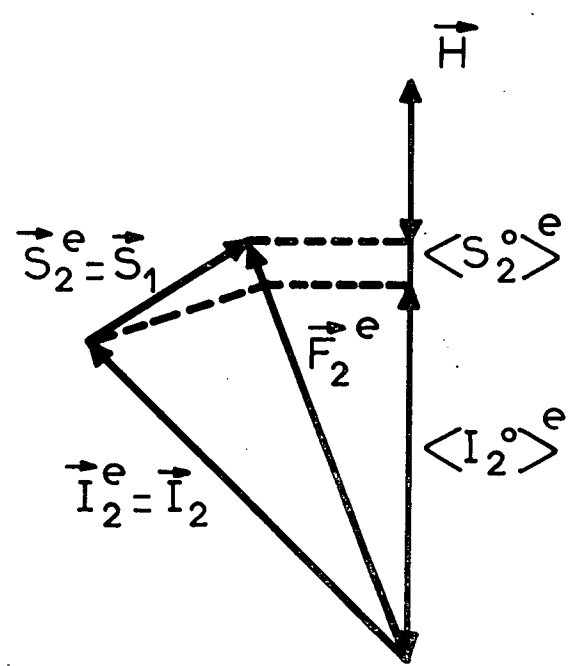
atome 1  
avant collision



atome 2  
avant collision



atome 1  
après collision



atome 2  
après collision

Fig. 8

Remarquons, par contre, que, si  $\vec{H}$  est très grand,  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  restent découplés en dehors de la collision. On obtient  $\langle I^0 \rangle$  et  $\langle S^0 \rangle$  en projetant directement  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  sur  $\vec{H}$ ;  $\langle I^0 \rangle$  et  $\langle S^0 \rangle$  ne sont pas affectés par l'échange.

On voit ainsi qu'en champ faible, les collisions entre alcalins peuvent provoquer un transfert hyperfin et un changement des polarisations électroniques et nucléaires longitudinales, mais qu'elles n'altèrent pas la polarisation longitudinale totale du système.

Si les collisions ont lieu entre  $N_1$  atomes 1 et  $N_2$  atomes 2 :

$$(III.1-a) \quad N_1 F_1^0 + N_2 F_2^0 = Cte$$

Pour des collisions entre atomes identiques :

$$(III.1-b) \quad F^0 = Cte$$

Nous allons, dans ce chapitre, utiliser les équations (II.11) et (II.12) pour étudier, de façon plus quantitative, l'évolution des observables autres que  $\langle F^0 \rangle$ . Ces équations décrivent l'évolution de la matrice densité sous l'influence du hamiltonien statique et de l'échange (en particulier, nous avons omis l'effet des collisions contre la paroi ou contre un éventuel gaz étranger). Elles sont non linéaires; de plus, les équations (II.12) sont couplées entre elles : la collision entre deux atomes fait intervenir les observables attachées aux deux atomes. Nous n'avons pas traité le problème de façon générale, mais nous avons séparé notre étude en deux chapitres :

- les collisions d'échange entre atomes différents; nous supposons que dans la cellule contenant les deux sortes d'atomes, nous avons  $N_2 \gg N_1$ ; pour les atomes 1, l'effet des collisions entre atomes identiques est négligeable vis-à-vis de celui des collisions entre atomes différents; nous avons à résoudre :

$$(III.2) \quad \frac{d\rho_1}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_1, \rho_1] - \frac{1}{T_e} (\rho_1 - \rho_1^e - i\vec{k} \cdot \rho_1^d)$$

$\rho_1^e$  et  $\rho_1^d$  dépendent des atomes 2 par l'intermédiaire de  $\langle \vec{S}_2 \rangle$ .

.../...

- les collisions d'échange entre atomes identiques. Elles sont décrites par :

$$(III.3) \quad \frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] - \frac{1}{T_e} (\rho - \rho^e - i\kappa^i \rho^d)$$

Nous évaluerons, dans le chapitre IV, la correction due aux collisions entre atomes identiques pour l'évolution de  $\rho_1$ , ainsi que les effets sur l'évolution de  $\rho$  et  $\rho_1$  des collisions sur la paroi.

Pour résoudre (III.2) et (III.3), nous passons d'abord en représentation d'interaction de façon à éliminer la variation de la matrice densité due au hamiltonien statique. Pour cela, nous posons :

$$\begin{matrix} \tilde{\rho}_1 \\ \tilde{\rho}_1^d \end{matrix} = e^{i\mathcal{H}_1 t/\hbar} \rho_1 e^{-i\mathcal{H}_1 t/\hbar} \quad \text{et les relations correspondantes pour } \begin{matrix} \tilde{\rho}_1^e \\ \tilde{\rho}_1^d \end{matrix} \text{ et}$$

$$(III.4) \quad \langle \ell | \tilde{\rho}_1 | m \rangle = e^{i(E_\ell - E_m)t/\hbar} \langle \ell | \rho_1 | m \rangle$$

De même :

$$(III.5) \quad \tilde{\rho} = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \rho e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$$

et les relations correspondantes pour  $\tilde{\rho}^e$  et  $\tilde{\rho}^d$ . (III.2) et (III.3) deviennent :

$$(III.6-a) \quad \frac{d\tilde{\rho}_1}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_1^e - i\kappa^i \tilde{\rho}_1^d)$$

$$(III.6-b) \quad \frac{d\tilde{\rho}_2}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho}_2 - \tilde{\rho}_2^e - i\kappa^i \tilde{\rho}_2^d)$$

$$(III.7) \quad \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^e - i\kappa^i \tilde{\rho}^d)$$

D'après les équations (I.55) et (III.4),  $\tilde{\rho}_1^e$  est de la forme  $\alpha_1 \tilde{\rho}_1 + \beta_1 \tilde{\rho}_1 \tilde{\rho}_2$ ,  $\alpha_1$  et  $\beta_1$  étant des fonctions du temps. De même,  $\tilde{\rho}_2^e$  est de la forme  $\alpha_2 \tilde{\rho}_2 + \beta_2 \tilde{\rho}_1 \tilde{\rho}_2$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta_2$  étant aussi des fonctions du temps. Il en est de même de  $\tilde{\rho}_1^d$  et  $\tilde{\rho}_2^d$ . Ainsi, les équations (III.6) sont linéaires en  $\tilde{\rho}_1$  et  $\tilde{\rho}_2$  séparément, mais elles sont couplées par des termes en  $\tilde{\rho}_1 \tilde{\rho}_2$ .



L'équation (III.7) est quadratique en  $\tilde{\rho}$  à cause des termes en  $\tilde{\rho}^e$  et  $\tilde{\rho}^d$  (équ. (I.57), (I.58) et (III.5) ) et les coefficients dans cette équation sont des fonctions du temps.

Nous utiliserons l'approximation séculaire qui nous permettra de remplacer les équations (III.6) et (III.7) par des équations à coefficients indépendants du temps.

Avant d'aborder l'étude de (III.6) et (III.7), nous préciserons les notations utilisées.

Les polarisations longitudinales, projections de  $\vec{F}$ ,  $\vec{I}$  ou  $\vec{S}$  sur Oz, seront dénotées par l'indice  $^0$ , par exemple :

(III.8)  $\langle S^0 \rangle$  est la polarisation électronique longitudinale.

Les polarisations transversales seront dénotées par + et -, par exemple :

$$(III.9-a) \quad S^+ = S_x + iS_y$$

$$(III.9-b) \quad S^- = S_x - iS_y$$

p q r représente une permutation circulaire directe de +, -,  $^0$ . Les éléments de matrice de  $S^+$ ,  $S^-$ ,  $S^0$ , obtenus à partir de la référence (39), sont reproduits dans le tableau II, page 58.

Lorsque l'alcalin est placé dans un champ magnétique H, parallèle à Oz, il est soumis au hamiltonien statique :

$$(III.10) \quad \mathcal{H} = a \vec{I} \cdot \vec{S} + g_S \mu_B S^0 H + g_I \mu_B I^0 H$$

En champ nul, l'état fondamental se décompose en deux niveaux hyperfins que nous appelons  $\phi$  et  $\phi'$ .

$$(III.11-a) \quad \phi = I + \frac{1}{2}$$

$$(III.11-b) \quad \phi' = I - \frac{1}{2}$$

TABLEAU II

Valeur des éléments de matrice de  $\hat{S}$

$$\underline{\phi = I + \frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi, m | S^0 | \phi, m \rangle &= \frac{m}{2\phi} \\ \langle \phi, m | S^0 | \phi-1, m \rangle &= - \frac{\sqrt{\phi^2 - m^2}}{2\phi} \\ \langle \phi, m | S^- | \phi, m+1 \rangle &= \frac{\sqrt{(\phi-m)(\phi+m+1)}}{2\phi} \\ \langle \phi, m | S^- | \phi-1, m+1 \rangle &= - \frac{\sqrt{(\phi-m)(\phi-m-1)}}{2\phi} \\ \langle \phi, m | S^+ | \phi, m-1 \rangle &= \frac{\sqrt{(\phi+m)(\phi-m+1)}}{2\phi} \\ \langle \phi, m | S^+ | \phi-1, m-1 \rangle &= \frac{\sqrt{(\phi+m)(\phi+m-1)}}{2\phi} \end{aligned}$$

$$\underline{\phi' = I - \frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi', m | S^0 | \phi', m \rangle &= - \frac{m}{2\phi} \\ \langle \phi', m | S^0 | \phi, m \rangle &= - \frac{\sqrt{\phi^2 - m^2}}{2\phi} \\ \langle \phi', m | S^- | \phi', m+1 \rangle &= - \frac{\sqrt{(\phi'-m)(\phi'+m+1)}}{2\phi} = - \frac{\sqrt{(\phi-m-1)(\phi+m)}}{2\phi} \\ \langle \phi', m | S^- | \phi, m+1 \rangle &= \frac{\sqrt{(\phi'+m+1)(\phi'+m+2)}}{2\phi} = \frac{\sqrt{(\phi+m)(\phi+m+1)}}{2\phi} \\ \langle \phi', m | S^+ | \phi', m-1 \rangle &= - \frac{\sqrt{(\phi'+m)(\phi'-m+1)}}{2\phi} = - \frac{\sqrt{(\phi+m-1)(\phi-m)}}{2\phi} \\ \langle \phi', m | S^+ | \phi, m-1 \rangle &= - \frac{\sqrt{(\phi'-m+1)(\phi'-m+2)}}{2\phi} = - \frac{\sqrt{(\phi-m)(\phi-m+1)}}{2\phi} \end{aligned}$$

.../...

Ces deux niveaux hyperfins sont séparés par l'énergie  $\Delta W$ ; elle vaut quelques milliers de MHz. Si le niveau hyperfin considéré est l'un quelconque de  $\phi$  ou  $\phi'$ , nous le dénotons F.

Si le champ magnétique est faible ( $g_S \mu_B S^0 H \ll a \vec{I} \cdot \vec{S}$ ), F est un bon nombre quantique. Chacun des deux niveaux hyperfins se décomposent en  $2F + 1$  sous-niveaux Zeeman séparés par l'énergie  $g_F \mu_B H$ . Si on néglige  $g_I$  devant  $g_S$ , les facteurs de Landé sont :

$$(III.12) \quad g_\phi = -g_{\phi'} = \frac{1}{2\phi} g_S$$

La fréquence de résonance Zeeman est la même dans les deux niveaux hyperfins, mais les facteurs de Landé ont des signes opposés. A résonance, et pour une intensité suffisante, un champ de radiofréquence tournant annulera, suivant son sens de rotation, la polarisation électronique dans le niveau  $\phi$  ou dans le niveau  $\phi'$ ,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  ou  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$ . Un champ de radiofréquence linéaire annulera, dans les mêmes conditions, la polarisation de l'ensemble des deux niveaux,  $\langle S^0 \rangle$ .

Nous étudions la relaxation d'observables  $\langle Q \rangle$  vers leur valeur à l'équilibre de Boltzmann  $\langle Q \rangle_B$  (où toutes les populations des sous-niveaux Zeeman sont égales).

L'écart par rapport à l'équilibre de Boltzmann de la différence des populations des niveaux hyperfins est décrit par  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ . Le calcul de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  à partir de  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$  donne :

$$(III.13) \quad \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = \frac{\phi}{2} \left[ \langle P_\phi \rangle - \langle P_{\phi'} \rangle - (\langle P_\phi \rangle_B - \langle P_{\phi'} \rangle_B) \right]$$

$P_\phi$  et  $P_{\phi'}$  sont les opérateurs de projections sur les états  $\phi$  et  $\phi'$ .

En général, lorsque nous prenons la valeur moyenne de la projection d'une observable dans un des niveaux hyperfins, nous ajoutons simplement un indice  $\phi$  ou  $\phi'$ , par exemple :

.../...

(III.14-a)  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est la projection de  $\langle S^0 \rangle$  dans  $\phi$ .

(III.14-b)  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$  est la projection de  $\langle S^0 \rangle$  dans  $\phi'$ .

Nous avons :

$$(III.15) \quad \langle S^0 \rangle = \langle S^0 \rangle_\phi + \langle S^0 \rangle_{\phi'} + \langle S^0 \rangle_{\phi\phi'} + \langle S^0 \rangle_{\phi'\phi}$$

La polarisation électronique longitudinale comporte une partie statique :

$$(III.16) \quad \langle S^0 \rangle^{st} = \langle S^0 \rangle_\phi + \langle S^0 \rangle_{\phi'}$$

et une partie oscillant à une fréquence de l'ordre de  $\Delta W$  :

$$(III.17) \quad \langle S^0 \rangle_{\phi\phi'} = \langle S^0 \rangle_{\phi'\phi}^* = \sum_m - \frac{\sqrt{\phi^2 - m^2}}{2\phi} \langle \phi, m | \tilde{\rho} | \phi', m \rangle$$

La "cohérence hyperfine" contribue à la valeur de  $\langle S^0 \rangle$ .

Nous serons aussi amené à étudier l'observable :

$$(III.18) \quad \langle Q_e \rangle = \langle S^0 \rangle - \frac{\langle I^0 \rangle}{2\phi^2 - 1} = \frac{2\phi}{2\phi^2 - 1} \left[ (\phi-1) \langle S^0 \rangle_\phi + (\phi+1) \langle S^0 \rangle_{\phi'} \right]$$

Pour abrégé, nous poserons :

$$(III.19-a) \quad \langle \phi, m | \tilde{\rho} | \phi, m \rangle = \rho_{mm}$$

$$(III.19-b) \quad \langle \phi', m | \tilde{\rho} | \phi', m \rangle = \rho'_{mm}$$

( $\rho_{mm}$  et  $\rho'_{mm}$  sont les populations des niveaux  $(\phi, m)$  et  $(\phi', m)$ ).

Nous affectons de l'indice 1 (ou 2) les données relatives à l'atome 1 (ou 2); par exemple, nous écrivons pour l'atome 1 :  $\mathcal{H}_1, \vec{S}_1, \vec{I}_1, \rho_1, \dots$

Rappelons enfin que les éléments  $\langle F, m_F | \rho_1 | F', m'_{F'} \rangle$  de la matrice densité sont :

- des populations, si  $F = F'$  et  $m_F = m'_{F'}$ .
- des "cohérences Zeeman", si  $F = F'$  et  $m_F \neq m'_{F'}$ .
- des "cohérences hyperfines", si  $F \neq F'$ ,  $m_F$  et  $m'_{F'}$  étant quelconques.

## B) COLLISIONS ENTRE ATOMES DIFFERENTS

### 1) Introduction. Approximation séculaire

Nous voulons résoudre l'équation (III.6-a), valable pour  $N_1 \ll N_2$  :

$$\frac{d\tilde{\rho}_1}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_1^e - i\kappa \tilde{\rho}_1^d) = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_1^e)$$

avec

$$\begin{aligned} \langle \ell | \tilde{\rho}_1^e | m \rangle &= \frac{1}{4} \langle \ell | \tilde{\rho}_1 | m \rangle \\ \text{(III.20)} \quad &+ \sum_{i,k,p} e^{i(E_\ell - E_m + E_k - E_i)t/\hbar} \left[ \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} \langle \ell | S_1^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | S_1^{-p} | m \rangle \right. \\ &+ (\langle \ell | S_1^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | S_1^q | m \rangle - \langle \ell | S_1^q | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | S_1^p | m \rangle) \langle S_2^r \rangle \\ &+ \left. \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} (\langle \ell | S_1^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | m \rangle + \langle \ell | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | S_1^p | m \rangle) \langle S_2^{-p} \rangle \right] \\ \text{(III.21)} \quad \langle \ell | \tilde{\rho}_1^d | m \rangle &= 2 \sum_{i,k,p} e^{i(E_\ell - E_m + E_k - E_i)t/\hbar} \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} \\ &\left[ \langle \ell | S_1^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | m \rangle - \langle \ell | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | S_1^p | m \rangle \right] \langle S_2^p \rangle \end{aligned}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} = \frac{1}{2} \text{ si } p = +, - \text{ et } = 1 \text{ si } p = 0$$

$\langle S_2^r \rangle$  est la polarisation électronique en représentation du laboratoire et non en représentation d'interaction; ce n'est pas un terme statique, car une

.../...

partie de  $\langle S_2^r \rangle$  oscille aux fréquences  $E_2$  de l'état fondamental de l'atome 2 (cf (III.15) pour le champ faible).

$\langle \ell | \tilde{\rho}_1^{ve} | m \rangle$  est donc une combinaison de termes  $e^{i\Delta E t/\hbar} \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle \lambda | \tilde{\rho}_2 | \mu \rangle$  avec  $\Delta E = E_\ell - E_m + E_k - E_i + E_\mu - E_\lambda$ , ou encore :

$$(III.22) \quad \Delta E = \Delta E (1) + \Delta E (2)$$

$\Delta E (1) = E_\ell - E_m + E_k - E_i$  ne dépend que de l'atome 1,

$\Delta E (2) = E_\mu - E_\lambda$  ne dépend que de l'atome 2.

Ce système d'équations est linéaire en  $\tilde{\rho}_1$  et linéaire en  $\tilde{\rho}_2$  mais dépend de termes  $\tilde{\rho}_1 \tilde{\rho}_2$ . Ses coefficients dépendent du temps. Il est très compliqué.

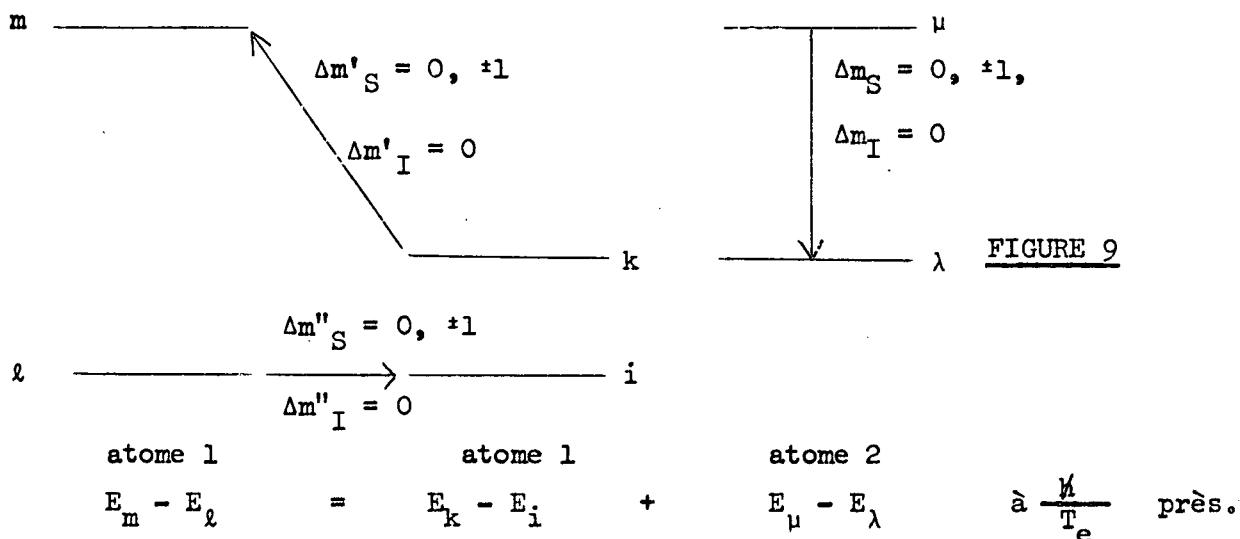
Nous le ramènerons à un système à coefficients indépendants du temps par l'approximation séculaire : elle consiste à résoudre le système obtenu en conservant dans (III.6-a) uniquement les termes ayant des coefficients statiques ( $\Delta E = 0$ ); alors,  $\tilde{\rho}_1$  évolue avec des constantes de temps  $T_e, \dots$ . On montre (<sup>40</sup>) que cette solution est très voisine de la solution exacte si les termes négligés sont tels que

$$(III.23) \quad \Delta E \cdot T_e \gg \hbar$$

Nous ne conservons donc dans le système d'équations que les termes  $\langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \cdot \langle \lambda | \tilde{\rho}_2 | \mu \rangle$  tels que  $\Delta E = 0$  à  $\frac{\hbar}{T_e}$  près (fig. 9).

De la forme des équations (III.20) et (III.21), on déduit directement les conséquences suivantes : les éléments de matrice de  $\vec{S}$  interviennent de telle façon qu'on passe de  $| \ell \rangle$  à  $| i \rangle$  par une transition  $\Delta m''_S = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m''_I = 0$  et de  $| k \rangle$  à  $| m \rangle$  par une transition  $\Delta m'_S = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m'_I = 0$ .  $\langle \lambda | \tilde{\rho}_2 | \mu \rangle$  provenant de la valeur moyenne de  $\langle S_2^r \rangle$ ,  $| \mu \rangle$  est relié à  $| \lambda \rangle$  par une transition  $\Delta m_S = 0, \pm 1$  et  $\Delta m_I = 0$ . Nous avons  $\Delta m_S + \Delta m'_S + \Delta m''_S = 0$ .

.../...



Nous envisageons tout d'abord, dans le paragraphe 2, les conséquences de l'approximation séculaire dans le cas simple où la condition (III.23) ne peut être satisfaite que si, séparément,  $\Delta E(1) = 0$ ,  $\Delta E(2) = 0$ . Les équations se simplifient alors considérablement. Nous montrerons, en particulier, que l'évolution de  $\tilde{\rho}_1$  ne dépend plus alors que de la polarisation électronique longitudinale  $\langle S_2^0 \rangle$  des atomes 2. Les polarisations électroniques transversales n'ont aucune influence; en particulier, elles ne peuvent se transmettre d'un atome à l'autre.

Pour simplifier encore le problème, nous supposons d'abord, dans le paragraphe 3, que  $\langle S_2^0 \rangle$  est nulle (expérimentalement, on annule  $\langle S_2^0 \rangle$  par un champ de radiofréquence linéaire perpendiculaire à  $\vec{H}$ , à la fréquence Zeeman de l'atome 2); l'équation d'évolution de  $\tilde{\rho}_1$  ne dépend alors plus de 2 et a une structure d'équation de relaxation. Nous obtenons, dans ce cas, les équations de relaxation de diverses observables.

Nous donnons ensuite, dans le paragraphe 4, quelques propriétés du système des deux atomes lorsque  $\langle S_2^0 \rangle$  n'est pas nulle: nous trouvons les valeurs des populations lorsque le système est dans un état stationnaire et les équations de relaxation lorsque le champ magnétique est très grand.

.../...

Puis nous envisageons sommairement, dans le paragraphe 5, le cas où les atomes ont des fréquences d'évolution très voisines; la condition  $\Delta E \simeq 0$  peut être satisfaite si  $\Delta E (1) = -\Delta E (2) \neq 0$ ; la polarisation électronique transversale  $\langle S_2^+ \rangle$  peut alors passer d'un atome à l'autre.

Enfin, nous montrons que le terme  $i\bar{\kappa} \tilde{\rho}_1^d$  entraîne un déplacement des niveaux d'énergie proportionnel à  $\langle S_2^0 \rangle$ .

2) Conséquences de l'approximation séculaire dans le cas simple où

$$\underline{\Delta E (1) = \Delta E (2) = 0}$$

Nous nous plaçons dans le cas simple où la condition  $\Delta E \simeq 0$  (III.23) ne peut être satisfaite que si, séparément :

$$(III.24) \quad \Delta E (1) = 0, \quad \Delta E (2) = 0 \quad \text{à} \quad \frac{h}{T_e} \quad \text{près}$$

Nous n'avons jamais mesuré de temps d'échange plus court que  $10^{-2}$  s, aussi les valeurs numériques sont calculées pour  $T_e = 10^{-2}$  s.

Nous supposons aussi que le champ magnétique est assez fort pour que les niveaux d'énergie  $E_\mu$  (de l'atome 1) et  $E_\lambda$  (de l'atome 2) soient résolus ( $H > 10^{-3}$  gauss, si  $I = 3/2$  par exemple).

La condition (III.23) entraîne (III.24) dans deux cas :

- lorsque les structures énergétiques des atomes 1 et 2 diffèrent sensiblement (facteurs de Landé différents, structures hyperfines différentes).  $\Delta E (1)$  et  $-\Delta E (2)$  sont alors toujours différents lorsqu'ils sont non nuls.

Alors, de  $\Delta E (2) = E_\mu - E_\lambda \simeq 0$ , nous déduisons que  $\lambda \equiv \mu$ , donc que l'élément  $\langle \lambda | \tilde{\rho}_2 | \mu \rangle$  représente la population du niveau  $\lambda$ . Seule la polarisation électronique longitudinale de l'atome 2,  $\langle S_2^0 \rangle$ , interviendra pour l'évolution de  $\tilde{\rho}_1$ ; en particulier,  $\tilde{\rho}_1^d$  est proportionnelle à  $\langle S_2^0 \rangle$ .



- les structures énergétiques des atomes 1 et 2 sont quelconques (elles peuvent être très voisines) mais l'aimantation transversale de l'atome 2 est nulle ( $\langle S_2^+ \rangle = \langle S_2^- \rangle = 0$ ) et par suite  $\Delta E(2)$  est toujours nul. Ici encore, seule  $\langle S_2^0 \rangle$  interviendra pour l'évolution de  $\tilde{\rho}_1$  et  $\tilde{\rho}_1^d$  sera proportionnelle à  $\langle S_2^0 \rangle$ .

$\Delta E(1) \simeq 0$  entraîne que  $\langle \ell | \tilde{\rho}_1^e | m \rangle$  ne dépend de  $\tilde{\rho}_1$  que par des éléments  $\langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle$  tels que :

$$E_m - E_\ell = E_k - E_i \quad \text{à } \frac{h}{T} \text{ près}$$

m	-----	k	-----
\ell	-----	i	-----

Par suite :

- l'évolution des populations de 1 ne dépend que des populations de 1.

- l'évolution des éléments non diagonaux  $\langle \ell | \tilde{\rho}_1 | m \rangle$  ne fait intervenir que les éléments non diagonaux  $\langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle$  vérifiant  $E_m - E_\ell = E_k - E_i$ . En champ faible, les facteurs de Landé des niveaux  $\phi$  et  $\phi'$  étant opposés, ceci implique que les cohérences Zeeman des niveaux  $\phi$  et  $\phi'$  ne sont pas couplées : il n'y a pas de transfert de cohérence Zeeman d'un niveau hyperfin à l'autre. A l'intérieur d'un même niveau hyperfin F, deux cohérences ne sont couplées que si le champ magnétique est suffisamment faible ( $H < 0,5$  gauss pour  $^{87}\text{Rb}$ ). Les cohérences Zeeman ne sont couplées qu'à des cohérences Zeeman et les cohérences hyperfines qu'à des cohérences hyperfines.

En champ fort, la cohérence entre deux sous-niveaux ne peut être couplée à la cohérence entre deux autres sous-niveaux; remarquons que, dans ce cas, la condition  $\Delta E \simeq 0$  entraîne toujours  $\Delta E(1) \simeq \Delta E(2) \simeq 0$  parce que les structures hyperfines des deux atomes différents 1 et 2 sont toujours très différentes.

D'autre part, si tous les éléments non diagonaux sont nuls initialement, ils le restent.

3) Relaxation par collisions d'échange entre atomes différents lorsque  
 $\langle S_2^0 \rangle = 0$

Plaçons-nous dans les conditions où l'approximation séculaire a été faite au paragraphe 2 (fréquences des atomes différentes ou, sinon,  $\langle S_2^+ \rangle = \langle S_2^- \rangle = 0$ ). Comme  $\langle S_2^0 \rangle$  est nulle,  $\tilde{\rho}_1^d$ , qui lui est proportionnelle, l'est aussi et l'équation d'évolution de la matrice densité  $\tilde{\rho}_1$  est alors :

$$\text{III.25) } \frac{d\tilde{\rho}_1}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_1^e)$$

avec

$$\text{III.26) } \langle \ell | \tilde{\rho}_1^e | m \rangle = \frac{1}{4} \langle \ell | \tilde{\rho}_1 | m \rangle + \sum_{i,k,p} \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} \langle \ell | S_1^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho}_1 | k \rangle \langle k | S_1^{-p} | m \rangle$$

la somme  $\sum_{i,k}$  est restreinte aux termes vérifiant  $E_\ell - E_m + E_k - E_i \ll \frac{T_e}{\hbar}$ .

La résolution des équations (III.25), qui ont une structure d'équations de relaxation, a déjà été traitée dans (J.P.). Nous nous contenterons de rappeler les résultats déjà obtenus et publiés et les compléterons sur certains points.

a) Etat stationnaire

La solution stationnaire de (III.25) est :

$$\langle F, m | \tilde{\rho}_1 | F, m \rangle = \frac{1}{4\phi_1}$$

$$\langle F, m | \tilde{\rho}_1 | F', m' \rangle = 0 \text{ (pour un état } | F', m' \rangle \neq | F, m \rangle)$$

Tous les sous-niveaux de l'état fondamental sont également peuplés et il n'y a plus de cohérence dans le système. Les atomes sont revenus à l'équilibre de Boltzmann.

$\rho_1$  va tendre vers cet état avec plusieurs constantes de temps. On a bien une relaxation par échange.

b) Evolution de la polarisation hyperfine

On trouve, toujours dans l'hypothèse  $\langle S_2^0 \rangle = 0$  :

$$(III.27) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 \rangle = - \frac{1}{T_e} \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 \rangle$$

La relaxation hyperfine se fait exponentiellement avec la constante de temps  $T_H$  telle que :  $T_H = T_e$ .

Remarquons que, même si l'atome 2 est tel que  $\langle \vec{S}_2 \cdot \vec{I}_2 \rangle \neq 0$ , l'orientation hyperfine de l'atome 2 ne se transmet pas à l'atome 1. Lors des collisions d'échange de spin, il y a transfert de la polarisation électronique d'un atome à un autre, mais il n'y a pas d'échange direct des polarisations hyperfines. Cependant, dans une cellule contenant des atomes 1 et des atomes 2, on peut orienter (par pompage optique par exemple) les atomes 1 ( $\langle S_1^0 \rangle \neq 0$ ); les atomes 2 acquièrent alors, par collisions d'échange, une polarisation électronique  $\langle S_2^0 \rangle \neq 0$  (ce qui n'est pas le cas analysé dans le présent paragraphe où on maintient  $\langle S_2^0 \rangle$  nulle) et il peut en résulter une polarisation hyperfine non nulle des atomes 1. Notons que, dans ce cas, comme nous le verrons en III-B-4-a, on ne crée pas de différence de populations appréciable entre les états de même  $m_F$  et de  $F$  différents.

c) Evolution des polarisations électronique et nucléaire longitudinales ( $\langle S_2^0 \rangle = 0$ )

On aboutit aux équations suivantes :

$$(III.28) \quad \frac{d}{dt} \langle S_1^0 \rangle_\phi = - \frac{1}{T_e} \left[ \lambda \langle S_1^0 \rangle_\phi + \lambda' \langle S_1^0 \rangle_{\phi'} \right]$$

$$(III.29) \quad \frac{d}{dt} \langle S_1^0 \rangle_{\phi'} = - \frac{1}{T_e} \left[ \mu \langle S_1^0 \rangle_\phi + \mu' \langle S_1^0 \rangle_{\phi'} \right]$$

.../...

avec

$$\lambda = \frac{2\phi_1^2 - \phi_1 + 1}{4\phi_1^2} \quad (\lambda = \frac{7}{16} \text{ si } I_1 = 3/2; \frac{4}{9} \text{ si } I_1 = 5/2)$$

$$\lambda' = \frac{(2\phi_1 + 1)(\phi_1 + 1)}{4\phi_1^2} \quad (\lambda' = \frac{15}{16} \text{ si } I_1 = 3/2; \frac{7}{9} \text{ si } I_1 = 5/2)$$

(III.30)

$$\mu = \frac{(2\phi_1 - 1)(\phi_1 - 1)}{4\phi_1^2} \quad (\mu = \frac{3}{16} \text{ si } I_1 = 3/2; \frac{5}{18} \text{ si } I_1 = 5/2)$$

$$\mu' = \frac{(2\phi_1^2 + \phi_1 + 1)}{4\phi_1^2} \quad (\mu' = \frac{11}{16} \text{ si } I_1 = 3/2; \frac{11}{18} \text{ si } I_1 = 5/2)$$

Ces équations sont valables lorsque les fréquences propres des atomes 1 et 2 sont différentes ou, sinon, lorsque  $\langle S_2^+ \rangle = \langle S_2^- \rangle = 0$  (conditions nécessaires pour pouvoir appliquer l'approximation séculaire de façon simple). Dans le premier cas, en particulier, aucune condition n'est imposée sur les cohérences des atomes. La résolution du système (III.28) et (III.29) montre alors que les deux vecteurs propres de ce système sont  $\langle I_1^0 \rangle^{st}$  et  $\langle Q_{1e} \rangle^{st}$  ( $\langle Q_{1e} \rangle$  a été défini en (III.18); rappelons que  $\langle I_1^0 \rangle^{st}$  et  $\langle Q_{1e} \rangle^{st}$  représentent les parties statiques de  $\langle I_1^0 \rangle$  et  $\langle Q_{1e} \rangle$ ); les valeurs propres associées sont  $T_n = 2\phi_1^2 T_e$  et  $T_{el} = T_e$ .

Ainsi,  $\langle Q_{1e} \rangle^{st}$  évolue exponentiellement avec une constante de temps courte  $T_{el}$  indépendante du spin nucléaire. Au contraire, le temps de relaxation de  $\langle I_1^0 \rangle^{st}$  est très long :  $8T_e$  si  $I_1 = 3/2$ ,  $18T_e$  si  $I_1 = 5/2$ ,  $32T_e$  si  $I_1 = 7/2$ . Le spin nucléaire n'est pas affecté directement par la collision; cependant, par l'intermédiaire du couplage hyperfin, le spin électronique entraîne le spin nucléaire dans son évolution et d'autant plus lentement que ce spin nucléaire est plus élevé.

.../...

Nous avons vu (III.15) que  $\langle S_1^0 \rangle$  comportait une partie statique et une partie oscillant à une fréquence de l'ordre de l'écart hyperfin  $\Delta W$  :

$$\langle S_1^0 \rangle = \langle S_1^0 \rangle^{st} + \langle S_1^0 \rangle_{\phi\phi'} + \langle S_1^0 \rangle_{\phi'\phi}$$

Expérimentalement, nous observons  $\langle S_1^0 \rangle^{st}$ , qui est égal à  $\langle S_1^0 \rangle$  en absence de cohérence hyperfine. Nous supposons qu'il en est ainsi, pour simplifier l'écriture (cependant, si  $\langle \phi, m | \rho_1^0 | \phi', m \rangle \neq 0$ , les équations que nous écrivons dans ce paragraphe sont valables pour  $\langle S_1^0 \rangle^{st}$  au lieu de  $\langle S_1^0 \rangle$ ). Alors,  $\langle I_1^0 \rangle = \langle I_1^0 \rangle^{st}$  et  $\langle Q_{1e} \rangle = \langle Q_{1e} \rangle^{st}$ .

$\langle S_1^0 \rangle$ , qui est une combinaison linéaire de  $\langle I_1^0 \rangle$  et  $\langle Q_{1e} \rangle$ , évolue avec les deux constantes de temps  $T_n$  et  $T_{e\ell}$  suivant l'équation :

$$(III.31) \quad \langle S_1^0 \rangle = \langle Q_{1e} \rangle^i e^{-t/T_{e\ell}} + \frac{\langle I_1^0 \rangle^i}{2\phi_1^2 - 1} e^{-t/T_n}$$

$\langle Q_{1e} \rangle^i$  et  $\langle I_1^0 \rangle^i$  caractérisent l'état initial à partir duquel  $\langle S_1^0 \rangle$  tend vers zéro.

La mesure du rapport  $T_n/T_{e\ell}$  doit confirmer la validité de la théorie de l'échange. Sa valeur,  $2\phi_1^2$ , augmente rapidement avec le spin nucléaire. La relaxation de la polarisation électronique d'un électron libre (pour lequel  $I_1 = 0$ ), subissant des collisions d'échange avec un alcalin, se fait avec la seule constante de temps  $T_e$ , l'observable  $\langle I_1^0 \rangle$  n'existant pas. Lorsque  $I_1 = 1/2$  (cas de l'hydrogène), le niveau  $\phi'_1$  ne comporte qu'un seul niveau et  $\langle S_1^0 \rangle_{\phi'} = 0$ ; en absence de cohérence hyperfine,  $\langle S_1^0 \rangle = \langle S_1^0 \rangle_{\phi}$  est proportionnel à  $\langle I_1^0 \rangle = \langle I_1^0 \rangle_{\phi}$ ; l'observable  $\langle Q_{1e} \rangle$  n'existe pas,  $\langle S_1^0 \rangle$  relaxe avec la seule constante de temps  $T_n = 2T_e$ .

L'équation (III.31) est formellement la même que l'équation (II.c.4.a) de la référence (15), décrivant la relaxation, par collisions sur des parois enduites de paraffine, de la polarisation électronique  $\langle S_1^0 \rangle$  d'ato-

mes de rubidium. Dans les deux cas, relaxation par échange et relaxation par collisions sur parois, l'interaction responsable de la désorientation n'agit directement que sur le spin électronique, mais elle ne touche pas le spin nucléaire. Les observables relaxant avec une seule constante de temps sont les mêmes ( $\langle I_1^0 \rangle$  et  $\langle Q_{1e} \rangle$ ), mais le rapport des deux constantes de temps dues à la relaxation sur la paroi,  $T_{np}/T_{ep}$  dépend non seulement du spin nucléaire mais encore du temps de corrélation  $\tau_c^P$  de l'interaction désorientatrice, qui peut être long. Ce rapport est d'autant plus grand que  $\tau_c^P$  est plus court et que  $I_1$  est plus grand. Pour  $\tau_c^P \ll \frac{1}{|\mathcal{H}_1|}$ , on trouve

$T_{np}/T_{ep} = 2\phi_1^2$ ; c'est la même valeur que pour la relaxation par échange. Nous montrerons en III-B-4 que ce rapport est caractéristique de toute interaction isotrope, de temps de corrélation très court devant  $\frac{1}{|\mathcal{H}_1|}$ , et n'agissant que

sur le spin électronique, bien que, dans le cas des collisions sur la paroi, il s'agisse d'une interaction faible obéissant au critère de moyennage par le mouvement et que, dans le cas des collisions d'échange, l'interaction soit forte.

Enfin, on voit sur les équations (III.28) et (III.29) que la polarisation électronique longitudinale  $\langle S_1^0 \rangle_\phi$  du niveau  $\phi$  relaxe, lorsqu'on maintient  $\langle S_1^0 \rangle_\phi$ , nulle, exponentiellement avec la constante de temps  $T_e/\lambda$  :

$$\text{III.32)} \quad \frac{d}{dt} \langle S_1^0 \rangle_\phi = - \frac{2\phi_1^2 - \phi_1 + 1}{4\phi_1^2 T_e} \langle S_1^0 \rangle_\phi$$

d) Evolution des éléments  $\langle \phi, m | \tilde{\rho}_1 | \phi', m \rangle$

On trouve de même :

$$\text{III.33-a)} \quad \frac{d}{dt} \langle \phi, m | \tilde{\rho}_1 | \phi', m \rangle = - \frac{1}{T_e} \left( \frac{3}{4} + \frac{m}{4\phi_1^2} \right) \langle \phi, m | \tilde{\rho}_1 | \phi', m \rangle$$

En particulier :

$$\text{III.33-b)} \quad \frac{d}{dt} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho}_1 | \phi', 0 \rangle = - \frac{3}{4T_e} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho}_1 | \phi', 0 \rangle$$

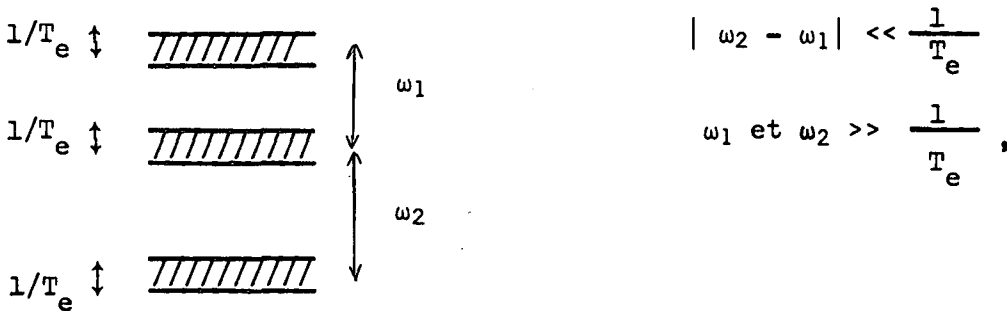
.../...

la relaxation de la cohérence hyperfine entre les deux niveaux  $(\phi, 0)$  et  $(\phi', 0)$  se fait exponentiellement avec la constante de temps  $4T_e/3$  indépendante du spin nucléaire.

e) Evolution des éléments  $\langle F, m | \tilde{\rho}_1 | F, m+1 \rangle$

Elle ne dépend que des éléments  $\langle F, m'' | \tilde{\rho}_1 | F, m''' \rangle$  appartenant au même niveau hyperfin que l'élément non diagonal dont on étudie l'évolution et tels que la différence d'énergie entre les niveaux  $(F, m'')$  et  $(F, m''')$  soit égale à celle entre les niveaux  $(F, m)$  et  $(F, m')$ .

Nous supposons le champ magnétique suffisamment faible pour que les niveaux Zeeman soient équidistants à la largeur de raie  $1/T_e$  près, mais tel que leur distance soit supérieure à  $1/T_e$  (les écarts Zeeman  $\omega_2$  et  $\omega_1$  vérifient :



les diverses transitions Zeeman sont confondues). On a alors :

$$(III.34) \quad \frac{d}{dt} \langle \tilde{S}_1^+ \rangle_\phi = - \frac{\lambda}{T_e} \langle \tilde{S}_1^+ \rangle_\phi$$

$$\frac{d}{dt} \langle \tilde{S}_1^+ \rangle_{\phi'} = - \frac{\mu'}{T_e} \langle \tilde{S}_1^+ \rangle_{\phi'}$$

Le temps de relaxation longitudinal ((III.28) et (III.29)) de  $\langle S_1^0 \rangle_F$  ( $F = \phi$  ou  $\phi'$ ) lorsque  $\langle S_1^0 \rangle_{F'} = 0$  ( $F \neq F'$ ), est égal au temps de relaxation transversal de  $\langle \tilde{S}_1^+ \rangle_F$ . L'interprétation de ce résultat est donnée dans (J.P.).

Si le champ magnétique est un peu plus élevé, de telle sorte que les résonances Zeeman de l'alcalin soient séparées (du fait du découplage entre  $\vec{S}_1$

et  $\vec{I}_1$ ), les divers éléments non diagonaux d'un même niveau hyperfin ne sont plus couplés entre eux et l'on a :

$$\text{III.35) } \frac{d}{dt} \langle F, m-1 | \hat{\rho}_1 | F, m \rangle = - \left( \frac{3}{4} - \frac{m^2 - m}{4\phi_1^2} \right) \frac{1}{T_e} \langle F, m-1 | \hat{\rho}_1 | F, m \rangle$$

(Rappelons que  $\phi_1 = I_1 + \frac{1}{2}$ )

Le temps de relaxation est le même pour la cohérence entre  $(\phi_1, m)$  et  $(\phi_1, m-1)$  et pour la cohérence entre  $(\phi_1', m)$  et  $(\phi_1', m-1)$ .

f) Interaction de  $\tau_c^R$  court, n'agissant que sur  $\vec{S}_1$ , isotrope et telle que  $\mathcal{H}_1^R(t) = 0$

Nous voulons montrer maintenant que toute interaction (forte ou faible)  $\mathcal{H}_1^R(t)$ , isotrope, de temps de corrélation  $\tau_c^R$  très court, n'agissant que sur le spin électronique  $\vec{S}_1 = \frac{1}{2}$  d'un atome alcalin et telle que  $\mathcal{H}_1^R(t) = 0$ , donne lieu à des phénomènes de relaxation décrits par une équation du type (III.25).

L'interaction  $\mathcal{H}_1^R(t)$  agit sur l'atome lors de toute collision de celui-ci contre le réseau; nous supposons que  $\tau_c^R$  est très petit devant la durée  $T_c$  qui sépare en moyenne deux collisions successives; nous admettons aussi que  $\tau_c^R \ll \frac{1}{|\mathcal{H}_1|}$  : cela signifie que, pendant la collision, l'action du hamiltonien statique  $\mathcal{H}_1$  est négligeable devant celle de  $\mathcal{H}_1^R$ .

L'évolution de la matrice densité  $\rho_1$  au cours du temps résulte alors de la superposition de deux processus indépendants qui sont :

- en dehors de toute collision, l'évolution propre sous l'action de  $\mathcal{H}_1$  ; la variation de  $\rho_1$  est alors donnée par  $-\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_1, \rho_1]$

- pendant la collision, l'évolution est pratiquement due, comme nous l'avons déjà dit, au seul hamiltonien  $\mathcal{H}_1^R(t)$ . Nous la décrirons par le terme

$$\left( \frac{d\rho_1}{dt} \right)_R$$



Finalement, l'évolution globale de la matrice densité est donnée par l'équation :

$$(III.36) \quad \frac{d\bar{\rho}_1}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_1, \bar{\rho}_1] + \overline{\left(\frac{d\rho_1}{dt}\right)}_R$$

Il reste à donner la forme de la valeur moyenne sur tous les atomes du terme de relaxation.

L'équation :

$$\left(\frac{d\bar{\rho}_1}{dt}\right)_R = -\frac{1}{T_c} (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_1^R)$$

représente la variation moyenne de  $\bar{\rho}_1$  au cours du temps;  $\bar{\rho}_1^R$ , matrice densité juste après collision, est donnée à partir de  $\bar{\rho}_1$  (matrice densité avant collision) par la transformation unitaire

$$\bar{\rho}_1^R = S^R \bar{\rho}_1 S^{R\dagger}$$

(on a bien  $\text{Tr } \bar{\rho}_1^R = \text{Tr } \bar{\rho}_1 = 1$ ).

D'autre part, puisque  $\mathcal{H}_1^R(t)$  n'agit que sur  $\vec{S}_1$  et est isotrope en valeur moyenne sur tous les atomes, il est clair qu'il en est de même de  $S^R$ .  $S^R$  est combinaison linéaire de la matrice unité I et des matrices de Pauli (puisque  $\vec{S}_1 = 1/2$ ) :

$$S^R = aI + \vec{b} \cdot \vec{S}_1$$

a et b dépendant des paramètres du réseau et étant tels que, en valeur moyenne sur tous les atomes :

$$a b_0^* = a^* b_+ = a^* b_- = 0$$

$$|b_0|^2 = \frac{1}{2} \quad |b_+|^2 = \frac{1}{2} \quad |b_-|^2 = b^2$$

Comme  $S^R$  est unitaire, on a aussi :

$$|a|^2 + \frac{3}{4} b^2 = 1$$

.../...

Il en résulte que

$$\overline{\rho_1^R} = (1 - b^2) \overline{\rho_1} + b^2 \rho_1^e$$

avec

$$\rho_1^e = \frac{1}{4} \overline{\rho_1} + \sum_p \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} S_1^p \overline{\rho_1} S_1^{-p}$$

Nous avons déjà rencontré  $\rho_1^e$  lorsque nous avons calculé l'effet des collisions d'échange d'atomes 1 avec des atomes 2 tels que  $\langle \vec{S}_2 \rangle = 0$ .

L'équation d'évolution de  $\overline{\rho_1}$ , (III.36), s'écrit ainsi :

$$\text{III.37) } \frac{d\overline{\rho_1}}{dt} = -i [\mathcal{H}_1, \overline{\rho_1}] - \frac{b^2}{T_c} (\overline{\rho_1} - \rho_1^e)$$

C'est la même équation d'évolution que si les atomes observés subissaient des collisions avec des atomes 2 (qui constitueraient le réseau) tels que  $\langle S_2^0 \rangle = 0$ , la fréquence des collisions étant  $T_c/b^2$ .

Toute interaction isotrope, n'agissant que sur  $\vec{S}_1$ , de temps de corrélation très court et telle que  $\mathcal{H}_1^R(t) = 0$ , y compris l'interaction d'échange lorsque  $\langle \vec{S}_2 \rangle = 0$ , est décrite par l'équation (III.37), ceci, quelle que soit son origine, magnétique ou électrostatique. Il en résulte que, pour toutes,  $\langle Q_{1e} \rangle$ ,  $\langle I_1^0 \rangle$ ,  $\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 \rangle$  relaxent avec une seule constante de temps,  $T_{el}$ ,  $T_n$  ou  $T_H$  et que  $T_{el} = T_n/2\phi_1^2 = T_H$ .

#### 4) Propriétés du système des deux atomes pour $\langle S_2^0 \rangle \neq 0$

##### a) Etat stationnaire en champ faible :

Nous avons vu que la polarisation longitudinale totale  $F^0 = N_1 F_1^0 + N_2 F_2^0$  n'était pas modifiée par les collisions d'échange 1-2. Sous l'action de ces seules collisions, le système ne tend donc pas vers l'équilibre de Boltzmann puisque cet équilibre correspond à  $F^0 = 0$ .

Cependant, à plus ou moins longue échéance, la polarisation d'un système finit toujours par s'annuler sous l'effet des autres causes de relaxation; ne tenir compte que de l'effet des collisions d'échange n'est donc pas réaliste. Nous calculerons néanmoins l'état stationnaire atteint dans ce cas fictif. Si, en effet, par suite des causes de relaxation autres que l'échange,  $F^0$  varie avec une constante de temps  $T$  telle que  $T_e \ll T$ , on pourra considérer qu'à tout instant  $t$  les éléments des matrices densités des deux atomes seront ceux de l'état stationnaire lorsque la polarisation est  $F^0(t)$ .

Il s'agit donc ici de chercher une solution au système d'équations (App II.2),  $d\hat{\rho}_1/dt = d\hat{\rho}_2/dt = 0$ , correspondant à l'état stationnaire et donné dans l'appendice II. Si on prend :

$$(III.38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_{1mm} = \lambda_1 e^{-m\beta}, \quad \rho_{2mm} = \lambda_2 e^{-m\beta} \\ \text{éléments non diagonaux de } \rho_1 \text{ et } \rho_2 \text{ nuls,} \end{array} \right.$$

on constate, en substituant (III.38) dans (App II.2), que c'est effectivement une solution. Comme nous le disions plus haut, le système (App II.2) possède des solutions autres que celles correspondant à l'équilibre de Boltzmann :

$$\rho_{1mm}' = \frac{1}{4\phi_1} \delta_{mm}', \quad \rho_{2mm}' = \frac{1}{4\phi_2} \delta_{mm}'; \quad \lambda_1 \text{ et } \lambda_2 \text{ sont déterminés par les conditions :}$$

$$\text{Tr } \rho_1 = 1, \quad \text{Tr } \rho_2 = 1 \quad \text{et valent :}$$

$$(III.39) \quad \lambda_1 = \frac{1 - e^\beta}{(1+e^\beta)(e^{-\phi_1\beta} - e^{\phi_1\beta})}; \quad \lambda_2 = \frac{1 - e^\beta}{(1+e^\beta)(e^{-\phi_2\beta} - e^{\phi_2\beta})}$$

$\beta$  est un paramètre que nous définirons plus précisément un peu plus loin et que nous calculerons en fonction de l'invariant  $\langle F^0 \rangle$ .

Ainsi, à l'équilibre, les populations ne dépendent que de  $m_F$ ; elles ne dépendent pas du niveau hyperfin; elles sont les mêmes pour les deux sortes

d'atomes lorsqu'ils ont le même spin nucléaire. Les cohérences sont nulles. Les polarisations électroniques longitudinales sont égales même si les spins nucléaires sont différents. On les calcule à partir de (III.38) :

$$(III.40) \quad \left( \langle S_1^0 \rangle \right)_{\text{éq}} = \left( \langle S_2^0 \rangle \right)_{\text{éq}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - e^\beta}{1 + e^\beta}$$

Si un seul des deux atomes a initialement de la polarisation électronique, l'autre en acquiert par échange (et s'il n'en a pas à l'origine, il n'en acquiert pas par échange). Cette propriété a souvent été utilisée pour orienter par échange un atome 2, après avoir orienté un atome 1 par pompage optique. Nous constatons, sur (III.38), qu'il n'existe pas alors de différence de populations entre les niveaux  $(\phi_2, 0)$  et  $(\phi_2', 0)$ . Il avait été suggéré de faire une horloge atomique fonctionnant sur une transition hyperfine de 2 orienté par échange avec 1 pompé optiquement, dans le but d'éviter les déplacements lumineux dus au pompage optique direct sur 2 (l'échange entre alcalins n'introduisant pas de déplacement appréciable). On voit que l'horloge ne peut fonctionner sur la raie  $(\phi_2, 0) \rightarrow (\phi_2', 0)$ . Par contre, on peut observer les raies  $(\phi_2, 0) \rightarrow (\phi_2', 1)$  et  $(\phi_2, 0) \rightarrow (\phi_2', -1)$  dont la fréquence de battement donne la fréquence  $(\phi_2, 0) \rightarrow (\phi_2', 0)$  (en champ très faible). Des expériences <sup>(41)</sup> ont montré qu'on créait effectivement une orientation hyperfine de 2 lors des collisions de 2 avec 1 orienté optiquement, mais que, comme prévu, il était impossible d'observer la transition  $(\phi_2, 0) \rightarrow (\phi_2', 0)$ .

Les polarisations longitudinales totales,  $(\langle F_1^0 \rangle)_{\text{éq}}$  et  $(\langle F_2^0 \rangle)_{\text{éq}}$ , calculées à partir de (III.38) sont données par :

$$(\langle F_1^0 \rangle)_{\text{éq}} = -\phi_1 \frac{e^{\phi_1\beta} + e^{-\phi_1\beta}}{e^{\phi_1\beta} - e^{-\phi_1\beta}} - 2 \frac{e^\beta}{1 - e^{2\beta}} \quad (\phi_1 = I_1 + 1/2)$$

et

$$(\langle F_2^0 \rangle)_{\text{éq}} = -\phi_2 \frac{e^{\phi_2\beta} + e^{-\phi_2\beta}}{e^{\phi_2\beta} - e^{-\phi_2\beta}} - 2 \frac{e^\beta}{1 - e^{2\beta}} \quad (\phi_2 = I_2 + 1/2)$$

.../...

$(\langle F_1^0 \rangle)_{\text{éq}}$  et  $(\langle F_2^0 \rangle)_{\text{éq}}$  ne sont égales que si les deux atomes ont même spin nucléaire.

Remarquons que l'équation (III.38) est très générale. Elle est valable même si les fréquences propres des deux atomes sont très voisines. Elle est aussi valable que les polarisations soient faibles ou fortes. Elle a été démontrée ici lorsque  $N_1 \ll N_2$ ; elle est encore valable quelles que soient les proportions respectives des atomes 1 et 2 : en effet, comme nous le verrons plus loin, la répartition  $\rho_{1mm} = \rho'_{1mm} = \lambda_1 e^{-m\beta}$  caractérise aussi l'état stationnaire d'un ensemble d'atomes 1 soumis à des collisions d'échange entre atomes 1; la répartition  $\rho_{2mm} = \rho'_{2mm} = \lambda_2 e^{-m\beta}$  caractérise l'état stationnaire d'un ensemble d'atomes 2 soumis à des collisions d'échange entre atomes 2. La répartition (III.38) n'est donc pas modifiée lorsqu'on tient compte des collisions 1-1 et 2-2.

La forme (III.38) de  $\rho_{1,2mm}$  et  $\rho'_{1,2mm}$  avait déjà été suggérée par ANDERSON, PIPKIN et BAIRD (3) : ils avaient calculé l'état stationnaire correspondant à des collisions sodium-azote, en supposant que les atomes n'avaient pas de spin nucléaire, et avaient trouvé une répartition en  $e^{-m\beta}$ . Ils indiquaient ensuite, sans justification, que cette répartition avait la même forme lorsqu'on tenait compte du spin nucléaire, ce qui est effectivement vrai. Ils appellent  $\beta$  paramètre de température de spin du moment angulaire (angular momentum spin temperature). On peut le calculer à partir de (III.41). Si le système est hors d'équilibre, on sait qu'il évolue de telle sorte que  $N_1 \langle F_1^0 \rangle + N_2 \langle F_2^0 \rangle$  reste constant (rappelons que, par contre,  $N_1 \langle S_1^0 \rangle + N_2 \langle S_2^0 \rangle$  varie) :

$$\left[ N_1 \langle F_1^0 \rangle + N_2 \langle F_2^0 \rangle \right]_{\text{initial}} = \left[ N_1 \langle F_1^0 \rangle + N_2 \langle F_2^0 \rangle \right]_{\text{équilibre}}$$

le premier membre de cette équation est connu par les conditions initiales, le deuxième s'exprime en fonction de  $\beta$  à partir de (III.41); on peut donc calculer la valeur de  $\beta$  correspondant à l'état stationnaire (III.38).

.../...

La relaxation vers cet état n'est pas simple à décrire, car l'évolution de  $\tilde{\rho}_1$  dépend de  $\langle S_2^0 \rangle$ ; or, nous montrons, dans l'appendice III, que l'évolution de  $\langle S_2^0 \rangle$  est liée à celle de  $\langle (F_2^0)^2 \rangle$  (équ. App III.5) et finalement à celle de toute la matrice densité,  $\tilde{\rho}_2$ . Dans le seul cas particulier où la particule 1 est un électron, l'équation d'évolution de  $\langle S_1^0 \rangle$  prend une forme simple :

$$(III.42) \quad \frac{d}{dt} \langle S_1^0 \rangle = -\frac{1}{T_e} (\langle S_1^0 \rangle - \langle S_2^0 \rangle)$$

Le spin nucléaire de l'atome 2 n'intervient pas de façon explicite dans (III.42). Cette équation a souvent été admise sans aucune justification.

b) Relaxation en champ magnétique fort :

Nous ne faisons plus d'hypothèse sur la valeur de  $\langle S_2^0 \rangle$ .

Le champ magnétique est suffisamment fort pour que  $\vec{I}_1$  et  $\vec{S}_1$  soient totalement découplés. Il est tel que :

$$\epsilon_{I_1} \mu_B I_1^0 H \ll a_1 \vec{I}_1 \cdot \vec{S}_1 \ll \epsilon_S \mu_B S_1^0 H$$

(a) En calculant  $\tilde{\rho}_1^e$  à l'ordre zéro en  $\frac{a_1}{\epsilon_S \mu_B H}$  à partir de l'expression (III.20),

on constate que les populations  $\langle \ell | \tilde{\rho}_1^e | \ell \rangle$  sont des fonctions, indépendantes du temps, de  $\langle m | \tilde{\rho}_1 | m \rangle$ ; il n'est donc plus nécessaire de faire l'approximation séculaire. On déduit de  $\tilde{\rho}_1$  les résultats suivants :

$$(III.43) \quad \underline{-1-} \quad \langle \frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho}_1 | \frac{1}{2}, m_I \rangle + \langle -\frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho}_1 | -\frac{1}{2}, m_I \rangle = \text{Cte}$$

la somme des populations des 2 niveaux de l'atome 1 ayant même valeur de  $m_I$  est constante; il n'y a pas de transfert aux niveaux de  $m_I$  différent.

$$(III.44) \quad \underline{-2-} \quad \frac{d}{dt} \langle I_1^0 \rangle = 0$$

Le spin nucléaire étant découplé du spin électronique, il ne relaxe pas par échange.

$$(III.45) \quad \underline{-3-} \quad \frac{d}{dt} \langle S_1^0 \rangle = -\frac{1}{T_e} (\langle S_1^0 \rangle - \langle S_2^0 \rangle)$$

.../...

Si l'on fait en outre l'approximation séculaire, on a :

$$(III.46) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S}_1^+ \rangle = - \frac{1}{T_e} \langle \vec{S}_1^+ \rangle$$

Nous obtenons pour  $\langle \vec{S}_1^+ \rangle$  les mêmes équations d'évolution que si le spin électronique n'était pas couplé au spin nucléaire, était placé en champ magnétique quelconque<sup>et</sup> subissait des collisions avec un atome différent (la différence entre les fréquences d'oscillation de  $\langle S_1^+ \rangle$  et  $\langle S_2^+ \rangle$  doit être grande devant  $1/T_e$  pour pouvoir faire l'approximation séculaire dans l'équation d'évolution de  $\langle \vec{S}_1^+ \rangle$ ).

(β) Si nous cherchons à poursuivre les calculs à un ordre plus élevé, nous devons à nouveau utiliser l'approximation séculaire pour simplifier les équations. Nous constatons que tous les résultats que nous venons d'énoncer sont valables jusqu'à l'ordre 1 en  $\frac{a_1}{g_S \mu_B H}$  compris. Les expressions des populations après échange à l'ordre 2 sont données dans l'appendice III. On en déduit :

$$(III.47-a) \quad \frac{d}{dt} \langle I_1^0 \rangle = - \frac{a_1^2}{2(g_S \mu_B H)^2 T_e} \left[ \langle I_1^0 \rangle + 2 \left( \langle (I_1^0)^2 \rangle - I(I+1) \right) \langle S_2^0 \rangle \right]$$

$$(III.47-b) \quad \frac{d}{dt} \langle S_1^0 \rangle = - \frac{1}{T_e} \left\{ \langle S_1^0 \rangle - \langle S_2^0 \rangle - \frac{a_1^2}{2(g_S \mu_B H)^2 T_e} \left[ \langle I_1^0 \rangle + 2 \left( \langle (I_1^0)^2 \rangle - I(I+1) \right) \langle S_2^0 \rangle \right] \right\}$$

La polarisation totale  $N_1 (\langle S_1^0 \rangle + \langle I_1^0 \rangle) + N_2 (\langle S_2^0 \rangle + \langle I_2^0 \rangle)$  est constante.

### 5) Conséquences de l'approximation séculaire lorsque les fréquences des atomes sont voisines

Le problème que nous nous posons ici est le suivant : peut-on réaliser la condition  $\Delta E(1) + \Delta E(2) \simeq 0$ , autrement qu'en ayant  $\Delta E(1) \simeq \Delta E(2) \simeq 0$ .

.../...

Remarquons tout de suite que ce problème n'existe pas si  $\langle S_2^+ \rangle = \langle S_2^- \rangle = 0$ , car alors  $\Delta E(2)$  est toujours nul et, par suite, il faut  $\Delta E(1) = 0$ . On est dans le cas traité en III-B-2.

D'autre part, comme nous l'avons signalé, ce problème ne se pose pas en champ fort puisque  $\Delta E$  ne peut être nul que si  $\Delta E(1)$  et  $\Delta E(2)$  le sont. De plus, en champ faible, il est impossible d'avoir  $\Delta E = 0$  si  $\Delta E(1)$  ou  $\Delta E(2)$ , ou les deux à la fois, sont de l'ordre d'une fréquence hyperfine, parce que les structures hyperfines des "alcalins", en y comprenant H, sont très différentes. Il n'y a donc pas, dans les 2 cas précédents, de transfert de cohérence hyperfine d'un alcalin à un autre; si la "cohérence hyperfine" de l'atome 1 est nulle avant échange, elle l'est encore après.

Nous envisageons maintenant le problème d'un transfert de cohérence Zeeman. Il peut se poser dans deux cas : les fréquences Zeeman des atomes 1 et 2 sont très voisines; elles sont dans un rapport simple.

a) les deux atomes ont presque le même facteur de Landé (Na,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ) parce qu'ils ont le même spin nucléaire.

L'énergie d'un sous-niveau Zeeman  $m$  du niveau hyperfin  $\phi$  par exemple est alors :

$$E_m = \left[ \frac{1}{2\phi} g_S + \frac{2\phi-1}{2\phi} g_I \right] m \mu_B H + \frac{\phi^2 - m^2}{4\phi^2} \frac{(g_S \mu_B H)^2}{\Delta W}$$

Le terme important est  $\frac{g_S}{2\phi} m \mu_B H$ ; il est le même pour les deux atomes puisque  $\phi_1 = \phi_2$ . Dans le niveau  $\phi'$ , il vaut  $-\frac{g_S}{2\phi} m \mu_B H$  : on peut montrer que, par suite, la condition  $\Delta E(1) + \Delta E(2)$  ne peut être réalisée que si les atomes 1 et 2 sont tous les deux dans le niveau  $\phi$  ou tous les deux dans le niveau  $\phi'$ . La cohérence Zeeman ne change pas de niveau hyperfin lorsqu'elle passe d'un atome à l'autre.



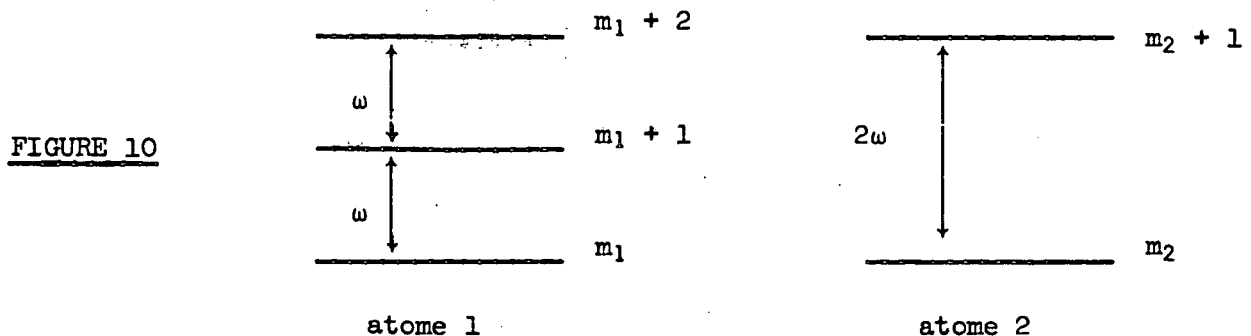
Les différences entre les écarts Zeeman dans les deux atomes proviennent de ce que les termes correctifs à  $\frac{g_S}{2\phi} m \mu_B H$  (terme nucléaire et effet du second ordre en  $\frac{H^2}{\Delta W}$ ) ne sont pas les mêmes; ces différences sont des fonctions non linéaires de H et tendent vers zéro avec H.

Si  $H \ll 0$ , l'atome 1 peut acquérir de la cohérence  $\langle F, m | \hat{\rho}_1 | F, m \pm 1 \rangle$  à partir des cohérences  $\langle F, m' | \hat{\rho}_2 | F, m' \pm 1 \rangle$ , m et m' étant quelconques. La valeur de H à partir de laquelle ce transfert ne peut plus avoir lieu dépend du couple d'alcalins considéré. Des coïncidences accidentelles de certaines fréquences Zeeman à des valeurs de H relativement élevées permettent des transferts dans des conditions bien précises : ainsi, pour le couple  $^{39}\text{K}-^{87}\text{Rb}$ , lorsque  $H \approx 0,9$  gauss, il y a possibilité d'un transfert de la cohérence entre  $(F=2, m=0; F=2, m=-1)$  à  $(F=2, m'=0; F=2, m'=-1)$ ; mais pour  $H \approx 0,45$  gauss; il n'y a aucun transfert possible car  $\Delta E(2) - \Delta E(1) \approx 200$  Hz. Pour ce couple particulier, ce n'est que lorsque  $H > 1,1$  gauss que  $\hat{\rho}_1$  ne dépend plus que de  $\langle S_2^0 \rangle^{\text{st}}$ .

b) le rapport des facteurs de Landé des deux atomes est simple.

- il vaut 2 pour H associé à l'un des alcalins de spin 3/2 : Na,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ .
- il vaut 2 pour l'un des alcalins de spin 3/2 associé à Cs.
- il vaut 4 pour H-Cs.

La figure 10 représente les niveaux d'énergie des deux atomes lorsque le rapport des facteurs de Landé vaut 2.



.../...

L'atome 1 ne voit de l'atome 2 que  $\langle \vec{S}_2 \rangle$ ; en particulier, les seuls éléments non diagonaux auxquels il est sensible sont tels que  $\Delta m_2 = 1$ . Toute cohérence  $\Delta m_2 = 1$  pourra exciter une cohérence  $\Delta m_1 = 2$ , mais une cohérence  $\Delta m_1 = 1$  ne peut être transférée à l'atome 2 qui ne possède pas de niveaux d'énergie séparés par la distance  $\omega$ .

Si le rapport vaut 4, les transferts se font de  $\Delta m_2 = 1$  à  $\Delta m_1 = 4$ .

Donc, par collision avec un atome d'hydrogène possédant une polarisation électronique transversale non nulle  $\langle S_2^+ \rangle = \langle S_2^- \rangle^* \neq 0$ , un atome de Na, K, ou Rb acquiert de la cohérence  $\Delta m_F = 2$ ,  $\Delta F = 0$ , un atome de Cs de la cohérence  $\Delta m_F = 4$ ,  $\Delta F = 0$ . Par contre, Na, K et Rb ne peuvent transmettre tout ou partie de leur polarisation électronique transversale à H. De même, les transferts de Na, K ou Rb à Cs sont possibles, alors que l'inverse ne l'est pas. \*) Ces transferts peuvent avoir lieu si  $H \sim 0$  pour n'importe quelle transition, et de même que dans a), pour certaines valeurs particulières de H et de  $m_F$ . Pour les collisions de Na avec H, il peut y avoir transfert de cohérence de H à Na pour toutes les transitions si  $H < 0,029$  gauss (si  $T_e = 10^{-2}$  s). G.A. RUFF et T.R. CARVER (42) ont observé le transfert de cohérence de H à Na; ils opéraient dans un champ magnétique de 0,07 gauss pour lequel  $\Delta E(2) + \Delta E(1)$  varie entre 13 et 49 Hz suivant la transition considérée; ils n'indiquent pas la valeur de  $T_e$ ; on peut supposer que  $T_e$  était très court puisque le transfert de cohérence avait lieu. et que l'hydrogène atomique était obtenu à partir d'une pression élevée (2 Torr) d'hydrogène moléculaire.

.../...

---

\*) (Dans le cas que nous avons étudié expérimentalement ( $^{87}\text{Rb}$  contre Cs), il n'y a donc aucun transfert possible de cohérence de Cs à Rb).

Signalons que dans les cas a) et b) l'évolution des populations ne dépend plus seulement des populations de l'atome 1, mais aussi des produits  $\langle F, m | \tilde{\rho}_1 | F, m \pm 1 \rangle \cdot \langle F', m' | \tilde{\rho}_2 | F', m' \pm 1 \rangle$ ; d'autre part, l'évolution des cohérences Zeeman de l'atome 1 dépend non seulement des cohérences Zeeman de l'atome 1, mais aussi des produits  $\langle F, m | \tilde{\rho}_1 | F, m \rangle \cdot \langle F', m' | \tilde{\rho}_2 | F', m' \pm 1 \rangle$  (ce sont ces derniers termes qui sont à l'origine du transfert de cohérence d'un atome à l'autre). Cependant, les cohérences Zeeman des niveaux  $\phi$  et  $\phi'$  ne sont pas couplées. Nous retrouverons de telles propriétés lors de l'étude des collisions entre atomes identiques.

### 6) Etude du déplacement

Nous nous plaçons dans les mêmes hypothèses qu'en III-B-2 (fréquences des atomes différentes ou  $\langle S_2^+ \rangle = 0$ ). L'approximation séculaire nous conduit à remplacer, dans l'équation (III.6-a), l'expression (III.20) de  $\tilde{\rho}_1^d$  par :

$$(III.48) \quad \langle \ell | \tilde{\rho}_1^d | m \rangle = 2 (\langle \ell | S_1^0 | \ell \rangle - \langle m | S_1^0 | m \rangle) \langle \ell | \tilde{\rho}_1 | m \rangle \langle S_2^0 \rangle^{st}$$

Ce terme est nul pour des populations ( $| \ell \rangle = | m \rangle$ ). Il n'est différent de zéro que si  $\ell \neq m$  et il donne alors, dans l'équation d'évolution de  $\tilde{\rho}_1$ , un terme imaginaire, proportionnel à la partie statique de la polarisation électronique longitudinale,  $\langle S_2^0 \rangle^{st}$ . Il représente une variation de la fréquence d'évolution de  $\langle \ell | \tilde{\rho}_1 | m \rangle$ , c'est-à-dire un déplacement des niveaux  $| \ell \rangle$  et  $| m \rangle$ . Le déplacement du niveau  $| \ell \rangle$  est :

$$(III.49) \quad - \frac{2\bar{\kappa}}{T_e} \langle \ell | S_1^0 | \ell \rangle \langle S_2^0 \rangle^{st}$$

Tout se passe comme si le spin électronique n'était plus dans le champ magnétique H mais dans un champ magnétique légèrement différent,

$$H - \frac{2\bar{\kappa}}{T_e} \langle S_2^0 \rangle^{st} \frac{1}{g_S \mu_B}. \text{ Comme la séparation Zeeman des niveaux d'énergie est}$$

.../...

déterminée par l'action du champ magnétique sur le spin électronique (à l'approximation  $g_I \ll g_S$ ), on peut dire que le champ magnétique agissant sur l'atome est modifié de la quantité  $-\frac{2\kappa}{T_e} \langle S_2^0 \rangle^{st} \frac{1}{g_S \mu_B}$ .

Les élargissements des niveaux dus à l'échange étant de l'ordre de  $1/T_e$ , nous voyons que le rapport déplacement sur élargissement est de l'ordre de  $2\bar{\kappa} \langle S_2^0 \rangle^{st}$ ; avec l'évaluation, faite au paragraphe II-1, de  $\bar{\kappa}$

( $|\bar{\kappa}| \approx \frac{1}{8(L+1)}$  (équ. II.10)) et les valeurs de L données dans l'appendice I, nous voyons que ce rapport varie de 1/800 à 1/2.800 lorsqu'on passe de Na à Cs. Des mesures sur e-Rb (<sup>23</sup>) ont montré que ce rapport valait 2% dans ce cas. Nous voyons que c'est une très bonne approximation de négliger le déplacement pour les collisions alcalin-alcalin (pour Rb, vers 20°C,  $T_e \sim 0,1$  s, le déplacement serait au plus de l'ordre de  $10^{-3}$  Hz).

Remarquons enfin, sur la formule (III.48), que, en champ magnétique faible, il n'y a pas de déplacement par échange de la raie ( $F = I+1/2, m = 0$ )  $\rightarrow$  ( $F = I - 1/2, m = 0$ ), puisque  $\langle \phi_{s,0} | S_1^0 | \phi_{s,0} \rangle = \langle \phi'_{s,0} | S_1^0 | \phi'_{s,0} \rangle = 0$ .

### C) COLLISIONS ENTRE ATOMES IDENTIQUES

#### 1) Introduction

Nous avons vu qu'on peut négliger l'effet de l'identité des particules dans la collision si nous supposons  $|Q_{SE}^i|$  et  $|Q_{SE}^i \kappa^i|$  très inférieurs à  $Q_{SE}$  et  $\kappa Q_{SE}$ . Nous avons donc à résoudre (III.7) :

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^e - i\bar{\kappa}' \tilde{\rho}^d) = -\frac{1}{T_e} (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^e)$$

avec :

.../...

$$\begin{aligned}
 \langle \ell | \tilde{\rho}^e | m \rangle &= \frac{1}{4} \langle \ell | \tilde{\rho} | m \rangle \\
 &+ \sum_{i,k,p} e^{i(E_\ell - E_m + E_k - E_i) t/\hbar} \\
 \text{(III.50)} \quad &\left[ \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} \langle \ell | S^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | S^{-p} | m \rangle \right. \\
 &+ (\langle \ell | S^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | S^q | m \rangle - \langle \ell | S^q | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | S^p | m \rangle) \langle S^r \rangle \\
 &\left. + \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} (\langle \ell | S^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | m \rangle + \langle \ell | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | S^p | m \rangle) \langle S^{-p} \rangle \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \ell | \tilde{\rho}^d | m \rangle &= 2 \sum_{i,k,p} e^{i(E_\ell - E_m + E_k - E_i) t/\hbar} \left(\frac{1}{2}\right)^{|p|} \\
 \text{(III.51)} \quad &\left[ \langle \ell | S^p | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | m \rangle - \langle \ell | i \rangle \langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \langle k | S^p | m \rangle \right] \langle S^{-p} \rangle
 \end{aligned}$$

Si les atomes n'ont pas de spin nucléaire,  $\tilde{\rho}^e = \tilde{\rho}$  et  $\tilde{\rho}^d = 0$ ,  $\tilde{\rho}$  n'évo-  
lue pas. C'est la présence du spin nucléaire qui produit une évolution globale  
de la matrice densité, du fait des collisions d'échange.

L'équation (III.7) est une équation différentielle à coefficients  
dépendant du temps. Elle est encore plus compliquée à résoudre que (III.6-a)  
puisque'elle est quadratique en  $\tilde{\rho}$ ,  $\tilde{\rho}^e$  et  $\tilde{\rho}^d$  comportant des termes  
 $\langle \ell | \tilde{\rho} | m \rangle \cdot \langle S^q \rangle$ . L'approximation séculaire nous permet de nous ramener  
à un système d'équations à coefficients indépendants du temps, qui reste encore  
cependant assez compliqué.

Pour simplifier, nous supposons d'abord qu'initialement tous les  
éléments non diagonaux de la matrice densité sont nuls. On montre alors aisé-  
ment (grâce à l'approximation séculaire) qu'ils restent toujours nuls au cours  
du temps. On peut, dans ce cas, n'étudier que l'évolution des populations.

Si, de plus,  $\langle S^0 \rangle$  est nul, le système d'équations devient linéaire. Nous montrons, dans le paragraphe 2, que  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  relaxe alors avec une seule constante de temps  $T_e^i$  (nous donnerons aussi l'équation d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  dans le cas général).

Si, au contraire,  $\langle S^0 \rangle$  n'est pas nul, le système est quadratique et sa solution n'est pas une superposition d'exponentielles. Nous avons vu que la polarisation totale  $\langle F^0 \rangle = \langle F^0 \rangle_\phi + \langle F^0 \rangle_{\phi'}$ , ne variait pas sous l'effet de l'échange, mais qu'il n'en était pas de même de  $\langle S^0 \rangle^{st} = \frac{1}{2\phi} [\langle F^0 \rangle_\phi - \langle F^0 \rangle_{\phi'}]$ ; lors d'une collision, une partie  $\Delta F^0$  de la polarisation totale passe du niveau  $\phi$  au niveau  $\phi'$ ,  $\langle F^0 \rangle_\phi$  devient  $\langle F^0 \rangle_\phi - \Delta F^0$  et  $\langle F^0 \rangle_{\phi'}$  devient  $\langle F^0 \rangle_{\phi'} + \Delta F^0$ ,  $\langle F^0 \rangle$  restant le même; au contraire,  $\langle S^0 \rangle$  devient  $\langle S^0 \rangle - \frac{\Delta F^0}{\phi}$ . Il en est ainsi tant que le système n'a pas atteint l'état stationnaire que nous étudierons au paragraphe 3 et qui est différent de l'équilibre de Boltzmann. Cet état n'est, bien sûr, pas réaliste puisque, sous l'action des autres causes de relaxation,  $\langle F^0 \rangle$  finit par s'annuler en un temps  $T$ . Si  $T \gg T_e^i$ , nous pourrions cependant considérer qu'à tout instant  $t$ , le système est dans l'état stationnaire correspondant à  $\langle F^0(t) \rangle$ .

Si on annule en permanence  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$ , par un champ de radiofréquence,  $\langle F^0 \rangle = \langle F^0 \rangle_\phi$  n'est plus constant puisque toute polarisation  $\Delta F^0$  arrivant dans le niveau  $\phi'$  du fait de l'échange est annulée par la radiofréquence. Nous calculons au paragraphe 4, moyennant certaines approximations, la relaxation de  $\langle S^0 \rangle_\phi = \frac{1}{2\phi} \langle F^0 \rangle_\phi$ , lorsque  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$  est maintenue nulle.

Puis, au paragraphe 5, nous examinons les conséquences de l'approximation séculaire lorsque la matrice densité possède des éléments non diagonaux non nuls. Supposant alors que, seul, l'élément non diagonal  $\langle \phi, 0 | \hat{\rho} | \phi', 0 \rangle$  (qui est l'observable importante dans les masers et les horloges

atomiques) est différent de zéro, nous calculons son évolution au paragraphe 6. Nous donnons ensuite, au paragraphe 7, les équations de relaxation dans un champ magnétique fort. Et, enfin, au paragraphe 8, nous interprétons le terme  $i\bar{\kappa} \frac{vd}{\rho}$ .

2) Evolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$

Si  $S^0$  est nul, le système d'équations est le même que celui décrivant l'évolution d'atomes 1 subissant des collisions avec des atomes 2 tels que  $\langle S_2^0 \rangle = 0$ ; lorsqu'un atome subit un choc avec un autre dont la polarisation électronique est nulle, la nature de ce dernier n'intervient pas; en particulier, peu importe que les atomes soient identiques ou différents. Nous avons donc :

$$(III.52) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{1}{T'_e} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$$

Si l'état initial est quelconque,  $\langle S^0 \rangle \neq 0$ , nous avons vu (équ. (I.65)) que :

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^E = \langle \vec{S} \rangle \cdot \langle \vec{I} \rangle$$

L'équation d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  s'écrit donc, de façon tout à fait générale :

$$(III.53) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{1}{T'_e} \left[ \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle - (\langle \vec{S} \rangle \cdot \langle \vec{I} \rangle)^{st} \right]$$

$(\langle \vec{S} \rangle \cdot \langle \vec{I} \rangle)^{st}$  indique que l'on fait l'approximation séculaire : on ne conserve du produit  $\langle \vec{S} \rangle \cdot \langle \vec{I} \rangle$  que les termes statiques (par exemple  $\langle I^- \rangle_\phi$ ,  $\langle S^+ \rangle_\phi$ ,  $\langle I^0 \rangle^{st}$ ,  $\langle S^0 \rangle^{st}$ , ...).

Nous voyons que la mesure du temps de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  nous donnera  $T'_e$ , et par suite la section efficace d'échange de spin, pourvu toutefois que les atomes ne possèdent ni cohérence ni polarisation électronique longitudinale.

### 3) Etat stationnaire

Il est tel que  $\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = 0$ , soit encore tel que  $\langle \ell | \tilde{\rho}^e | \ell \rangle = \langle \ell | \tilde{\rho}^d | \ell \rangle + i\kappa \langle \ell | \tilde{\rho}^d | \ell \rangle = \langle \ell | \tilde{\rho} | \ell \rangle$ .

Nous avons déjà mentionné en III-C-1 que, lorsque les éléments non diagonaux de  $\tilde{\rho}$  sont nuls, ils le restent; dans ce cas,  $\tilde{\rho}^d$  est nulle; un tel état représente un état d'équilibre pour les éléments non diagonaux. Nous admettons que le système l'atteint, ce qui semble raisonnable, puisque, les aimantations transversales tournant en sens opposés dans les deux sous-niveaux hyperfins, toute aimantation transversale qui passe d'un niveau à l'autre est perdue.

Nous explicitons alors  $\tilde{\rho}^e$ , en utilisant la notation (III.19) ( $\rho_{mm}$  est la population du niveau  $(\phi, m)$  et  $\rho'_{mm}$  celle du niveau  $(\phi', m)$ ):

$$\begin{aligned} \rho_{mm}^e &= \left[ \frac{1}{4} + \frac{m^2}{4\phi^2} + \frac{m}{\phi} \langle S^0 \rangle \right] \rho_{mm} + \left[ \frac{1}{4} - \frac{m^2}{4\phi^2} \right] \rho'_{mm} \\ \text{(III.54-a)} + \frac{\phi+m}{4\phi^2} \left( \frac{1}{2} + \langle S^0 \rangle \right) &\left[ (\phi-m+1) \rho_{m-1,m-1} + (\phi+m-1) \rho'_{m-1,m-1} \right] \\ &+ \frac{\phi-m}{4\phi^2} \left( \frac{1}{2} - \langle S^0 \rangle \right) \left[ (\phi+m+1) \rho_{m+1,m+1} + (\phi-m-1) \rho'_{m+1,m+1} \right] \\ \rho'_{mm} &= \left[ \frac{1}{4} + \frac{m^2}{4\phi^2} - \frac{m}{\phi} \langle S^0 \rangle \right] \rho'_{mm} + \left[ \frac{1}{4} - \frac{m^2}{4\phi^2} \right] \rho_{mm} \\ \text{(III.54-b)} + \frac{\phi-m}{4\phi^2} \left( \frac{1}{2} + \langle S^0 \rangle \right) &\left[ (\phi+m-1) \rho'_{m-1,m-1} + (\phi-m+1) \rho_{m-1,m-1} \right] \\ &+ \frac{\phi+m}{4\phi^2} \left( \frac{1}{2} - \langle S^0 \rangle \right) \left[ (\phi-m-1) \rho'_{m+1,m+1} + (\phi+m+1) \rho_{m+1,m+1} \right] \end{aligned}$$



En la reportant dans (III.54), on vérifie que la solution :

$$(III.55) \quad \rho_{mm} = \rho'_{mm} = \lambda e^{-m\beta}$$

représente un état stationnaire.

La condition  $\text{Tr } \rho = 1$  donne la valeur de  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{1 - e^{\beta}}{(1+e^{\beta})(e^{-\phi\beta} - e^{\phi\beta})}$$

La valeur de  $\beta$  est déterminée à partir de l'invariant  $\langle F^0 \rangle$  :

$$\langle F^0 \rangle = \phi \frac{e^{\phi\beta} + e^{-\phi\beta}}{e^{\phi\beta} - e^{-\phi\beta}} + \frac{2e^{\beta}}{1 - e^{2\beta}}$$

et on a la relation simple :

$$\langle S^0 \rangle = \frac{1}{2} \frac{1 - e^{\beta}}{1 + e^{\beta}}$$

Les résultats énoncés ici sont très analogues à ceux que nous avons obtenus pour les collisions entre atomes différents (cf § III-B-4).

4) Evolution de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  lorsque  $\langle S^0 \rangle_{\phi} = 0$ .

Il est difficile, sur l'équation donnant  $\frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle$ , de prévoir l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ , c'est-à-dire l'effet de l'échange entre atomes identiques sur la polarisation électronique longitudinale. Nous reviendrons sur ce problème au chapitre suivant, où nous tiendrons compte, de plus, de la relaxation par collisions contre la paroi et où nous résoudrons numériquement les équations. Par contre, l'évolution de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  lorsque  $\langle S^0 \rangle_{\phi} = 0$ , est plus simple à obtenir.

A partir de l'expression (III.54) de  $\rho_{mm}^e$ , on calcule (toujours dans l'hypothèse où les cohérences sont nulles) :

$$(III.56) \quad \frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle_\phi = -\frac{1}{T^0_e} \left[ \frac{\phi-1}{2\phi} - \sum_m \frac{m^2}{2\phi^3} \left( (\phi-1)\rho_{mm} + (\phi+1)\rho'_{mm} \right) \right] \langle S^0 \rangle_\phi$$

Nous verrons plus loin (§ 5) que si nous tenions compte des éléments non diagonaux de  $\hat{\rho}$ , ils interviendraient par des produits  $\langle F, m | \hat{\rho} | F, m+1 \rangle \cdot \langle F, m'+1 | \hat{\rho} | F, m' \rangle$ . Ces produits représentent un effet du second ordre car, lorsque nous annulons  $\langle S^0 \rangle_\phi$  par un champ de radiofréquence, les cohérences ainsi introduites sont très petites : en effet,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est toujours petit, soit parce que la polarisation est grande et qu'il y a peu d'atomes dans le niveau  $\phi'$ , soit parce que la polarisation est faible; la polarisation transversale, obtenue à partir d'une polarisation longitudinale petite, est petite; son carré est bien du second ordre.

Nous voyons sur (III.56) que :

- Si tous les atomes sont dans le niveau  $m = \phi$  du niveau  $\phi$ , ils y restent;  $\langle S^0 \rangle_\phi$  reste égal à 0,5.
- Dans le cas où  $I = 1/2$  (hydrogène atomique),  $\langle S^0 \rangle_\phi$  reste automatiquement nul puisque  $\phi' = 0$  et que le niveau  $\phi'$  ne comporte qu'un niveau  $m = 0$ . On a alors  $\langle S^0 \rangle_\phi = \frac{\langle F^0 \rangle_\phi}{2\phi} = \frac{\langle F^0 \rangle}{2\phi}$ ;  $\langle F^0 \rangle$  ne relaxant pas,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  reste constant, ce qu'on peut vérifier sur (III.56).
- Lorsque  $I \geq \frac{3}{2}$ , et que  $\langle S^0 \rangle$  n'est pas égal à 0,5, la polarisation  $\langle S^0 \rangle_\phi$  finit par s'annuler : chaque collision transfère en effet une partie de la polarisation du niveau  $\phi$  au niveau  $\phi'$  (de façon que  $\langle F^0 \rangle$  reste constant.) mais le champ de radiofréquence annule aussitôt la partie de la polarisation qui est dans  $\phi'$ . L'équation (III.56) n'étant pas linéaire, l'évolution de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  n'est pas, en toute rigueur, une superposition d'exponentielles. Nous avons calculé son évolution :

. en présence de relaxation par collisions sur la paroi, rigoureusement, sur machine IBM 1620. Dans ce cas, même si  $\langle S^0 \rangle = 0,5$  initialement,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  tend vers zéro. Les résultats sont donnés dans un chapitre ultérieur.

. en faisant l'approximation suivante : nous supposons que la polarisation est faible et que les populations sont de la forme :

$$(III.57) \quad \rho_{mm} = \frac{1 + m\beta}{4\phi} \quad \rho'_{mm} = \frac{1}{4\phi}$$

$\beta$  dépend du temps, mais les valeurs de  $\Sigma m^2 \rho_{mm}$  et  $\Sigma m^2 \rho'_{mm}$  sont les mêmes qu'à l'équilibre thermique. Elles sont indépendantes de  $\beta$ . On trouve alors :

$$(III.58) \quad \frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle_\phi = - \frac{(\phi-1)(2\phi-1)}{6\phi^2 T'_e} \langle S^0 \rangle_\phi = - \frac{1}{\theta'_e} \langle S^0 \rangle_\phi$$

Pour  $I > 1/2$ ,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  relaxe exponentiellement du fait de l'échange. Le temps de relaxation de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est d'autant plus court que le spin nucléaire est plus élevé (le niveau  $\phi'$  participe d'autant plus à la polarisation totale que  $I$  est plus grand) : il vaut  $8T'_e$  pour  $I = 3/2$ ,  $5,5T'_e$  pour  $I = 5/2$  et  $2,8T'_e$  pour  $I = 7/2$ .

### 5) Conséquences de l'approximation séculaire lorsque la matrice densité possède des éléments non diagonaux différents de zéro

Dans l'équation d'évolution de  $\tilde{\rho}$ , nous négligeons  $i\bar{k}' \tilde{\rho}^d$  et nous ne gardons que les termes dont les coefficients sont de la forme  $e^{i\Delta E t/\hbar}$  avec  $\Delta E \cdot T'_e \ll \hbar$  où :

$$(III.59) \quad \Delta E = E_l - E_m + E_k - E_i + E_\mu - E_\lambda$$

$E_\mu - E_\lambda$  provient de  $\langle S^+ \rangle$ ,  $\langle S^- \rangle$  ou  $\langle S^0 \rangle$ . (Nous supposons  $T'_e \sim 10^{-2}$  s.)

Cette approximation ne simplifie que modérément les équations. En effet, si on étudie l'évolution d'une population,  $E_l = E_m$ , la condition (III.59) peut être réalisée si  $k = i$  et  $\mu = \lambda$ ; le terme correspondant décrit

.../...

le transfert de populations d'un atome à l'autre. Mais  $\langle \ell | \tilde{\rho} | \ell \rangle$  peut aussi dépendre de produits d'éléments non diagonaux  $\langle i | \tilde{\rho} | k \rangle \cdot \langle \lambda | \tilde{\rho} | \mu \rangle$ , avec  $E_k - E_i = E_\lambda - E_\mu$  (à  $\hbar/T_e$  près); cet effet est du second ordre et ne sera observable qu'avec des aimantations transversales importantes. Les cohérences influant sur l'évolution des populations sont des cohérences  $\Delta m_S = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ , soit, en champ faible,  $\Delta F = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m_F = 0, \pm 1$ ; les cohérences Zeeman et les cohérences hyperfines agissent également. Par exemple, en champ faible, si  $\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle \neq 0$ , six populations sont perturbées :

$$(III.60) \quad \begin{aligned} & \langle \phi, 1 | \tilde{\rho} | \phi, 1 \rangle \text{ et } \langle \phi, -1 | \tilde{\rho} | \phi, -1 \rangle \text{ par } -\frac{\phi+1}{4\phi} |\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle|^2 \\ & \langle \phi', 1 | \tilde{\rho} | \phi', 1 \rangle \text{ et } \langle \phi', -1 | \tilde{\rho} | \phi', -1 \rangle \text{ par } -\frac{\phi-1}{4\phi} |\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle|^2 \\ & \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi, 0 \rangle \text{ et } \langle \phi', 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle \text{ par } \frac{1}{2} |\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle|^2 \end{aligned}$$

En particulier, l'équation d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  devient :

$$(III.61) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = -\frac{1}{T_e} \left[ \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle + \frac{1}{2} |\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle|^2 \right]$$

De même, l'évolution d'un élément non diagonal  $\langle \ell | \tilde{\rho} | m \rangle$  dépend non seulement des  $\langle i | \tilde{\rho} | k \rangle$  tels que  $E_i - E_k = E_\ell - E_m$  (à  $\hbar/T_e$  près) mais aussi de produits d'une population par une cohérence :  $\langle i | \tilde{\rho} | i \rangle \cdot \langle j | \tilde{\rho} | k \rangle$  avec  $E_j - E_k = E_\ell - E_m$  (à  $\hbar/T_e$  près) si  $|\ell\rangle$  et  $|m\rangle$  sont tels que  $\Delta m_S = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  (les populations n'influencent pas sur l'évolution des cohérences  $\Delta m_F = 2$ ).

#### 6) Evolution de $\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle$

La constante de temps de la relaxation de cette observable permet d'obtenir la largeur de la raie 0 - 0 dans un maser ou une horloge atomique. C'est pourquoi nous donnons son équation d'évolution. Nous supposons ici :  $\langle S^+ \rangle = \langle S^- \rangle = 0$  et  $\langle S^0 \rangle$  quelconque. Le calcul montre que :

$$(III.62) \quad \frac{d}{dt} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle = - \frac{1}{T_e} \left[ \frac{3}{4} - \frac{\phi+1}{8\phi} (\rho_{11} + \rho_{-1-1}) - \frac{\phi-1}{8\phi} (\rho_{11}' + \rho_{-1-1}') - \frac{1}{4} (\rho_{00} + \rho_{00}') \right] \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle$$

alors que pour des collisions contre des atomes différents, d'après (III.33-b) :

$$\frac{d}{dt} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle = - \frac{3}{4T_e} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle$$

La relaxation par collisions entre atomes identiques est moins efficace que celle par collisions entre atomes différents parce qu'une partie de la cohérence qui passe d'un atome à un autre n'est pas perdue.

Pour l'hydrogène atomique ( $I = 1/2$ ,  $\phi = 1$ ), (III.62) conduit à une équation simple :

$$\frac{d}{dt} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle = - \frac{1}{2T_e} \langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle$$

Cette équation avait déjà été donnée par WITTKÉ (11).

Lorsque  $I \geq 3/2$ , la décroissance de  $\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle$  n'est plus exponentielle; on peut cependant caractériser son évolution par une pseudo-constante de temps  $T$  dont nous donnerons un ordre de grandeur en faisant deux hypothèses :

- la polarisation est très faible et toutes les populations sont presque égales (fin de la relaxation, par exemple) :

$$T = \frac{4\phi}{3\phi - 1} T_e \quad \left( \frac{8}{5} T_e \text{ pour } I = 3/2; \frac{3}{2} T_e \text{ pour } I = 5/2 \text{ et } \frac{16}{11} T_e \text{ pour } I = 7/2 \right)$$

- seul le niveau  $\phi$  est peuplé, toutes les populations de ce niveau sont égales (il en est ainsi, par exemple, lorsque  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle$  est créé à partir de  $\langle S^0 \rangle$  et qu'on applique ensuite un champ de radiofréquence qui annule  $\langle S^0 \rangle$ ).

.../...

Alors,  $\rho_{mm} = \frac{1}{2\phi + 1}$ ,  $\rho'_{mm} = 0$ . Il en résulte que  $T = 2T'_e$ .

Nous nous attendons ainsi à ce que  $\langle \phi, 0 | \tilde{\rho} | \phi', 0 \rangle$  varie avec une pseudo-constante de temps comprise entre  $1,5T'_e$  et  $2T'_e$ .

### 7) Relaxation dans un champ magnétique fort

Nous supposons le champ magnétique suffisamment fort pour découpler  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  :  $g_I \mu_B I^0 \cdot H \ll a \vec{I} \cdot \vec{S} \ll g_S \mu_B S^0 \cdot H$ .

À l'ordre zéro en  $a/g_S \mu_B H$ , les vecteurs propres du hamiltonien stationnaire sont  $|m_S, m_I\rangle$  et les valeurs propres associées sont, à l'ordre 1,  $m_S g_S \mu_B H + a m_S m_I$ . Les éléments de matrice de  $S^D$  sont différents de zéro seulement s'ils sont pris entre états de même  $m_I$ . Il en résulte que l'évolution d'un élément  $\langle m_S, m_I | \tilde{\rho} | m''_S, m'_I \rangle$  ne dépend que des éléments  $\langle m''_S, m_I | \tilde{\rho} | m''_S, m'_I \rangle$  ou du produit d'un tel élément par  $\langle \tilde{S}^+ \rangle$ ,  $\langle \tilde{S}^- \rangle$  ou  $\langle \tilde{S}^0 \rangle$ .

Les éléments de  $\tilde{\rho}^e$  sont donnés dans l'appendice III. On en déduit :

$$\text{III.63) } - \quad \langle \frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho}^e | \frac{1}{2}, m_I \rangle + \langle -\frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho}^e | -\frac{1}{2}, m_I \rangle = \text{Cte} = A(m_I)$$

la somme des populations des deux niveaux ayant même valeur de  $m_I$  est constante; il n'y a pas de transfert aux niveaux de  $m_I$  différent.

$$\text{III.64) } - \quad \langle I^0 \rangle^e = \langle I^0 \rangle \quad ; \quad \frac{d}{dt} \langle I^0 \rangle = 0$$

$$\text{III.65) } - \quad \langle S^0 \rangle^e = \langle S^0 \rangle \quad ; \quad \frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle = 0$$

les polarisations nucléaire et électronique longitudinales sont invariantes lors des collisions d'échange (de même que  $\langle F^0 \rangle$ ).

$$- \quad \langle \frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho}^e | -\frac{1}{2}, m_I \rangle = A(m_I) \langle \frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho} | -\frac{1}{2}, m_I \rangle$$

le temps de relaxation de l'élément non diagonal  $\langle \frac{1}{2}, m_I | \tilde{\rho}^e | -\frac{1}{2}, m_I \rangle$  est :  $T_e / (1 - A(m_I))$  (puisque les éléments diagonaux en  $m_I$  de  $\tilde{\rho}^d$  sont nuls). Pour un

atome sans spin nucléaire, les éléments non diagonaux sont invariants. Pour un atome de spin nucléaire  $I$ ,  $\langle S^+ \rangle$  relaxe avec  $2I + 1$  constantes de temps.

Dans le cas particulier où les atomes sont à l'équilibre de Boltzmann,  $A(m_I) \sim \frac{1}{2I + 1}$ ; le temps de relaxation est  $\frac{T_e (2I + 1)}{2I}$ ; c'est l'expression donnée par SANDS et MOOS (37). Seul  $\langle S^0 \rangle$  se comporte de la même façon que si l'atome n'avait pas de spin nucléaire.  $\langle S^+ \rangle$  évolue différemment.

Toutes ces propriétés sont valables à l'ordre 1 en  $\frac{a}{g_S \mu_B H}$  compris.

A l'ordre 2, les équations d'évolution de  $\langle I^0 \rangle$  et  $\langle S^0 \rangle$  deviennent :

$$\frac{d}{dt} \langle I^0 \rangle = - \frac{a^2}{2 (g_S \mu_B H)^2} \cdot \frac{1}{T_e} \left[ \langle I^0 \rangle + 2(\langle I^0 \rangle^2 - I(I+1)) \langle S^0 \rangle \right]$$

III.66)

$$\frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle = - \frac{d}{dt} \langle I^0 \rangle$$

### 8) Etude du déplacement

Dans notre étude de la relaxation, nous avons supposé toutes les cohérences nulles (on déduit de (III.51) que  $i\bar{\kappa}^0 \rho^d$  est alors nul) et nous avons négligé tous les termes en  $Q_{SE}^i$ .

Si les cohérences ne sont pas nulles, l'approximation séculaire ne permet plus de simplifier autant les équations;  $i\bar{\kappa}^0 \rho^d$  comporte des termes imaginaires et des termes réels; si nous en tenons compte, nous devons aussi tenir compte de  $Q_{SE}^i$  qui est du même ordre et il ne se dégage aucune conclusion claire et simple des calculs. C'est pourquoi nous avons négligé tous ces termes qui peuvent apporter une correction très petite à la relaxation et, sous certaines conditions, un déplacement des niveaux d'énergie auquel nous ne nous intéressons pas dans la partie expérimentale.

CHAPITRE IV

RELAXATION DANS UNE CELLULE

A) INTRODUCTION - RAPPELS

Jusqu'ici, nous nous sommes préoccupé de la seule relaxation par collisions d'échange. Nous avons vu, en particulier, que, dans une cellule contenant une seule espèce d'atomes,  $\langle F^0 \rangle$  ne relaxe pas. Ceci n'est pas réaliste : si on laisse la cellule dans le noir,  $\langle F^0 \rangle$  va s'annuler par suite des collisions contre la paroi.

Dans le présent chapitre, nous tenons compte de cette cause supplémentaire de relaxation. Nous étudions les observables dépendant des populations : nous supposons les éléments non diagonaux de la matrice densité nuls; s'ils le sont à un moment quelconque, ils le restent. Nous nous plaçons dans les conditions suivantes : la cellule, de 6 cm de diamètre, est placée dans un champ magnétique faible, elle contient l'un des deux isotopes du Rubidium ou un mélange de Cs et d'un isotope de Rb, sa paroi est recouverte d'un enduit de paraffine. Nous ne tenons pas compte de l'effet queusot (disparition des atomes dans le queusot de la cellule (<sup>15</sup>, p. 148) ); en général, il est négligeable; certaines de nos mesures l'éliminent. Toutes les observables étudiées sont relatives à Rb.

Rappelons que M.A. BOUCHIAT a montré que les trois observables  $\langle Q_e \rangle$ ,  $\langle I^0 \rangle$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  relaxent exponentiellement lorsque les atomes de Rubidium subissent des collisions contre un enduit de paraffine (<sup>15</sup>).

$$(IV.1) \quad \frac{d}{dt} \langle Q_e \rangle = - \frac{1}{T_{ep}} \langle Q_e \rangle$$

$$(IV.2) \quad \frac{d}{dt} \langle I^0 \rangle = - \frac{1}{T_{np}} \langle I^0 \rangle$$

.../...



$$(IV.3) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{1}{T_{Hp}} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$$

(nos notations diffèrent de celles de la référence (15) ; nous ajoutons un p pour indiquer que les temps considérés sont relatifs à une relaxation sur la paroi; cela évite, en particulier, toute confusion possible entre le  $T_e$  de la référence (15), que nous appelons  $T_{ep}$  ici, et le  $T_e$  de ce mémoire qui est un temps d'échange). L'observable  $\langle S^0 \rangle$  relaxe donc avec les deux constantes de temps  $T_{ep}$  et  $T_{np}$ .

$$(IV.4) \quad \langle S^0 \rangle = \langle Q_e \rangle_i e^{-t/T_{ep}} + \frac{\langle I^0 \rangle_i}{2\phi^2 - 1} e^{-t/T_{np}}$$

Lorsque  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est maintenue nulle, nous avons aussi :

$$(IV.5) \quad \frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle_\phi = - \frac{1}{4\phi^2 - 2} \left[ \frac{(2\phi+1)(\phi-1)}{T_{ep}} + \frac{(2\phi-1)(\phi+1)}{T_{np}} \right] \langle S^0 \rangle_\phi = - \frac{1}{\theta_p} \langle S^0 \rangle_\phi$$

Dans les conditions rappelées ci-dessus, les valeurs des temps de relaxation obtenues par M.A. BOUCHIAT sont les suivantes :

TABLEAU III

a) $^{87}\text{Rb}$			
enduit de paraffine deutérée	$T_{np}^{-1} = 0,6 \text{ s}^{-1}$	$T_{ep}^{-1} = 2,55 \text{ s}^{-1}$	$T_{Hp}^{-1} = 2,2 \text{ s}^{-1}$
enduit de paraffine hydrogénée	$T_{np}^{-1} = 4,1 \text{ s}^{-1}$	$T_{ep}^{-1} = 6,5 \text{ s}^{-1}$	$T_{Hp}^{-1} = 2,6 \text{ s}^{-1}$
b) $^{85}\text{Rb}$			
enduit de paraffine deutérée	$T_{np}^{-1} = 0,27 \text{ s}^{-1}$	$T_{ep}^{-1} = 2,35 \text{ s}^{-1}$	$T_{Hp}^{-1} = 2,2 \text{ s}^{-1}$
enduit de paraffine hydrogénée	$T_{np}^{-1} = 1,8 \text{ s}^{-1}$	$T_{ep}^{-1} = 5,1 \text{ s}^{-1}$	$T_{Hp}^{-1} = 3,4 \text{ s}^{-1}$

Nous donnons ici les valeurs "théoriques" du tableau 4 de la référence (15); elles se déduisent des valeurs mesurées en soustrayant l'effet queusot. Nous allons calculer les modifications à apporter aux équations précédentes lorsque les atomes de

.../...

Rb subissent en outre des collisions d'échange entre eux, puis lorsqu'ils subissent en plus des collisions avec des atomes de Cs.

B) EVOLUTION DANS UNE CELLULE CONTENANT UNE SEULE ESPECE D'ATOMES

1) Introduction

La relaxation sous l'influence des collisions contre la paroi, représentée par  $(\frac{d\tilde{\rho}}{dt})_p$ , et la relaxation due aux collisions d'échange ne sont pas corrélées; leurs effets s'ajoutent donc simplement :

$$(IV.6) \quad \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = (\frac{d\tilde{\rho}}{dt})_p - \frac{1}{T_e} (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^e)$$

$(\frac{d\tilde{\rho}}{dt})_p$  est linéaire en  $\tilde{\rho}$  (15);  $\tilde{\rho}^e$  n'est linéaire que si  $\langle S^0 \rangle = 0$ ; nous supposons tout d'abord qu'il en est ainsi et nous donnons, dans le paragraphe 2, l'équation d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ .

Si  $\langle S^0 \rangle \neq 0$ , l'équation (IV.6) est quadratique et nous n'avons pu obtenir sa solution rigoureuse de façon générale; aussi, pour étudier ce problème, nous avons fait deux calculs, l'un numérique, l'autre approché.

a) Calcul numérique :

Nous avons calculé, sur machine IBM 1620, la solution de l'équation (IV.6) correspondant à une expérience telle que nous la réalisons :

α) Les atomes sont excités par la raie D<sub>1</sub> (les deux composantes hyperfines i<sub>1</sub> et i<sub>2</sub> de D<sub>1</sub> ayant même intensité) polarisée en σ<sup>+</sup>; ils subissent des collisions d'échange entre eux et des collisions contre les parois. On obtient ainsi un état stationnaire, pour lequel  $\langle S^0 \rangle$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en particulier sont différents de zéro.

β) On coupe le faisceau lumineux; les atomes relaxent dans le noir à partir de l'état stationnaire créé en α. Nous verrons que cet état est très voisin de l'état stationnaire produit par les seules collisions d'échange.

Si l'échange seul agissait, il n'y aurait donc pas d'évolution sensible puisque  $\langle F^0 \rangle$  resterait constant. A cause des collisions contre les parois,  $\langle F^0 \rangle$  finit par s'annuler, le système tend vers l'équilibre de Boltzmann.

Ces calculs ont été faits pour diverses valeurs des paramètres de l'expérience (intensité et polarisation de la lumière pompante, temps d'échange, nature de l'enduit de la paroi, isotope de Rb). Nous avons aussi envisagé le cas où  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  était annulée en permanence par un champ de radiofréquence tournant.

b) Calcul approché :

Il porte uniquement sur l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ . L'approximation des polarisations faibles nous ramène à un système linéaire de deux équations à deux inconnues, facile à résoudre; on obtient deux constantes de temps, une courte dont le poids est négligeable, et une longue. Cette constante de temps longue décrira la fin de toute relaxation à partir d'un état initial quelconque. En supposant, au contraire, la polarisation initiale totale, nous obtenons la tangente à l'origine de la courbe de relaxation. Ce calcul a l'avantage de mettre nettement en évidence l'influence des divers paramètres, mais il n'est pas toujours applicable.

Le principe de ces calculs numériques et les résultats obtenus sont reportés dans l'appendice IV. Ici, nous tirons, dans le paragraphe 3, les conclusions du calcul numérique concernant l'état stationnaire obtenu par le processus  $\alpha$  : loi approchée donnant la répartition des populations dans les sous-niveaux de l'état fondamental, relation entre  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  et  $\langle S^0 \rangle$ . Puis, dans le paragraphe 4, nous donnons les résultats des calculs de l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ .

Nous étudions ensuite, dans le paragraphe 5, la relaxation de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  lorsque  $\langle S^0 \rangle_{\phi} = 0$  et, dans le paragraphe 6, la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence de  $\langle S^0 \rangle$ . Cette dernière est très lente; elle est déterminée par les constantes de temps de la paroi, car l'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  suit celle de  $\langle S^0 \rangle \cdot \langle I^0 \rangle$ .

.../...

2) Relaxation de  $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$  en absence de  $\langle S^0 \rangle$

Compte tenu de (III.52) et de (IV.6) :

$$(IV.7) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle = - \left( \frac{1}{T_e^i} + \frac{1}{T_{Hp}} \right) \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{1}{T_{1H}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$$

$\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$  tend vers zéro exponentiellement avec la constante de temps

$$T_{1H} = \left( \frac{1}{T_e^i} + \frac{1}{T_{Hp}} \right)^{-1}$$

Si on mesure  $T_{1H}$  pour diverses tensions de vapeur de l'alcalin et si on porte  $\frac{1}{T_{1H}}$  en fonction de la tension de vapeur, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est  $\frac{1}{T_{Hp}}$  et dont la pente permet d'atteindre la section efficace de collision d'échange de spin pour l'alcalin considéré.

3) Etat stationnaire obtenu par pompage optique en  $\sigma^+$

Les calculs numériques indiquent que, pour une cellule donnée, qui contient un isotope déterminé de Rb, et, pour une intensité pompante fixée, l'état stationnaire atteint par pompage optique dépend à peine de  $T_e^i$ ; il est pratiquement le même pour  $T_e^i$  infini (absence de collisions d'échange) que pour  $T_e^i$  nul (collisions d'échange dominantes). On trouve que les populations sont données par la loi approchée (cf fig. 42, appendice IV) :

$$(IV.8) \quad \rho_{mm} = \rho_{\min}^i = \lambda e^{-m\beta^i}$$

où  $\beta^i$  est tel que :

$$e^{\beta^i} = \frac{1 - 2 \langle S^0 \rangle}{1 + 2 \langle S^0 \rangle}$$

L'état stationnaire peut donc être caractérisé par la valeur de  $\langle S^0 \rangle$ .

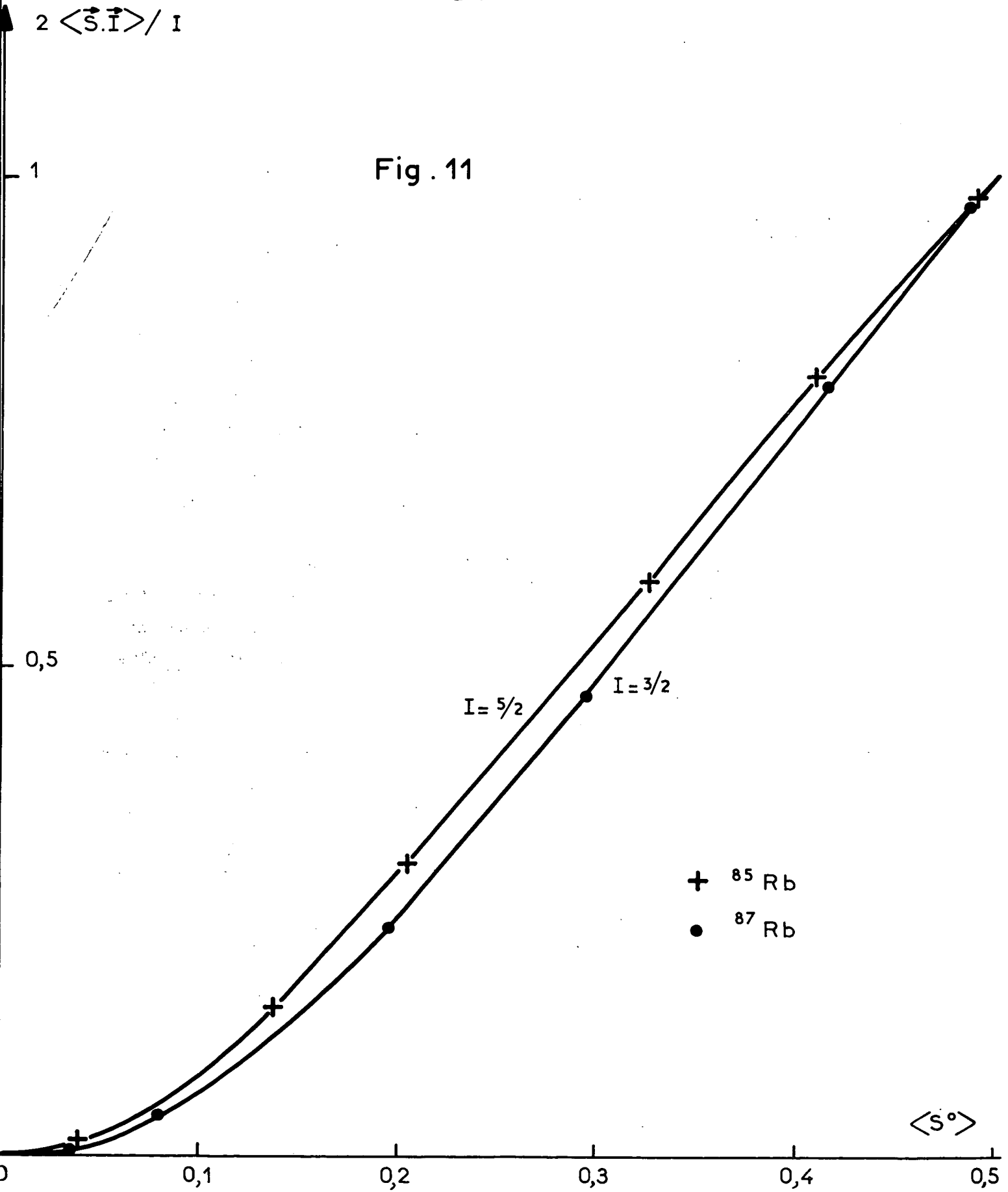
$\beta'$  dépend uniquement de la nature de l'enduit, de l'intensité de la lumière pompante et du degré de polarisation de cette lumière; il ne dépend pas de la fréquence des collisions d'échange.

La loi (IV.8) n'est qu'approchée parce que la relaxation par collisions contre les parois s'oppose à une telle répartition. Il n'en est pas de même des collisions d'échange ni du pompage optique : en effet, comme nous l'avons vu en III-C-3, la loi (IV.8) représente un état stationnaire lorsque seules les collisions d'échange agissent. Rappelons, d'autre part, que W.B. HAWKINS (<sup>43</sup>) avait calculé les populations des niveaux d'atomes de sodium ayant subi  $n$  cycles de pompage optique par la raie  $D_1$  polarisée en  $\sigma^+$ ; la répartition obtenue était voisine de celle donnée en (IV.8),  $\beta'$  dépendait de  $n$ .

Puisque la valeur de  $\langle S^0 \rangle$  caractérise l'état stationnaire, à chaque valeur de  $\langle S^0 \rangle$  est associée une valeur de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , au plus égale à  $I/2$ . Nous pouvons donc représenter  $2 \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle / I$  en fonction de  $\langle S^0 \rangle$ . La figure 11 représente la courbe obtenue avec une cellule à enduit de paraffine deutérée, contenant soit  $^{85}\text{Rb}$ , soit  $^{87}\text{Rb}$  (cette courbe dépend très peu de l'enduit de la cellule).  $2 \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle / I$  est d'autant plus grand que  $I$  est plus grand et est toujours inférieur à  $2 \langle S^0 \rangle$ . Lorsque  $\langle S^0 \rangle$  est faible, il n'y a pas de polarisation hyperfine : si le temps de pompage est du même ordre que le temps de relaxation contre la paroi, les atomes n'absorbent qu'un photon  $\sigma^+$  avant d'être désorientés par collisions sur la paroi. Or, on peut voir que, par le jeu des probabilités de transition, un seul cycle de pompage crée de la polarisation électronique, mais pas de polarisation hyperfine. Dans certaines expériences, nous avons étudié la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  à partir d'un état initial obtenu en orientant les atomes par pompage optique en  $\sigma^+$  : la courbe (fig. 11) nous montre que, pour avoir un  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  grand, il est indispensable que  $\langle S^0 \rangle$  soit grand.

.../...

Fig. 11



#### 4) Relaxation de la polarisation électronique longitudinale $\langle S^0 \rangle$

Nous avons vu que, sous l'effet des seules collisions contre la paroi,  $\langle S^0 \rangle$  relaxait avec les deux constantes de temps  $T_{ep}$  et  $T_{np}$  (équ.(IV.4)). Si, au contraire, les atomes ne sont soumis qu'aux collisions d'échange, l'équation différentielle donnant l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$  est très compliquée;  $\langle S^0 \rangle$  varie, mais ne s'annule pas et nous avons calculé l'état stationnaire atteint (§ III-C-3).

Expérimentalement (<sup>15</sup>), on constate que la décroissance de  $\langle S^0 \rangle$  se fait avec deux constantes de temps qui sont indépendantes de la tension de vapeur du Rubidium, dans le domaine de températures où l'on opère : l'échange paraît ne pas influencer sur l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ ; il semble donc y avoir contradiction avec le résultat théorique rappelé ci-dessus. Cela nous a amené à faire un calcul numérique détaillé. Nous avons calculé, par les méthodes a et b (cf § IV-B-1), l'effet des deux types de collisions. On trouve que la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$  peut être décrite par deux constantes de temps, une courte  $\tau_{ep}$ , une longue  $\tau_{np}$ .

Avec les paramètres correspondants aux conditions expérimentales où l'on se place d'habitude (cf appendice IV) :

- $\tau_{np}$ , bien que légèrement plus court (au maximum 20%) que  $T_{np}$ , ne varie pas de façon détectable avec  $T_e$ .
- $\tau_{ep}$  varierait plus; mais dans les régions où il est nettement plus court que  $T_{ep}$ , son poids est négligeable.

Ainsi, le calcul numérique explique complètement les résultats expérimentaux.

L'effet majeur de l'échange est d'augmenter le poids de la constante de temps longue, tout en affectant très peu sa valeur. Pour déterminer avec une bonne précision la constante de temps courte, il est essentiel de

faire des mesures à partir d'une polarisation initiale élevée car, dans ces conditions :

- sa valeur est voisine de  $T_{ep}$  et dépend peu de  $T'_e$ .
- son poids est plus grand.

Ce serait au voisinage de  $T'_e \simeq T_{ep}$  que la variation de  $\tau_{np}$  et  $\tau_{ep}$  avec  $T'_e$  serait la plus rapide, bien que faible (avec les cellules que nous possédons,  $T'_e \ll T_{ep}$ ).

5) Relaxation de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  pour  $\langle S^0 \rangle_{\phi'} = 0$

Les résultats ayant déjà été publiés (44), nous les rappellerons brièvement.

#### - Polarisations faibles

Nous avons vu plus haut (cf § III-C-4) que, lorsque la polarisation est faible,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  relaxe exponentiellement, du fait de l'échange, avec une seule constante de temps  $\theta'_e$  telle que  $\frac{1}{\theta'_e} = \frac{(\phi-1)(2\phi-1)}{6\phi^2 T'_e}$  (équ. (III.58)).

D'autre part, la théorie de la relaxation sur une paroi paraffinée montre que les collisions sur la paroi font relaxer exponentiellement  $\langle S^0 \rangle_\phi$  avec la constante de temps  $\theta'_p$  (équ. (IV.5)) si  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$  est maintenue nulle.

Par suite, en présence des deux causes de relaxation, on a une décroissance exponentielle de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  avec la constante  $\theta'$  telle que :

$$(IV.9) \quad \frac{1}{\theta'} = \frac{1}{\theta'_e} + \frac{1}{\theta'_p} = \frac{(\phi-1)(2\phi-1)}{6\phi^2 T'_e} + \frac{1}{4\phi^2-2} \left[ \frac{(\phi-1)(2\phi+1)}{T_{ep}} + \frac{(\phi+1)(2\phi-1)}{T_{np}} \right]$$

#### - Polarisations fortes

L'effet de l'échange est alors moins simple à décrire. Les calculs numériques, faits pour une polarisation initiale quelconque et des cellules recouvertes d'enduits de paraffine deutérée, montrent que :

.../...



. Si la polarisation initiale  $\langle S^0 \rangle_{\phi}^i$  est supérieure à 90%, la relaxation se fait avec deux constantes de temps.

. Si  $\langle S^0 \rangle_{\phi}^i < 90\%$ , on peut dire approximativement que la relaxation fait intervenir une seule constante de temps  $\theta''$ .  $\theta''$  est un peu plus long que  $\theta'$  défini par (IV.9),  $(\theta'' - \theta')/\theta'$  est d'autant plus faible que la polarisation initiale  $\langle S^0 \rangle_{\phi}^i$  est plus faible. Plus précisément, nous obtenons le résultat suivant pour  $T'_e = 0,1$  s :  $(\theta'' - \theta')/\theta' = 0,2$  ou  $0,06$  suivant que  $\langle S^0 \rangle_{\phi}^i = 0,43$  ou  $0,27$  dans le cas de  $^{87}\text{Rb}$  et  $(\theta'' - \theta')/\theta' = 0,06$  pour  $\langle S^0 \rangle_{\phi}^i = 0,24$  dans le cas de  $^{85}\text{Rb}$ .

6) Relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  pour  $\langle S^0 \rangle \neq 0$

L'expérience montre que la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence de  $\langle S^0 \rangle$  est bien plus lente que celle en absence de  $\langle S^0 \rangle$ . Ceci est dû à l'échange; nous pouvons en donner une explication qualitative :

- si  $\langle S^0 \rangle = 1/2$ , tous les atomes sont dans le niveau  $(\phi, m = \phi)$ ; il n'y a pas de relaxation par échange ( $\langle F^0 \rangle$  reste invariant);  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  est maximum et ne relaxe que par l'intermédiaire de la paroi.
- si tous les atomes sont dans le niveau  $\phi$ , mais que  $\langle S^0 \rangle = 0$ ,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  est encore maximum, mais, lors d'une collision entre deux alcalins, des atomes passent du niveau  $\phi$  au niveau  $\phi'$ .  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  relaxe par échange avec la constante de temps (courte)  $T'_e$ .

Dans ce paragraphe, nous résolvons par deux méthodes, l'une approchée, l'autre numérique, l'équation d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence de  $\langle S^0 \rangle$  :

$$(IV.10) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{1}{T_{Hp}} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle - \frac{1}{T'_e} \left[ \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle - \langle S^0 \rangle \cdot \langle I^0 \rangle \right]$$

a) Calcul approché :

Nous remplaçons  $\langle S^0 \rangle$  et  $\langle I^0 \rangle$  par leurs valeurs tirées de leurs propres équations d'évolution et nous en déduisons celle de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ .

.../...

Remarquons que, dans nos expériences, nous obtenons simultanément  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  et  $\langle S^0 \rangle^i$  par pompage optique en lumière circulaire; comme nous l'avons vu, si  $\langle S^0 \rangle^i$  est petit,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  est tout à fait négligeable (cf fig. 11); nous ne nous placerons jamais expérimentalement dans ce cas. Aussi, comme il ressort de l'appendice IV :

$$\langle S^0 \rangle = S_n e^{-t/\tau_{np}} + S_e e^{-t/\tau_{ep}}$$

$\tau_{np}$  et  $\tau_{ep}$  étant très voisines des valeurs  $T_{np}$  et  $T_{ep}$  des temps de relaxation en absence d'échange.

Comme  $\langle I^0 \rangle$  est une combinaison linéaire de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  et  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$ , nous obtiendrons son équation d'évolution en résolvant le système (App IV.1) de l'appendice IV. La constante de temps longue de l'évolution de  $\langle I^0 \rangle$  est donc  $\tau_{np}$ . D'autre part, en absence d'échange,  $\langle I^0 \rangle = \langle I^0 \rangle^i \cdot e^{-t/T_{np}}$ . Nous admettons qu'en présence d'échange, le poids de la constante de temps longue est prépondérant et nous écrivons :  $\langle I^0 \rangle \sim \langle I^0 \rangle^i e^{-t/\tau_{np}}$ .

Par suite :

$$\langle S^0 \rangle \cdot \langle I^0 \rangle = \sum a_i e^{-t/T_{ip}} = \langle I^0 \rangle^i \left[ S_n e^{-t/T'} + S_e e^{-t/T''} \right]$$

avec :

$$\frac{1}{T'} = \frac{2}{\tau_{np}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T''} = \frac{1}{\tau_{np}} + \frac{1}{\tau_{ep}}$$

Reportant  $\langle S^0 \rangle \cdot \langle I^0 \rangle$  dans l'équation (IV.10) d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , nous en déduisons :

$$(IV.11) \quad \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle = \lambda e^{-t \left( \frac{1}{T'e} + \frac{1}{T_{Hp}} \right)} - \sum_i \frac{a_i}{T'e} \cdot \frac{e^{-t/T_{ip}}}{\frac{1}{T_{ip}} - \frac{1}{T'e} - \frac{1}{T_{Hp}}}$$

( $T_{ip} = T'$  ou  $T''$ ).

Nous retrouvons les constantes de temps du produit  $\langle S^0 \rangle, \langle I^0 \rangle$  et, en plus, la constante de temps  $T_{1H}$  de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en l'absence de  $\langle S^0 \rangle$ ;

$T_{1H} = \left( \frac{1}{T'_e} + \frac{1}{T_{Hp}} \right)^{-1}$  est une constante de temps courte puisque  $T'_e$  est court.

La relaxation se fait à partir de l'état stationnaire  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$ ; or le pompage optique, en présence de relaxation sous l'effet des diverses collisions, conduit à un état tel que  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i \approx \langle S^0 \rangle^i, \langle I^0 \rangle^i$ .

Posons :

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i = c \sum a_i, \quad c \text{ étant un nombre voisin de } 1.$$

Nous obtenons alors la proportion de la constante de temps  $T_{1H}$  :

$$(IV.12) \quad \lambda = \sum_i \frac{c a_i \left( \frac{1}{T'_{ip}} - \frac{1}{T_{Hp}} \right) + \frac{a_i}{T'_e} (1-c)}{\frac{1}{T'_{ip}} - \frac{1}{T'_e} - \frac{1}{T_{Hp}}}$$

Si  $T'_e \ll T_{Hp}, T'_{ip}$ ,  $\lambda$  est très petit, parce que  $c \approx 1$ ; le poids de la constante de temps  $T_{1H}$  est négligeable devant celui de  $T'$  et  $T''$ ; le rapport des poids des deux autres constantes  $T'$  et  $T''$  est très voisin de  $S_n/S_e$ . Il en est ainsi (cf tableau III) pour les cellules à enduits de paraffine deutérée, contenant  $^{85}\text{Rb}$  ou  $^{87}\text{Rb}$ ; dans ce cas particulier,  $T'$  et  $T''$  étant très voisins,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  relaxe en pratique avec une seule pseudo-constante  $\tau$  ( $T'' < \tau < T'$ ); les calculs numériques permettent de préciser la valeur de  $\tau$ .

b) Calcul numérique :

Des calculs détaillés ont été faits pour les cellules recouvertes d'enduits de paraffine deutérée pour deux valeurs de  $T'_e$  (1/10 et 1/30 s). Nous avons, tout d'abord, analysé les résultats en décrivant de façon très précise (à mieux de 1%) la relaxation par deux constantes de temps. La longue

correspond à  $T'$ ; nous avons effectivement trouvé qu'elle était presque égale à  $\tau_{np}/2$ , le désaccord étant de l'ordre du %. Sa proportion est légèrement inférieure à  $S_n/(S_n+S_e)$ . La constante de temps courte correspond à la superposition de  $T''$  et  $T_{1H}$ . Pour des polarisations initiales élevées, elle est voisine de  $T''$ ; elle se raccourcit lorsque la polarisation initiale diminue et sa proportion devient très faible.

Nous avons aussi analysé cette courbe de relaxation avec une seule constante de temps  $\tau$ . L'approximation est d'autant meilleure que la polarisation initiale est plus faible; elle est meilleure pour  $^{87}\text{Rb}$  que pour  $^{85}\text{Rb}$ . Nous donnons les valeurs de  $1/\tau$  en  $s^{-1}$  dans le tableau IV.

TABLEAU IV

a)  $^{87}\text{Rb}$

$2 < \vec{S} \cdot \vec{I} >^i / I$	0,97	0,79	0,47	0,23	0,04	0,01
$\tau$ lorsque $T_e^{-1} = 10 s^{-1}$	1,90	1,87	1,70	1,56	1,47	1,43
$\tau$ lorsque $T_e^{-1} = 30 s^{-1}$	1,77	1,71	1,59	1,49	1,44	1,43

$$\frac{2}{\tau_{np}} = 1,40s^{-1}$$

b)  $^{85}\text{Rb}$

$2 < \vec{S} \cdot \vec{I} >^i / I$	0,98	0,79	0,58	0,30	0,15	0,01
$\tau$ lorsque $T_e^{-1} = 10s^{-1}$	1,69	1,47	1,32	1,07	0,89	0,79
$\tau$ lorsque $T_e^{-1} = 30s^{-1}$	1,31	1,19	1,06	0,90	0,73	0,72

$$\frac{2}{\tau_{np}} = 0,62s^{-1}$$

$\tau$  est d'autant plus long que la polarisation initiale est plus faible et que  $T_e'$  est plus court.

Nous avons aussi calculé la relaxation de  $< \vec{S} \cdot \vec{I} >$  dans des cellules hydrogénées pour quelques valeurs de  $T_e'$  et de  $< \vec{S} \cdot \vec{I} >^i$ . Nous avons pu aussi,

.../...

sions contre la paroi et collisions 1-2), on obtient :

$$(IV.15) \quad \frac{d}{dt} \langle Q_{1e} \rangle = - \left[ \frac{1}{T_{ep}} + \frac{1}{T_e} \right] \langle Q_{1e} \rangle = - \frac{1}{\tau_e} \langle Q_{1e} \rangle$$

$$(IV.16) \quad \frac{d}{dt} \langle I_1^0 \rangle = - \left[ \frac{1}{T_{np}} + \frac{1}{2\phi_1^2 T_e} \right] \langle I_1^0 \rangle = - \frac{1}{\tau_n} \langle I_1^0 \rangle$$

et :

$$(IV.17) \quad \langle S_1^0 \rangle = \langle Q_{1e} \rangle^i e^{-t/\tau_e} + \frac{\langle I_1^0 \rangle^i}{2\phi_1^2 - 1} e^{-t/\tau_n}$$

.../...

CONCLUSIONS DE LA PARTIE THEORIQUE

La théorie que nous venons de présenter nous a permis d'établir un certain nombre de résultats. Nous rappelons ici un certain nombre d'entre eux, dont nous décrivons la vérification expérimentale dans la partie qui suit.

Les collisions d'échange entre atomes différents 1 et 2, lorsque  $\langle S_2^0 \rangle = 0$  et  $N_1 \ll N_2$ , font relaxer exponentiellement un certain nombre d'observables  $\langle Q_i^1 \rangle$ , avec des constantes de temps  $\tau_i$  proportionnelles au temps d'échange  $T_e$  ( $T_e^{-1} = \bar{v} \pi \sigma_{12}^2 N_2$ ) :  $\tau_i = \alpha_i T_e$ . Les valeurs des  $\alpha_i$  sont :

$$\langle Q_i^1 \rangle = \langle Q_{1e}^1 \rangle \langle I_1^0 \rangle \quad \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 \rangle \quad \langle S_1^0 \rangle_\phi \quad (\text{pour } \langle S_1^0 \rangle_\phi = 0)$$

$$\alpha_i = 1 \quad 2\phi_1^2 \quad 1 \quad 4\phi_1^2 / (2\phi_1^2 - \phi_1 + 1)$$

L'observable  $\langle S_1^0 \rangle$ , combinaison linéaire de  $\langle Q_{1e}^1 \rangle$  et  $\langle I_1^0 \rangle$ , s'annule donc avec les deux constantes de temps  $T_e$  et  $2\phi_1^2 T_e$ .

Si  $\langle S_2^0 \rangle$  n'est pas nulle, l'ensemble des atomes tend vers un état d'équilibre (équ. (III.38)) différent de l'équilibre de Boltzmann :  $\rho_{1mm} = \rho'_{1mm} = \lambda_1 e^{-m\beta}$ ,  $\rho_{2mm} = \rho'_{2mm} = \lambda_2 e^{-m\beta}$ .

Dans le cas de collisions entre atomes identiques, la théorie prévoit que, en absence de toute cohérence, les deux observables suivantes relaxent exponentiellement :  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , avec la constante de temps  $T'_e$ , lorsque  $\langle S^0 \rangle = 0$ ;  $\langle S^0 \rangle_\phi$ , avec la constante de temps  $6\phi^2 T'_e / ((2\phi-1)(\phi-1))$ , lorsque  $\langle S^0 \rangle_\phi = 0$ .  $\langle S^0 \rangle$  ne s'annule pas, parce qu'il n'y a que des collisions d'échange :  $\langle S^0 \rangle \rightarrow 1/2 (1-e^\beta)/(1+e^\beta)$  parce que l'état d'équilibre est  $\rho_{mm} = \rho'_{mm} = \lambda e^{-m\beta}$  (équ. (III.55)).

En pratique, ce sont les collisions sur la paroi qui font que les atomes retournent à l'équilibre de Boltzmann. Pour décrire l'évolution réelle de la vapeur (de Rb, par exemple), il faut tenir compte de ces deux sortes de collisions. La relaxation de  $\langle S^0 \rangle$ , due uniquement à la paroi, est à peine perturbée par les collisions Rb-Rb. La relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence de  $\langle S^0 \rangle$  est très lente, elle suit celle de  $\langle S^0 \rangle$ ,  $\langle I^0 \rangle$  et est déterminée par les constantes de temps dues à la paroi.

.../...

ETUDE EXPERIMENTALE

Notre travail expérimental a comporté essentiellement deux aspects :

- α) vérification de la théorie de l'échange exposée dans les précédents chapitres.
- β) mesure, en valeur absolue, des sections efficaces d'échange de spin.

Les résultats sont obtenus par des mesures de temps de relaxation, associées parfois à la mesure du nombre d'atomes dans la cellule. Nous décrivons, d'abord, les méthodes expérimentales utilisées et donnons, ensuite, les résultats obtenus. Toutes les expériences ont été faites en champ magnétique faible; elles ne concernent que la relaxation longitudinale (populations).

.../...

C H A P I T R E V

METHODES D'ETUDE DE LA RELAXATION

Ces méthodes utilisent le pompage optique : un premier faisceau lumineux, pompant,  $F^P$ , de composition spectrale et de polarisation convenables, prépare le système atomique dans un état différent de celui de l'équilibre de Boltzmann; l'observable  $Q$ , que nous voulons étudier, prend alors la valeur d'équilibre  $\langle Q \rangle^i$ ; si on coupe  $F^P$ ,  $\langle Q \rangle$  évolue (à partir de sa valeur initiale  $\langle Q \rangle^i$ ) sous l'effet des divers processus de relaxation et tend vers sa valeur à l'équilibre de Boltzmann  $\langle Q \rangle_B$ . Nous décrivons, d'abord, comment cette relaxation dans le noir est détectée à l'aide d'un faisceau lumineux  $F^d$  (qui est distinct ou non de  $F^P$ ); nous précisons, ensuite, les caractéristiques (profil spectral et polarisation) que doivent posséder, d'une part,  $F^P$ , pour obtenir  $\langle Q \rangle^i$ , d'autre part,  $F^d$ , pour détecter l'observable  $Q$  à laquelle nous nous intéressons.

A) DETECTION DE LA RELAXATION DANS LE NOIR

Nous mesurons essentiellement la variation  $\Delta L_A$  de la lumière absorbée par  $F^d$  lorsque le système évolue; les caractéristiques de  $F^d$  sont choisies en sorte que  $\Delta L_A$  soit proportionnel à  $\Delta \langle Q \rangle$ , variation de la valeur moyenne de l'observable  $Q$  étudiée. Sur  $F^d$ , est placé un photomultiplicateur relié à l'entrée différentielle d'un oscilloscope : on envoie en A le voltage aux bornes de la résistance de charge du photomultiplicateur et en B celui pris sur un potentiomètre, dans lequel débite une pile. Sur l'écran de l'oscilloscope, on observe A-B, c'est-à-dire la partie variable de A qui constitue le signal.

Deux méthodes de détection ont été utilisées.



### 1) Méthode de Franzen

Dans cette méthode, les deux faisceaux  $F^D$  et  $F^d$  coïncident. La séquence utilisée a été très souvent décrite (<sup>45</sup>); elle est représentée sur la figure 12 et nous n'y reviendrons pas.

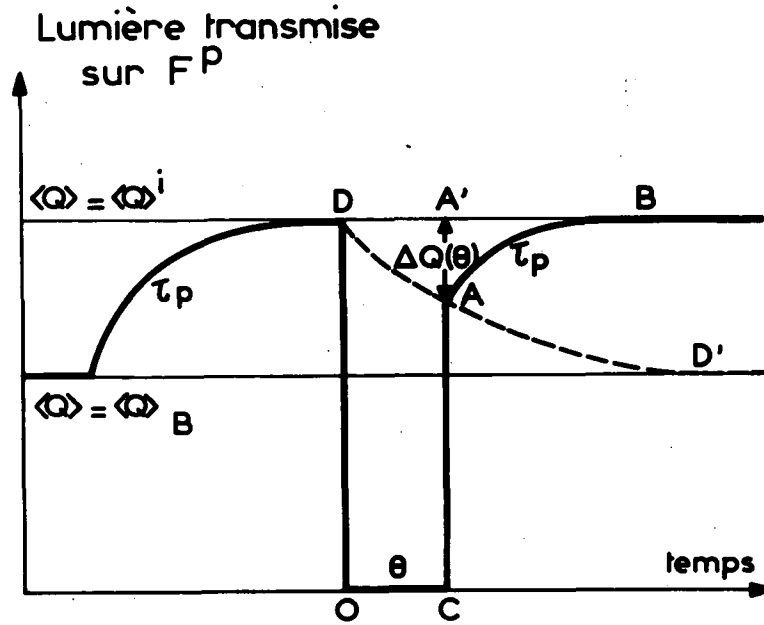
La principale difficulté de cette méthode est liée à un effet parasite des photomultiplicateurs infrarouges utilisés : le courant photoélectrique ne suit pas instantanément les variations de l'intensité lumineuse, les signaux sont déformés lorsque le photomultiplicateur reçoit les variations de la lumière transmise, brusques et de grande amplitude, que comporte nécessairement la séquence de relaxation dans le noir. Ces déformations affectent gravement les mesures de relaxation. Nous verrons ultérieurement (cf § VI-B-4) comment nous avons éliminé cet effet.

Il existe une autre difficulté qui se présente dans la mesure des temps de relaxation courts : les temps d'ouverture et de fermeture des obturateurs inversés que nous utilisons étant de l'ordre de 2 ms, il n'est pas possible de mesurer, avec une précision convenable, des temps de relaxation plus court que 15 à 20 ms; l'intervalle de temps,  $\theta$ , durant lequel se produit la "relaxation dans le noir", est mal connu (fig 13-a) et le début de la relaxation se fait en présence d'une intensité lumineuse (décroissante) non négligeable.

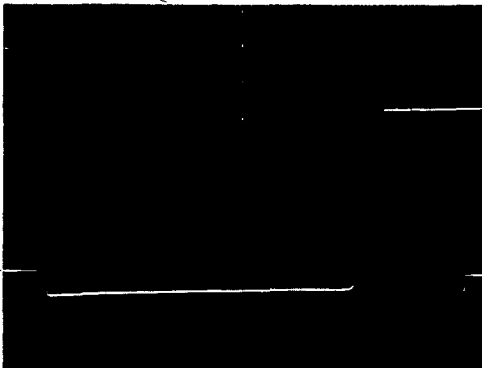
Enfin, il nous semble difficile, avec cette méthode, de pouvoir utiliser un analyseur multiéchelles qui permet, autrement, d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit, S/B (cf § VI-B-4).

### 2) Méthode du faisceau détecteur

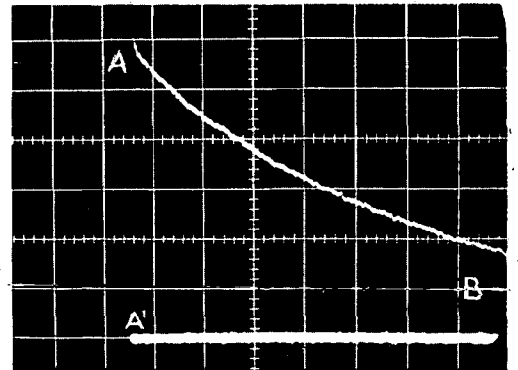
Cette méthode a été décrite en détail dans un article au Journal de Physique (<sup>46</sup>). Nous en rappellerons brièvement le principe et les avantages. Nous l'avons utilisée pour mesurer la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  et, par suite, les sections efficaces d'échange.



**FIGURE 12 :** On illumine la vapeur avec une forte intensité,  $i^P$ ; le système atteint un état stationnaire pour lequel  $\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^i$ . Au temps  $t = 0$ , on coupe brusquement  $F^P$ ; l'intensité de la lumière transmise (courbe continue) s'annule. Pendant la coupure de  $F^P$ ,  $\langle Q \rangle$  relaxe dans le noir et décroît suivant la courbe  $DD'$ . A l'instant  $\theta$ , lorsque  $F^P$  est rétabli, le signal optique part de  $A$ . On mesure  $AA'$  (fig. 13-b) pour diverses valeurs de  $\theta$  et on en déduit  $DD'$ .



**FIGURE 13-a :** Mesure de  $\theta$



**FIGURE 13-b :** Mesure de  $AA'$

.../...

Lumière transmise  
sur  $F^d$

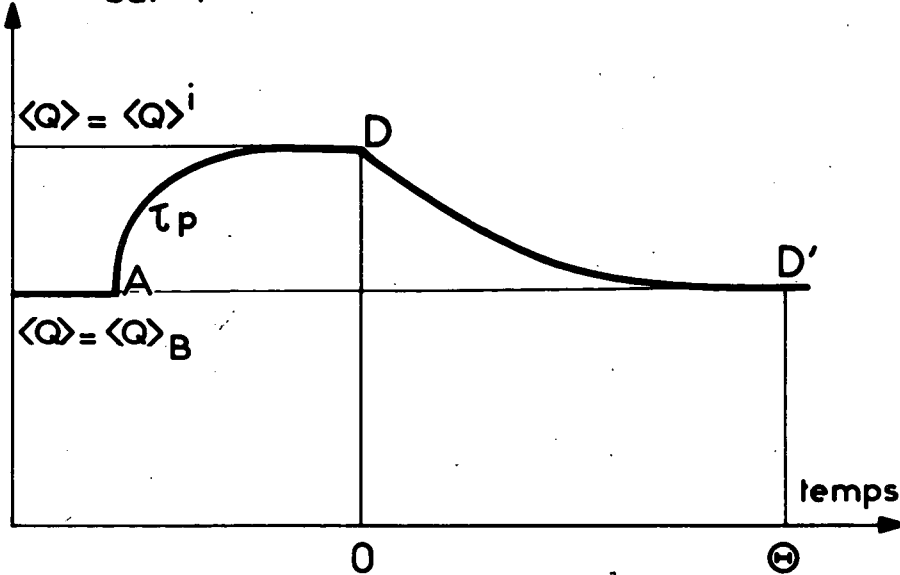


FIGURE 14

Les deux faisceaux  $F^p$  et  $F^d$  sont distincts. La figure 14 représente la séquence utilisée.

Dans une première phase, on prépare le système atomique dans un état où  $\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^i$ , à l'aide du faisceau pompant très intense  $F^p$ . Le faisceau  $F^d$  suit cette évolution au cours du temps : l'intensité transmise varie suivant la courbe AD de pompage optique, caractérisée par le temps  $\tau_p$ . En D, à un instant pris comme origine, on coupe  $F^p$ .  $F^d$  reste allumé en permanence, mais son intensité  $i^d$  est suffisamment faible pour ne pas perturber, de façon détectable, l'évolution du système qui évolue, pratiquement, sous le seul effet de la relaxation. Pendant la coupure de  $F^p$ , l'intensité transmise sur  $F^d$  permet donc de suivre la courbe de relaxation DD' de  $\langle Q \rangle$ . La courbe de relaxation "dans le noir" peut, ainsi, s'obtenir au cours d'une séquence unique.

.../...

Soit  $T_d$  le temps qui caractérise l'évolution de  $\langle Q \rangle$  sous l'influence du pompage optique par  $F^d$  ( $T_d$  est inversement proportionnel à  $i^d$ ) et  $T_i$  la plus longue des constantes de temps (ou pseudo-constantes de temps) qui interviennent dans la relaxation de  $\langle Q \rangle$ . La méthode du faisceau détecteur n'est valable que si  $T_d \gg T_i$ .

La nécessité d'avoir une intensité détectrice  $i^d$  faible implique que l'on a un moins bon rapport S/B à la sortie du photomultiplicateur que dans la méthode de Franzen. Mais, ici, on n'a pas à détecter un signal présentant une discontinuité : on peut donc se contenter d'une bande passante plus étroite, juste suffisante pour ne pas déformer l'exponentielle la plus courte apparaissant dans la relaxation de  $\langle Q \rangle$ . L'expérience montre que S/B est très comparable dans les deux méthodes (le cas de Cs est particulier (cf § V-B-3) ).

Rappelons les avantages de cette méthode :

- la courbe de relaxation étant tracée en une seule séquence, on gagne en rapidité et les dérives diverses (lampes, température de la cellule, etc...) ont moins d'importance.

- il n'y a pas d'effet de fatigue du photomultiplicateur consécutif aux grandes variations d'intensité lumineuse qu'il reçoit.

- l'expérience montre que l'on peut mesurer des temps de relaxation plus courts que par la méthode de Franzen et que la précision est augmentée. L'erreur sur l'étalonnage des temps  $\theta$  (en particulier, celle correspondant au temps de fermeture de l'obturateur) peut être éliminée en ne mesurant la courbe de relaxation qu'un temps  $t$  après le déclenchement de ce dernier (quand on est sûr qu'il est fermé). Mais cela entraîne un désavantage : on opère avec des valeurs initiales  $\langle Q \rangle^i$  plus faibles.

- on peut facilement améliorer le rapport S/B par l'emploi d'un analyseur multiéchelles.

.../...

- les faisceaux  $F^p$  et  $F^d$ , étant distincts, n'ont plus nécessairement les mêmes caractéristiques (polarisation, profil spectral). Cela augmente les possibilités d'expérience et s'est révélé très utile pour la mesure des sections efficaces d'échange ou pour l'étude de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence ou en l'absence de  $\langle S^0 \rangle$ .

- on peut utiliser, comme source, sur  $F^d$ , la lumière de fluorescence émise par une cellule contenant la vapeur de l'alcalin étudié, excitée par une lampe à décharge ordinaire : nous appellerons, désormais, une telle source, lampe de résonance. Dans ce cas, le profil spectral des raies sur  $F^d$  est très étroit et la sensibilité de la détection considérablement améliorée; l'intensité émise, bien que faible, s'est révélée suffisante sur  $F^d$  (elle serait beaucoup trop faible sur  $F^p$ ).

## B) CARACTERISTIQUES DES FAISCEAUX LUMINEUX $F^p$ ET $F^d$

### 1) Structure de la raie de résonance des alcalins

Pour les faisceaux  $F^p$  et  $F^d$ , on utilise toujours la raie de résonance d'un alcalin convenablement filtrée et polarisée.

Nous rassemblons, dans le tableau V, quelques valeurs qui nous permettront de préciser les structures des raies  $D_1$  (reliant les états  $^2S_{1/2}$  et  $^2P_{1/2}$ ) et  $D_2$  (reliant les états  $^2S_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$ ).

alcalin	$\Delta W$ (47)	$\Delta W_{1/2}$	$\Delta W_{3/2}$	largeur Doppler $\delta$	longueurs d'onde en Å	
					$D_1$	$D_2$
Na	1773	162 (47)	96 (47)	1320	5896	5890
$^{39}K$	462	58 (48)	30 (47)	770	7699	7665
$^{41}K$	254	27 (47)	$\sim 0$ (47)	770	7699	7655
$^{85}Rb$	3038	362 (49)	217 (49)	520	7948	7800
$^{87}Rb$	6839	810 (47)	501 (49)	520	7948	7800
Cs	9200	1110 (47)	607 (48)	380	8943	8521

TABLEAU V

Les largeurs Doppler et les structures hyperfines sont données en MHz.  $\Delta W$  est l'écart hyperfin dans l'état fondamental,  $\Delta \mathcal{W}_{1/2}$  celui dans l'état excité  $P_{1/2}$ .  $\Delta \mathcal{W}_{3/2}$  représente l'écart hyperfin entre les niveaux extrêmes  $F = I + 3/2$  et  $F = I - 3/2$  de  $P_{3/2}$ .

Appelons  $i_1$  et  $i_2$  les deux composantes hyperfines de la raie  $D_1$  (ou de la raie  $D_2$ ) dues à la structure hyperfine  $\Delta W$  de l'état fondamental ( $i_1$  est issue de  $\phi' = I - 1/2$ ,  $i_2$  de  $\phi = I + 1/2$ ) (fig. 15, page 120).

Nous constatons que :

- la largeur Doppler est grande devant la structure hyperfine de l'état excité pour Na et K et sensiblement du même ordre pour Rb ( $\delta \approx \Delta \mathcal{W}$ ).  $i_1$  et  $i_2$  ne possèdent pas de structure due à l'état excité pour tous les alcalins autres que Cs (cf fig. 15 pour la raie  $D_1$ ).

- pour le césium,  $\delta < \Delta \mathcal{W}$ ,  $i_1$  et  $i_2$  possèdent une structure dans  $D_1$  et  $D_2$  (fig. 15).

- pour le potassium, la largeur Doppler est un peu plus grande que la structure de l'état fondamental ( $\delta > \Delta W$ ).  $i_1$  et  $i_2$  ne sont pas complètement séparées.

## 2) Caractéristiques de $F^P$ . Obtention de $\langle Q \rangle^i$

La valeur  $\langle Q \rangle^i$  de l'observable  $Q$  à l'état stationnaire, en présence de  $F^P$ , dépend :

$\alpha$ ) du profil spectral et de la polarisation de  $F^P$

$\beta$ ) de l'intensité  $i^P$ .

La condition  $\alpha$ ) détermine la valeur maximum  $\langle Q \rangle_M$  que  $\langle Q \rangle$  peut prendre;  $\langle Q \rangle^i$  est d'autant plus voisin de  $\langle Q \rangle_M$  que  $i^P$  est plus grand.

Nous indiquons maintenant comment  $F^P$  a été choisi (caractéristiques  $\alpha$ ) en fonction de l'observable que nous voulions étudier.

.../...

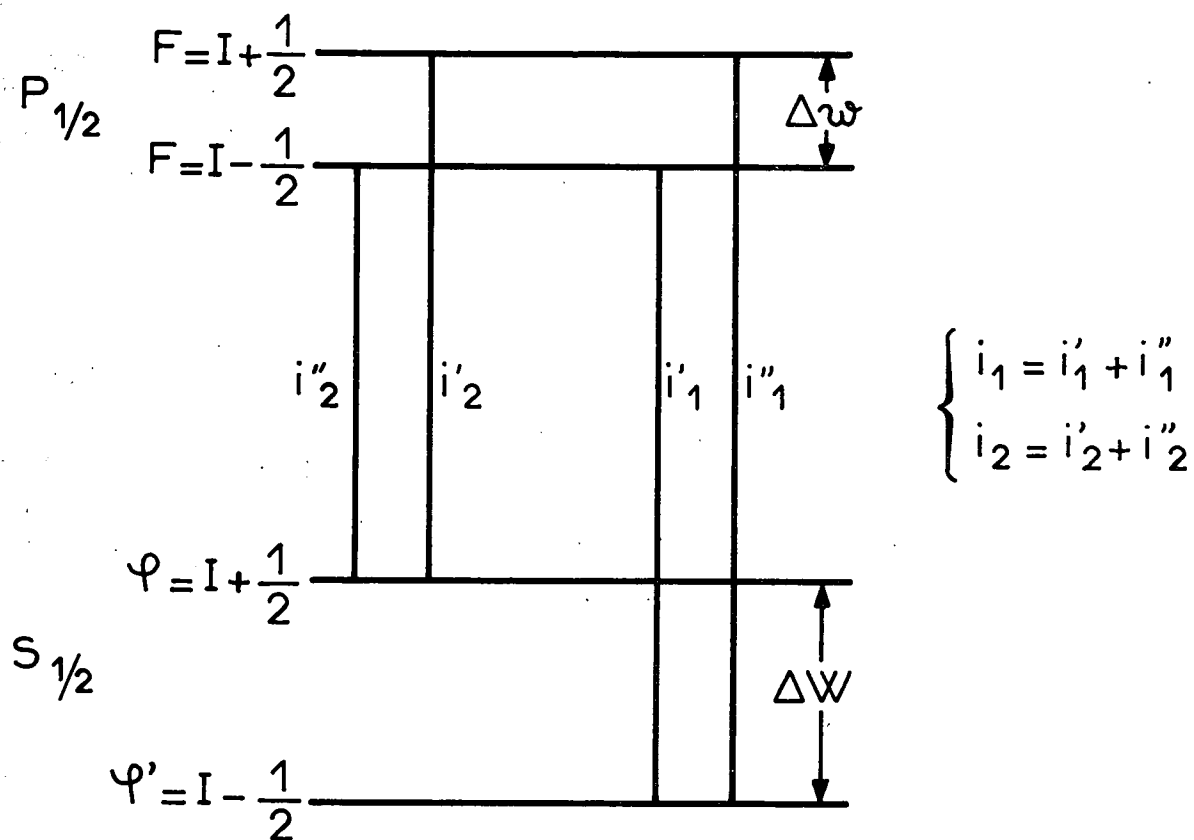


FIGURE 15

Structure de la raie  $D_1$  des alcalins.

Pour Na, K et Rb,  $i_1$  et  $i_2$  ne sont pas résolues.

Pour Cs,  $i_1$  et  $i_2$  possèdent chacune deux composantes.

a) polarisation électronique longitudinale  $\langle S^0 \rangle$  (15)

$F^D$  est polarisé en  $\sigma^+$  (ou  $\sigma^-$ ); les deux raies  $D_1$  et  $D_2$  contribuent au pompage et il y a souvent intérêt à les utiliser simultanément. Une très bonne polarisation circulaire est nécessaire si l'on désire une polarisation  $\langle S^0 \rangle^i$  élevée.

b) polarisation électronique longitudinale dans un seul des deux niveaux hyperfins :  $\langle S^0 \rangle_\phi$  ou  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$

$F^D$  a les mêmes caractéristiques qu'en a). Un champ de radiofréquence tournant annule, en permanence, dans le niveau hyperfin voulu, la polarisation électronique créée par  $F^D$ .

c) polarisation hyperfine longitudinale  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$

Deux méthodes sont possibles; seule la seconde a été utilisée pour les alcalins autres que Rb (46).

( $\alpha$ )  $F^D$  est un faisceau de lumière naturelle ou polarisée linéairement (même probabilité d'absorption pour tous les sous-niveaux  $(F, m_F)$  de même  $F$ ) et tel que les intensités  $i_1^D$  et  $i_2^D$  des deux composantes hyperfines de la raie  $D_1$  ou de la raie  $D_2$  (ou parfois des deux simultanément) soient très différentes. Alors, si  $i_1^D > i_2^D$ , les atomes sont accumulés dans le niveau  $\phi$ . La vapeur acquiert de la polarisation hyperfine longitudinale  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  mais pas de polarisation électronique longitudinale  $\langle S^0 \rangle$ . La valeur  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$

est une fonction croissante de  $\left| \frac{i_2^D - i_1^D}{i_2^D + i_1^D} \right| = |\rho_p|$ . Le pompage par  $D_1$  et

celui par  $D_2$  s'ajoutent si  $i_2^D - i_1^D$  a le même signe pour ces deux raies. Nous décrivons, dans le paragraphe relatif aux caractéristiques de  $F^d$ , comment on obtient en pratique  $i_1 \neq i_2$ .

.../...



( $\beta$ ) Si  $F^D$  est polarisé en  $\sigma^+$ , les atomes sont accumulés dans le niveau ( $F = \phi$ ), ( $m_F = \phi$ ). La vapeur possède à la fois de la polarisation électronique  $\langle S^0 \rangle$  et de la polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ . Aucune condition n'est à imposer quant au rapport  $i_1/i_2$ . Si on veut étudier la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en absence de  $\langle S^0 \rangle$ , il suffit, au moment où l'on coupe  $F^D$ , d'appliquer une impulsion de radiofréquence (champ linéaire) à la fréquence Zeeman de l'état fondamental : on annule ainsi  $\langle S^0 \rangle$  sans affecter  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ .

### 3) Caractéristiques de $F^d$ . Détection de $\langle Q \rangle$

M.A. BOUCHIAT (<sup>15</sup>) a montré que la lumière absorbée,  $L_A$ , permet de détecter  $\langle Q \rangle$  lorsque  $F^d$  satisfait aux conditions ci-après que nous rappelons pour les cas expérimentaux que nous avons étudiés.

Les notations sont les suivantes :

- $\Delta$  désigne la largeur de la raie excitatrice
- $\Delta W$  et  $\Delta W'$  représentent les structures hyperfines de l'état fondamental et de l'état excité de l'alcalin (fig. 15)
- $i_1$  et  $i_2$  sont les intensités excitatrices des deux composantes hyperfines des raies D dues à la structure  $\Delta W$  (fig. 15)
- $T_p$  est le temps qui sépare l'absorption de deux photons par un même atome.

#### a) Détection de $\langle S^0 \rangle$

Elle se fait au moyen d'un faisceau longitudinal polarisé circulairement et possédant de plus les propriétés suivantes :

- $i_1 = i_2$  (ceci est très important, sinon on détecte une combinaison linéaire de  $\langle S^0 \rangle$ ,  $\langle I^0 \rangle$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ )
- les intensités de  $D_1$  et de  $D_2$  sont différentes.

On peut vérifier si la condition  $i_1 = i_2$  est réalisée d'après l'aspect des transitoires de radiofréquence.

En  $\sigma^+$ , on a, si l'absorption par la vapeur est faible :

$$(V.1) \quad L_A = \frac{2}{3T_p} \left\langle \frac{1}{2} - S^0 \right\rangle \quad \text{pour la raie } D_1$$

$$L_A = \frac{2}{3T_p} \left\langle \frac{1}{2} + S^0 \right\rangle \quad \text{pour la raie } D_2$$

b) Détection de  $\langle S^0 \rangle_\phi$

Un faisceau ayant les caractéristiques précédentes, nécessaires pour détecter  $\langle S^0 \rangle$ , détecte aussi  $\langle S^0 \rangle_\phi$  si  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est nulle.

c) Détection de  $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$

α) Expression de  $L_A$

$F^d$  doit posséder les caractéristiques suivantes :

- $i_1^d \neq i_2^d$
- faisceau en lumière naturelle ou polarisée linéairement.

Nous supposons que l'absorption par la vapeur est faible.

Dans ces conditions, on montre que, si chacune des deux composantes hyperfines n'a pas de structure due à  $\Delta W$  (c'est-à-dire, pour tous les alcalins autres que Cs), on a :

$$(V.2) \quad L_A = L_0 + k \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$$

$L_0$  est la lumière absorbée par la vapeur à l'équilibre de Boltzmann;

k et, par suite, la sensibilité de la détection croît avec  $\rho_d = \left| \frac{i_1^d - i_2^d}{i_1^d + i_2^d} \right|$ .

Pour le césium, la raie  $D_1$  a quatre composantes hyperfines  $i_1'^d$ ,  $i_1''d$ ,  $i_2'^d$  et  $i_2''d$  (fig. 15). Si l'on suppose  $F^d$  composé de lumière  $D_1$ , naturelle, dirigée suivant Ox, on obtient (<sup>46</sup>) l'expression suivante de  $L_A$  :

.../...

V.3)

$$\begin{aligned}
 L_A = & k (i_1^{\prime d} + i_1^{\prime\prime d} + i_2^{\prime d} + i_2^{\prime\prime d}) \\
 & + k (i_2^{\prime d} + i_2^{\prime\prime d} - i_1^{\prime d} - i_1^{\prime\prime d}) \left( \frac{2}{\phi} \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle + \frac{1}{4} \right) \\
 & + 8k (i_2^{\prime\prime d} - i_2^{\prime d}) \left\langle \frac{1}{4\phi^2} (F_x^2 - \vec{F}^2) + \frac{1}{4} \right\rangle_{\phi} \\
 & + 8k (i_1^{\prime\prime d} - i_1^{\prime d}) \left\langle \frac{1}{4\phi^2} (F_x^2 - \vec{F}^2) + \frac{1}{4} \right\rangle_{\phi}
 \end{aligned}$$

Si  $F^d$  est polarisé en  $\pi$  (ou  $\sigma$ ),  $L_A$  est donnée par une expression identique à (V.3) en remplaçant seulement  $\vec{F}^2 - F_x^2$  par  $2F_z^2$  (ou par  $2F_y^2$ ). Le premier terme de (V.3) est indépendant de l'état du système atomique, le second permet de détecter  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , et les troisième et quatrième l'alignement dans les deux niveaux hyperfins.

On peut montrer que, sous l'action d'une impulsion de radiofréquence (à la fréquence Zeeman du fondamental), l'alignement longitudinal et transversal de la vapeur est détruit en un temps de l'ordre de  $T_2$ . L'observation de  $L_A$ , après cette destruction, permet l'étude de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ . Le signal obtenu sur Cs est montré sur la figure 16.

### $\beta$ ) Obtention de $i_1 \neq i_2$

On trouve qu'en général, dans les lampes à décharge, les raies  $D_1$  et  $D_2$  sont renversées;  $i_1$  est légèrement supérieur à  $i_2$  et  $\rho_d$  est parfois suffisant pour permettre la détection de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ . Cependant il vaut mieux, en général, utiliser d'autres procédés qui augmentent la sensibilité de la détection. D'autre part, avec ces lampes,  $\rho_p$  est trop petit pour que le pompage hyperfin par une lampe à décharge conduise à un  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  important.

Nous examinons les solutions adoptées quant à la réalisation  $i_1 \neq i_2$  sur  $F^d$  pour Cs et K, sur  $F^d$  et parfois  $F^p$  pour Rb.

.../...

- Césium :

$F^d$  comporte une lampe de résonance  $C_2$  (cf § V-A-2) excitée latéralement par une lampe à décharge. Vers  $30^\circ C$ , la réabsorption dans  $C_2$  est suffisante pour que, sur la lumière réémise,  $i_1^d > i_2^d$ . Cependant, on améliore considérablement  $\rho_d$  par la méthode suivante :  $C_2$  est placée dans un champ magnétique et est excitée par la raie de résonance du césium polarisée circulairement et se propageant parallèlement au champ magnétique. Les atomes de  $C_2$  acquièrent ainsi de la polarisation électronique  $\langle S^0 \rangle$  et de la polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ ; la réabsorption des composantes hyperfines devient plus sélective, et  $\rho_d$  augmente. D'autre part, les détections par les lumières de fluorescence ayant les polarisations  $\pi$  et  $\sigma$ ,  $\mathcal{L}^\pi$  et  $\mathcal{L}^\sigma$  ne sont pas équivalentes : il y a des différences entre  $\mathcal{L}^\pi$  et  $\mathcal{L}^\sigma$  en ce qui concerne le profil spectral, le paramètre  $\rho_d$  et les intensités  $i_2^{''d}$ ,  $i_2^{'d}$  (ou  $i_1^{''d}$ ,  $i_1^{'d}$ ) des composantes hyperfines dues à la structure  $\Delta W$  de l'état excité. En outre,  $\mathcal{L}^\pi$  détecte  $\langle F_z^2 \rangle$  tandis que  $\mathcal{L}^\sigma$  détecte  $\langle F_y^2 \rangle$ . La figure 16 montre l'observation d'une séquence de relaxation dans le noir par  $\mathcal{L}^\sigma$  (vitesse de balayage, 10 ms/cm).

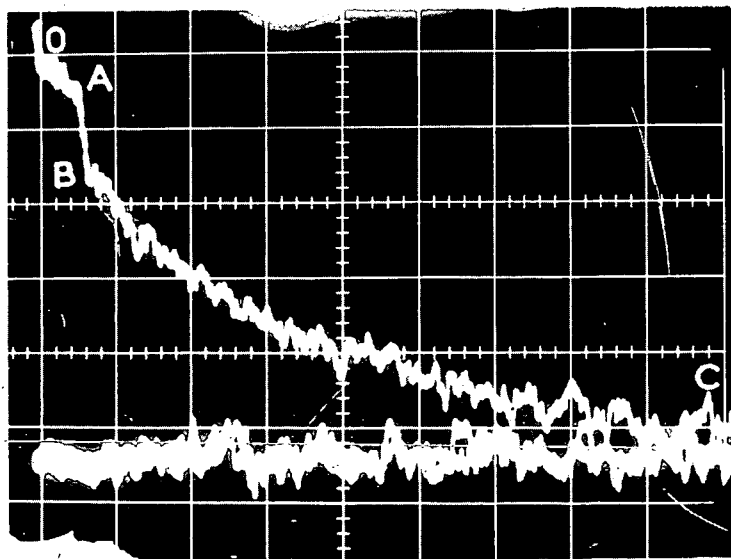


FIGURE 16

.../...

Entre O et A, nous observons la relaxation lente de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence de  $\langle S^0 \rangle$ . En A, la vapeur possède encore une polarisation électronique  $\langle S^0 \rangle$  et une polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  importantes; on applique alors une impulsion de radiofréquence qui détruit  $\langle S^0 \rangle$ , mais produit de l'alignement  $\langle F_y^2 \rangle$ . Entre A et B (séparés par un temps de l'ordre de  $T_2$ ), l'alignement disparaît. Nous avons, dans ce cas, intérêt à ce que  $T_2$  soit très court. Expérimentalement, nous le raccourcissons en plaçant, près de la cellule étudiée, une petite masse de fer qui crée des inhomogénéités de champ magnétique (ce qui réduit  $T_2$  par élargissement inhomogène). Il ne faut pas, cependant, que cette masse soit trop importante; si le champ est trop inhomogène en direction, l'axe de quantification est mal défini, la polarisation de la lumière n'est plus  $\sigma^+$  et le pompage optique devient inefficace. Entre B et C, on observe la relaxation qui nous intéresse, celle de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en absence de  $\langle S^0 \rangle$ . La détection par  $\mathcal{L}^\sigma$  se trouve être plus intéressante que celle par  $\mathcal{L}^\pi$  (avec  $\mathcal{L}^\sigma$ , l'amplitude de la courbe BC représente 5% de l'intensité totale pour une cellule à 25°C).

Rappelons qu'une autre méthode a été mise en oeuvre (50) : on peut utiliser une des composantes Zeeman de la raie 8521, 4 Å de l'argon qui coïncide, vers 5000 gauss, avec la composante hyperfine  $i_2$  de  $D_2$  pour le césium. Cependant, le montage est plus difficile à réaliser que le précédent.

- Rubidium :

Nous avons utilisé la méthode, souvent décrite, qui met à profit les coïncidences accidentelles entre les composantes hyperfines de  $^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$  (fig. 17, réf. (51)). On utilise un filtre d'un isotope pour éliminer une composante hyperfine émise par l'autre. Ces "filtres hyperfins" ont 3 cm d'épaisseur. Ils contiennent un gaz étranger à une pression convenable. Cela (par déplacement des raies  $D_1$  et  $D_2$ ) améliore les coïncidences précédentes. Le filtre à  $^{87}\text{Rb}$  contient de l'hélium sous une pression de 99 Torr, celui à  $^{85}\text{Rb}$ , de l'argon sous une pression de 77 Torr. La détection de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  est très facile

pour Rb; c'est une des raisons pour lesquelles nous avons choisi cet élément pour vérifier nos conclusions théoriques relatives à la relaxation d'échange.

La raie émise par la lampe de résonance placée sur  $F^d$  est déjà suffisamment renversée pour que la détection de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  soit convenable; on l'améliore cependant de façon appréciable en plaçant, sur  $F^d$ , un "filtre hyperfin" entre la lampe de résonance et la cellule étudiée.

- Potassium :

La très faible structure hyperfine de cet alcalin rend la détection de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  difficile. Nous profitons du fait (52) que les deux composantes hyperfines  $i_1$  et  $i_2$  de  $^{41}\text{K}$  entourent la composante hyperfine  $i_1$  de  $^{39}\text{K}$  (fig. 18). Le barycentre de  $i_1$  et  $i_2$  de  $^{41}\text{K}$  étant plus proche de  $i_1$  pour la raie  $D_2$  que pour la raie  $D_1$ , nous détectons  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  dans une cellule à  $^{39}\text{K}$  par la raie  $D_2$  émise par une lampe de résonance à  $^{41}\text{K}$  (à  $60^\circ\text{C}$ ), excitée à angle droit de  $F^d$ , par une lampe à décharge à K naturel. Nous obtenons ainsi un signal qui représente, dans les meilleurs cas, 2% de l'intensité totale.

$\gamma$ ) Conclusion

Seul le Rubidium a été étudié par la méthode de Franzen et par la méthode du faisceau détecteur : nous avons vérifié que les deux méthodes donnent les mêmes résultats. Pour le césium et le potassium, nous avons été obligé d'utiliser deux faisceaux  $F^p$  et  $F^d$  distincts;  $F^p$  crée de la polarisation hyperfine par la méthode  $\beta$  (§ V-B-2-c); nous détectons par  $F^d$ , comme il est indiqué plus haut.

C) MESURE DES TEMPS DE RELAXATION DUS A L'ECHANGE

Nous avons vu, au chapitre III, et rappelé, dans la conclusion de la partie théorique, que la théorie de la relaxation par collisions d'échange de spin entre atomes A et B montre que, dans certaines conditions bien préci-

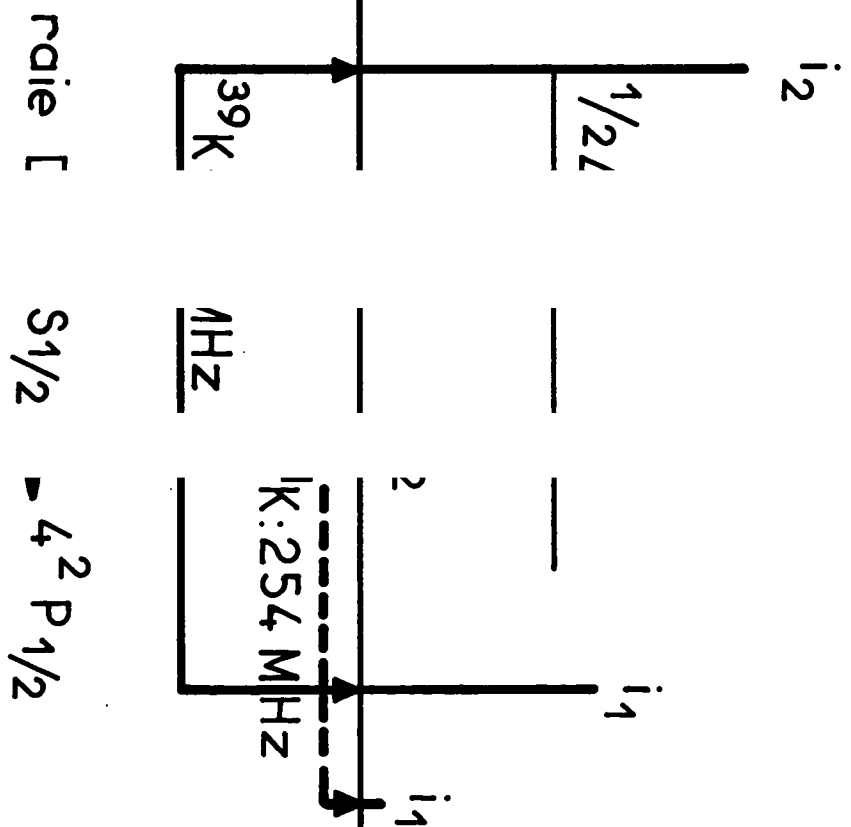
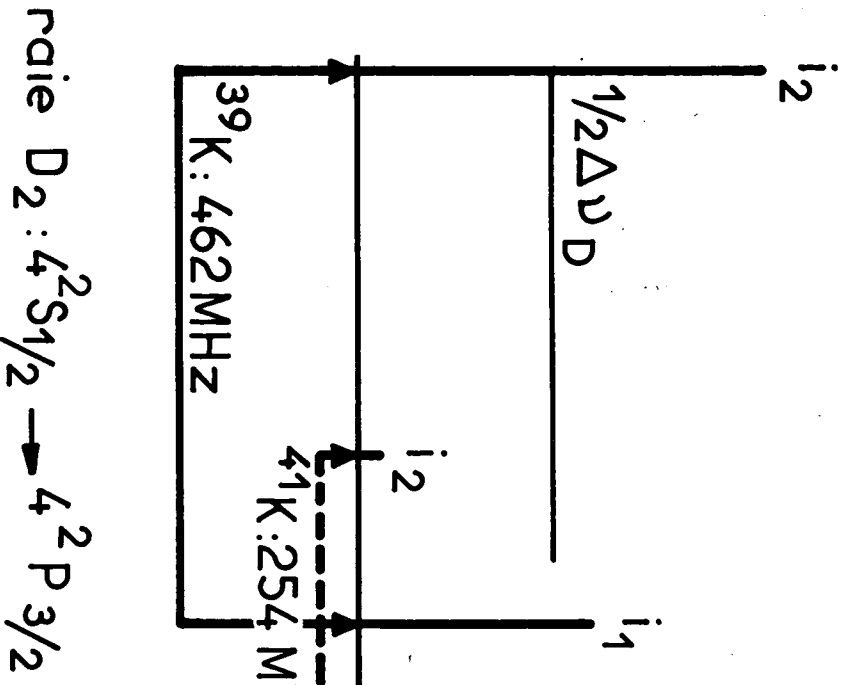


Fig. 18

Structure hyperfine de la raie de rance le K

raie D<sub>2</sub> :  $4^2 S_{1/2} \rightarrow 4^2 P_{3/2}$

raie D<sub>1</sub> :  $S_{1/2} \rightarrow 4^2 P_{1/2}$

ses, certaines observables  $Q_i^A$ , relatives à l'atome A, relaxent exponentiellement avec la constante de temps  $\tau_i$ . (A et B sont de même espèce ou d'espèces différentes). Nous avons obtenu :

$$(V.4) \quad \tau_i = \alpha_i T_e$$

avec :

$$(V.5) \quad \frac{1}{T_e} = \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} N_B = \pi\sigma_{AB}^2 \bar{v} N_B$$

$\pi\sigma_{AB}^2$  étant la section efficace d'échange entre A et B, que nous supposons indépendante de T (étant donnée la faible gamme de températures explorée),  $N_B$  le nombre d'atomes B par unité de volume :  $\frac{1}{T_e}$ , et par conséquent,  $\frac{1}{\tau_i}$  est proportionnel à  $N_B \sqrt{T}$  (ou  $p_B/\sqrt{T}$ ).  $\alpha_i$  est une fonction du spin nucléaire  $I_A$ ; la nature de cette fonction dépend de l'observable  $Q_i^A$ .

Lorsque les collisions ont lieu entre atomes identiques A,  $\tau_i$  est proportionnel à :

$$(V.6) \quad T_e = 4\pi\sigma_{AA}^2 \sqrt{RT/\pi M_A} N_A$$

Pour comparer les valeurs théoriques et expérimentales de  $\alpha_i$  et pour obtenir la section efficace  $\pi\sigma_{AB}^2$ , nous devons mesurer  $\tau_i$  et  $N_B$  à la température T de la cellule.

### 1) Mesure de $N_B$

Nous ne mesurons pas directement la pression  $p_B$  de l'alcalin B dans la cellule  $C_1$ ; nous repérons seulement la température T. Il nous faut donc déterminer la relation entre  $p_B$  et T.

Nous disposons d'une deuxième cellule, de même dimension que  $C_1$ , dans laquelle règne la tension de vapeur saturante de B. La comparaison des absorptions optiques, dans ces deux cellules, permet de déterminer, dans une expérience séparée que nous décrivons en (b), le rapport  $x_B$  des pressions



à la même température :

$$x_B = \frac{\text{pression de l'alcalin B dans } C_1}{\text{pression de vapeur saturante de B}} = \frac{p_B}{p_B^{\text{sat}}} = \frac{N_B}{N_B^{\text{sat}}}$$

$p_B^{\text{sat}}$  a été mesurée par d'autres auteurs; nous indiquons les références que nous avons choisies et les problèmes posés par ce choix en (a). Nous avons donc  $p_B = x_B \cdot p_B^{\text{sat}}$ ; il est essentiel que  $x_B$  soit indépendant de T pour que la tension de vapeur dans  $C_1$  soit toujours la même, à la même température T, à la suite des cycles de température divers auxquels  $C_1$  est éventuellement soumise. Pour cela, il est nécessaire que la cellule ait subi un traitement thermique que nous décrirons dans un chapitre ultérieur (VI-A-1).

a) Tension de vapeur saturante

Les diverses références donnant  $p^{\text{sat}} = f(T)$  ne sont pas toujours en accord, en particulier pour le rubidium (il y a parfois un facteur 3 d'écart) et pour le potassium. Le choix de la formule de tension de vapeur que nous adoptons est critique pour certains de nos résultats (détermination des valeurs absolues de sections efficaces), mais il ne l'est pas pour d'autres (vérification de la théorie de l'échange).

Nous avons, en général, choisi les formules données par LANGMUIR et ses élèves. Certaines valeurs de sections efficaces sont aussi calculées avec les formules très récentes de BUCK et PAULY (<sup>31</sup>), pour Rb et K, qui sont très voisines des précédentes et peut-être même plus précises.

Une des raisons de ce choix est la suivante : toutes ces mesures ont été réalisées à des températures tout à fait comparables à celles auxquelles nous travaillons. Au contraire, les mesures qui sont en désaccord avec celles-ci ont été, en général, faites à haute température et l'extrapolation, dans la gamme de températures que nous explorons, peut être fortement entachée d'erreur.

.../...

Nous verrons de plus, au dernier chapitre, que nos mesures directes de rapport de sections efficaces d'échange excluent les références qui sont fortement en désaccord avec celles-ci.

Nous donnons, maintenant, les formules et en discutons la précision; p est exprimé en Torr et T en °K. Diverses mesures sont rassemblées sur la figure 19.

- Césium : la formule de TAYLOR et LANGMUIR (<sup>53</sup>) est incontestablement très précise (1%).

$$(V.7) \quad \log p_{Cs}^{sat} = 10,5460 - 1,00 \log T - \frac{4150}{T} \quad \text{si } T < 302^\circ K$$
$$\log p_{Cs}^{sat} = 11,0531 - 1,35 \log T - \frac{4041}{T} \quad \text{si } T > 302^\circ K$$

Elle a été confirmée, depuis, par ROZWADOWSKI et LIPWORTH (<sup>54</sup>) qui ont mesuré l'absorption optique de la raie 8943 Å de Cs par la vapeur saturante de Cs. Leur résultat est cependant moins précis (5%).

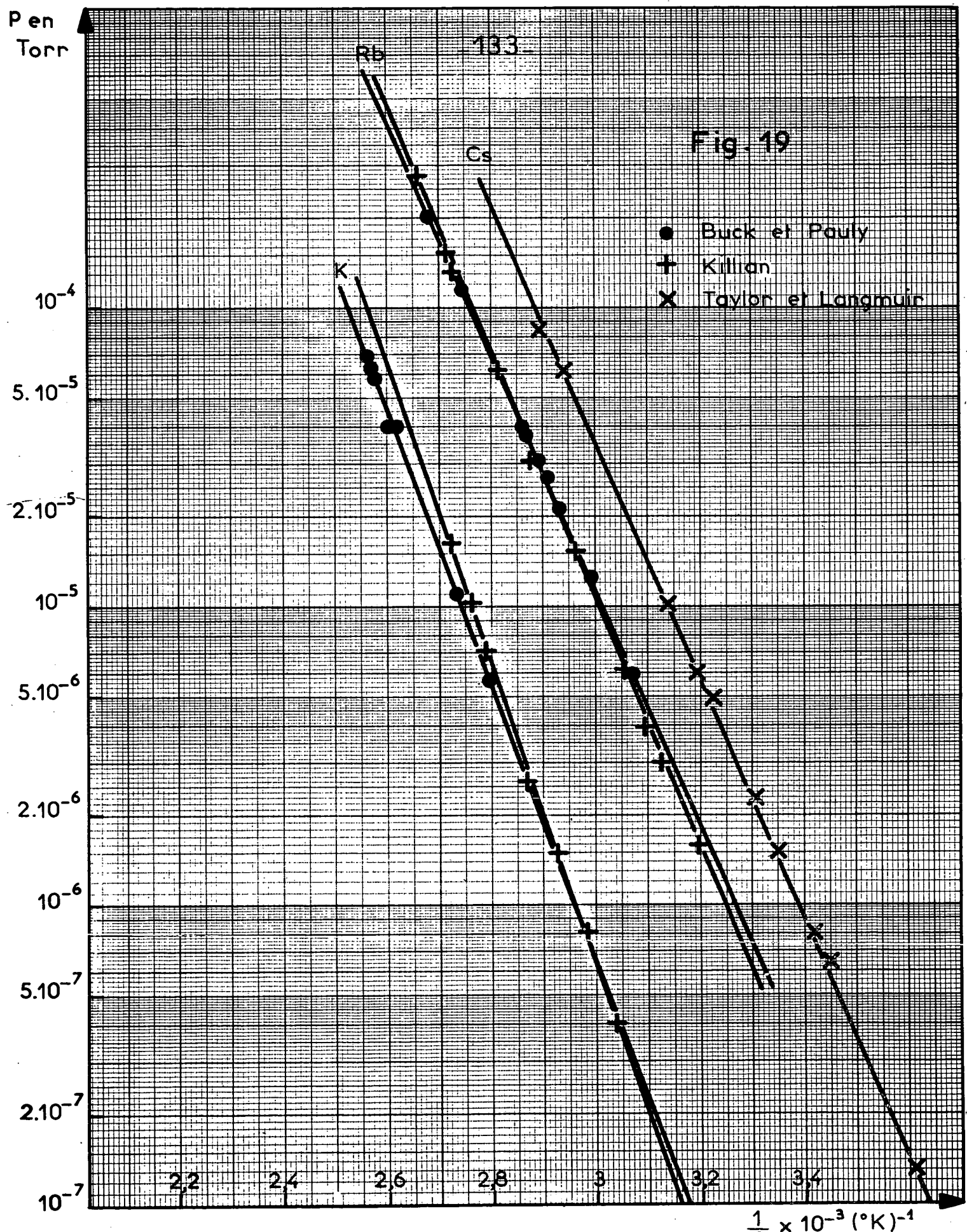
- Rubidium et Potassium : des mesures ont été faites, d'une part par KILLIAN (<sup>55</sup>) (fig. 19) :

$$(V.8) \quad \log p_{Rb}^{sat} = 7,42 - \frac{4132}{T}$$
$$(V.9) \quad \log p_K^{sat} = 8,70 - \frac{4964}{T}$$

et, d'autre part par BUCK et PAULY (<sup>31</sup>) (fig. 19) :

$$(V.10) \quad \log p_{Rb}^{sat} = 7,00 - \frac{3992}{T}$$
$$(V.11) \quad \log p_K^{sat} = 7,56 - \frac{4587}{T}$$

KILLIAN n'a pas indiqué la précision de ses mesures; mais son travail est l'extension, à K et Rb, d'un travail sur Cs fait par LANGMUIR et KINGDON (<sup>56</sup>) en 1923; la technique a été améliorée en 1937 par TAYLOR et LANGMUIR pour Cs



(d'où les formules (V.7) ); il n'en a pas été de même pour K et Rb et les formules (V.8) et (V.9) sont certainement beaucoup moins précises que (V.7).

BUCK et PAULY ont obtenu  $p_{Rb}^{sat}$  et  $p_K^{sat}$  à partir de mesures de sections efficaces cinétiques (cf chapitre VIII). Ces auteurs indiquent que la température correspondant à une pression donnée est connue à  $\pm 0,6^\circ K$  si  $T \approx 300^\circ K$ ; l'incertitude sur la pression, pour une température donnée, est donc de 6 à 8% suivant la température exacte de la vapeur. Nous admettrons 8%.

Remarquons ici qu'une imprécision assez faible,  $\Delta T$  sur  $T$ , entraîne une imprécision considérable sur  $p^{sat}$ . Nous repérons  $T$  par l'intermédiaire de 2 thermocouples placés contre la cellule et contre son queusot, la cellule étant placée, pour être maintenue à température donnée, dans un courant d'air chaud ou froid. Lorsque la cellule est chauffée au plus à  $40^\circ C$ , l'écart entre les indications des deux thermocouples ne dépasse pas  $0,1^\circ C$ ; lorsque la cellule est portée à des températures plus élevées, ou lorsqu'elle est refroidie, cet écart peut atteindre  $0,4^\circ C$ , le point froid étant toujours celui où est le dépôt métallique. C'est à partir de la température  $T$  du point froid que nous calculons la tension de vapeur. L'incertitude sur le repérage de  $T$  est assez faible. Mais, par suite des erreurs d'étalonnage des thermocouples, la température lue peut différer de la température absolue  $T$ . Nous admettons  $\Delta T \approx \pm 0,8^\circ C$ . Cela constitue sur  $T$  une erreur systématique faible, mais entraîne, sur  $p^{sat}$ , une incertitude relative importante, de l'ordre de 10%, très gênante dans les mesures des valeurs absolues de sections efficaces. Heureusement, cette erreur systématique disparaît lorsqu'on compare les mesures faites pour les mêmes indications des thermocouples; il ne reste plus que l'imprécision sur le repérage de  $T$  qui entraîne une dispersion des points expérimentaux.

b) Mesure de  $x_B$

Nous décrivons, d'abord, succinctement, le montage (§ $\alpha$ ); les problèmes expérimentaux qui se sont posés, lors de sa réalisation, seront exposés dans le chapitre VI-C. Nous rappelons, en ( $\beta$ ), quelques propriétés de la lumière absorbée que nous utiliserons (§ $\gamma$ ) pour exploiter les mesures.

$\alpha$ ) Montage pour les mesures d'absorption optique

Il est représenté sur la figure 20. La source S est une lampe remplie de B; la lumière émise passe à travers le filtre interférentiel  $\Phi$  de manière à ne laisser passer que  $D_1$  (ou  $D_2$ ). Le faisceau lumineux est ensuite partagé en deux par une lame semi-transparente K. Sur le faisceau 1, on place la cellule  $C_1$  dont on veut mesurer l'absorption; sur le faisceau 2, qui nous sert de faisceau de référence et permet d'éliminer diverses dérives (cf § VI-C) on place une cellule vide  $C_v$ . Les cellules sont maintenues à une température connue T (la même), que l'on peut faire varier facilement. On mesure les courants  $i_1$  et  $i_2$  débités par les photomultiplicateurs;  $i_1$  et  $i_2$  sont proportionnels aux flux lumineux après traversée de  $C_1$  et  $C_v$ .

$\beta$ ) Quantité de lumière absorbée

La raie émise par la lampe est très large devant la raie d'absorption de la cellule; par conséquent, la fraction de lumière absorbée,  $L_A$ , est proportionnelle à  $\int_0^{\infty} (1 - e^{-k_\nu \ell}) d\nu$ , où  $k_\nu$  est le coefficient d'absorption de la vapeur à la fréquence  $\nu$  et  $\ell$  l'épaisseur de vapeur traversée.  $k_\nu$  est proportionnel à  $N_B$ ; il dépend aussi de la température T par l'intermédiaire de  $\Delta\nu_D$ , largeur Doppler de la raie d'absorption.

Si  $k_\nu \ell \ll 1$ ,  $L_A$  est proportionnel à  $\int_0^{\infty} k_\nu \ell d\nu$ , donc à  $N_B$ ; l'intégrale  $\int_0^{\infty} k_\nu d\nu$  est indépendante de la forme de la raie d'absorption, c'est-à-dire de  $\Delta\nu_D$ .

.../...

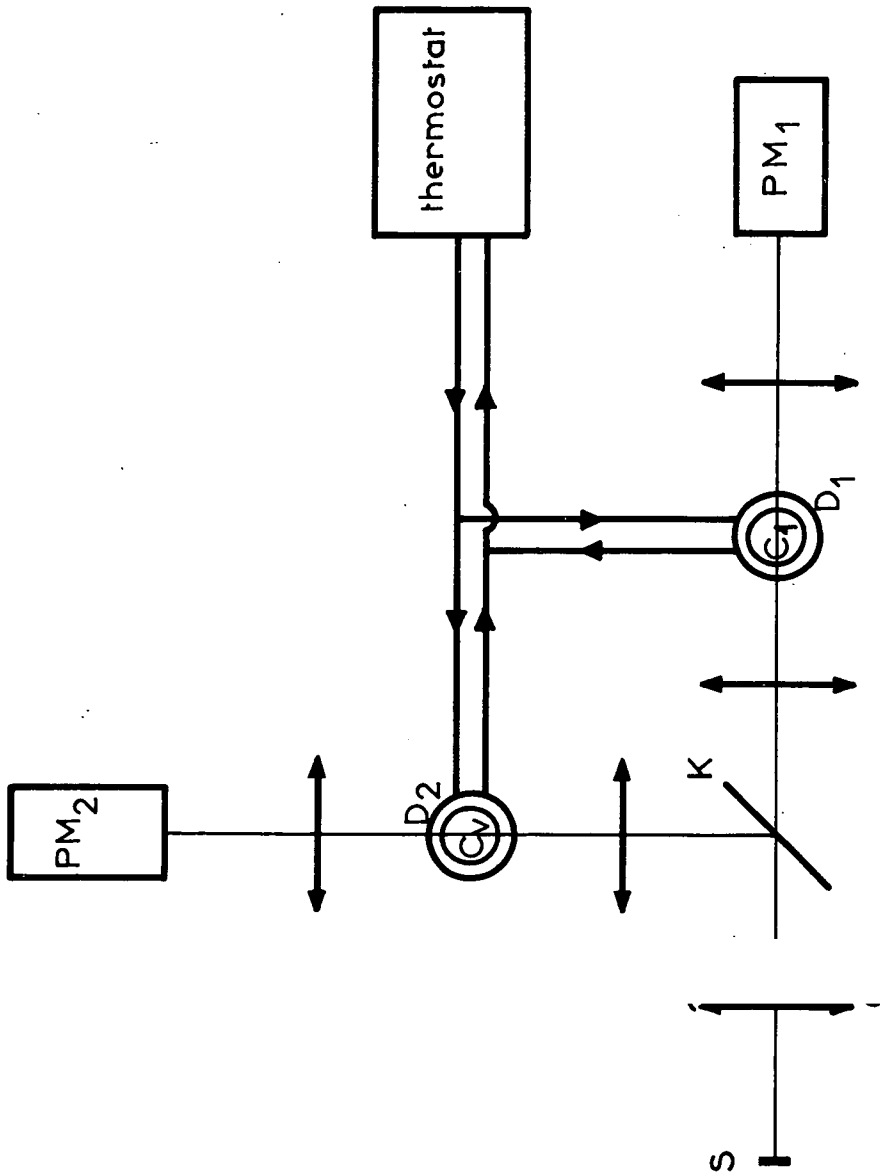


Fig. 20

Si  $k_{\nu} l \gg 1$ ,  $L_A$  dépend à la fois de  $\Delta v_D$  et de  $N_B$ . On peut cependant montrer que la variation de  $L_A$  avec  $\Delta v_D$  est très lente dans les gammes de températures que nous explorons. Dans les expériences que nous avons faites, lorsque deux cellules absorbaient la même quantité  $L_A$  de lumière, leurs températures n'étaient jamais très différentes. Nous pouvons alors dire que : si deux cellules absorbent la même quantité de lumière, elles contiennent le même nombre d'atomes (les cellules ont les mêmes dimensions).  $L_A$  n'est proportionnelle à  $N_B$  que pour les absorptions faibles.

γ) Mesures

Dans tout ce qui suit, nous supposons que  $x_B$  est indépendant de  $T$ , c'est-à-dire que le rapport de la tension de vapeur à la tension de vapeur saturante à la même température est constant. Cela est vrai, et n'est vrai que pour les cellules dont les enduits ont été convenablement "formés" par le traitement décrit en (VI-A-1).

(1) Obtention de  $L_A$

Nous prenons la courbe  $\frac{i_1}{i_2}(T)$  et en déduisons  $L_A(T)$  par :

$$(V.12) \quad L_A(T) = \frac{\frac{i_1}{i_2}(T_m) - \frac{i_1}{i_2}(T)}{\frac{i_1}{i_2}(T_m)}$$

$T_m$  étant une température telle que  $N_B$  soit si faible que  $L_A$  soit nulle. En pratique, nous ne descendons pas toujours jusqu'à  $T_m$ ; nous obtenons alors

$\frac{i_1}{i_2}(T_m)$  par la méthode suivante : pour les absorptions faibles,

$\frac{i_1}{i_2}(T_m) - \frac{i_1}{i_2}(T)$  est proportionnel à  $N_B$ ; or,  $N_B = x_B N_B^{sat}$ ,  $N_B^{sat}$  étant le nombre d'atomes par unité de volume dans une vapeur saturante de B à la tem-

.../...

température  $T$ .  $\frac{i_1}{i_2} (T_m) - \frac{i_1}{i_2} (T)$  est donc proportionnel à  $N_B^{\text{sat}} (T)$  que nous obtenons par les formules données plus haut. La courbe  $\frac{i_1}{i_2} (T)$  en fonction de  $N_B^{\text{sat}} (T)$  est une droite dont l'ordonnée à l'origine donne  $\frac{i_1}{i_2} (T_m)$  avec une très bonne précision.

Il est alors facile de calculer  $L_A (T)$  par la formule (V.12).

Au lieu de porter  $L_A$  en fonction de  $T$ , nous avons préféré la porter en fonction de  $N_B^{\text{sat}}$ , qui est une échelle d'abscisses plus pratique dans notre cas.

Remarquons qu'il nous faut une excellente précision sur le rapport  $\frac{i_1}{i_2}$  si nous voulons que  $L_A$  soit bien connue. Une erreur de 1% sur  $\frac{i_1}{i_2}$  entraîne une erreur de 5% sur  $L_A$  si  $L_A = 0,2$ , et de 20% si  $L_A = 0,05$ . Il faut aussi, bien entendu, que  $i_1$  et  $i_2$  soient réellement proportionnels aux flux lumineux après traversée de  $C_1$  et  $C_v$ , c'est-à-dire qu'il faut soigneusement éviter toute lumière parasite qui arriverait directement sur les P.M. sans passer à travers les cellules.

## (2) Valeur de $x_B$

La figure 21 (courbe I) représente  $L_A (N_B^{\text{sat}})$  pour la cellule  $C_1$ , c'est-à-dire l'absorption, à la température  $T$ , en fonction de la tension de vapeur saturante à la même température. Mais, nous désirons connaître le nombre réel  $N_B$  d'atomes dans  $C_1$  et  $N_B = x_B N_B^{\text{sat}}$ ; nous décrivons maintenant la mesure de  $x_B$ .

Pour une deuxième cellule  $C_1'$ , qui contient B sous la tension de vapeur saturante, nous traçons  $L_A' (N_B^{\text{sat}})$  (fig. 21, courbe II); elle représente l'absorption de  $C_1'$  en fonction du nombre d'atomes  $N_B^{\text{sat}}$  dans  $C_1'$  elle-même.



$L_A =$   
fraction de  
lumière absorbée

Absorption de la raie  $D_1$  de Cs par

$\left\{ \begin{array}{l} C_1 : \text{cellule contaminée (II)} \\ C_1 : \text{cellule non contaminée (I)} \end{array} \right.$

Rapport des nombres d'atomes,  $x_{Cs} = 0,88$

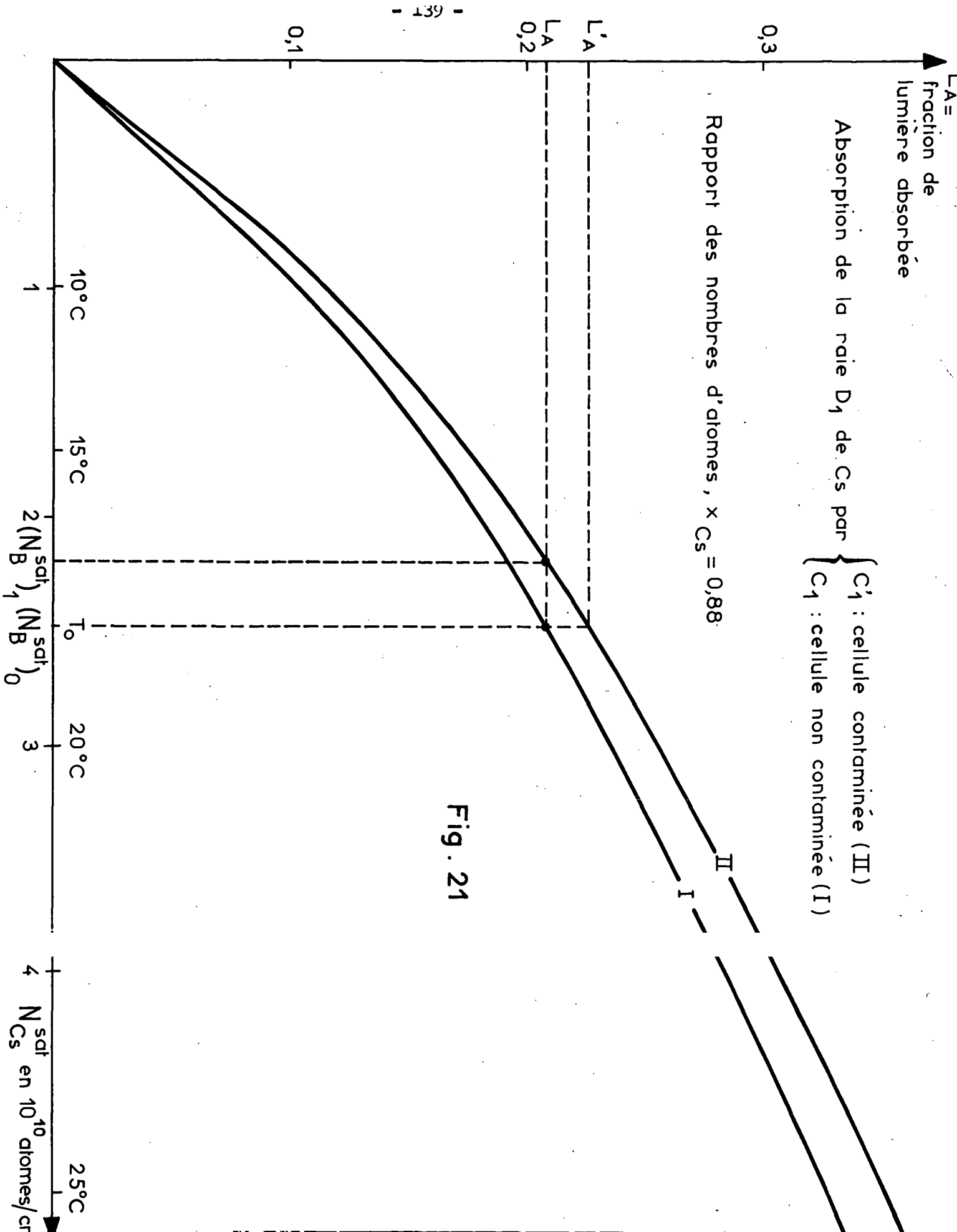


Fig. 21

Ainsi tracées, avec l'échelle d'abscisses particulière  $N_B^{sat}$ , les courbes I et II, relatives à  $C_1$  et  $C_1'$ , possèdent la propriété suivante : si  $x_B$  est indépendant de T (ce qui est le cas), elles se correspondent par une affinité de rapport  $x_B$ , parallèlement à l'axe des abscisses. Pour montrer cette

propriété, plaçons-nous à une température  $T_0$ , soit, sur la courbe de la figure 21, à l'abscisse  $(N_B^{sat})_0$  :  $C_1'$  contient  $(N_B^{sat})_0$  et absorbe  $L'_A$ ;  $C_1$  absorbe  $L_A$  et contient le même nombre d'atomes que  $C_1'$  lorsque cette dernière absorbe  $L_A$ , c'est-à-dire (voir fig. 21),  $(N_B^{sat})_1$  :  $(N_B^{sat})_1$  est égal à  $N_B(T_0)$ . On a

donc  $x_B = \frac{(N_B^{sat})_1}{(N_B^{sat})_0}$  ; si les 2 courbes ne sont pas affines, c'est que  $x_B$  varie

avec la température. On voit donc que le choix de l'échelle d'abscisses précédente permet, pour déterminer  $x_B$ , d'utiliser la totalité de la courbe d'absorption, y compris les régions de non linéarité, et pas seulement le rapport des pentes à l'origine. La précision en est fortement accrue. Une importante cause d'erreur, sur la détermination de  $x_B$ , provient de la différence des diamètres des cellules. Si  $C_1$  et  $C_v$  ont les diamètres  $\Delta_1$  et  $\Delta_v = \Delta_1 + d\Delta_v$ , les épaisseurs du liquide, utilisé pour réguler la température T des cellules  $C_1$  et  $C_v$  et dans lequel elles baignent,  $\delta_1$  et  $\delta_2$  ne sont pas les mêmes et le faisceau 2, de référence, n'est plus identique au faisceau 1 : si  $C_1$  était vide, comme  $C_v$ ,  $\frac{i_1}{i_2}$  dépendrait un peu de la température, à cause des variations de l'indice du liquide de régulation de T; cet effet peut atteindre 1% dans les plus mauvaises conditions ( $d\Delta_v$  grand). Il en résulte que la variation de  $\frac{i_1}{i_2}$  ne représente plus rigoureusement l'absorption par les atomes de la cellule; nous n'avons pas fait de correction correspondant à cet effet.

D'autre part, la comparaison des absorptions par  $C_1$  et  $C_1'$  donne  $\frac{n_B}{n'_B}$ , où  $n_B$  et  $n'_B$  sont les nombres d'atomes qui absorbent effectivement la raie de B;

.../...

si le faisceau lumineux est diaphragmé de telle sorte que sa section soit petite devant une section de la cellule ( $\pi \frac{\Delta_1^2}{4}$ ) (nous sommes approximativement dans ce cas),  $n_B$  est proportionnel à  $N_B \Delta_1$  :  $n_B = k N_B \Delta_1$ ; de même  $n'_B = k N_B^{\text{sat}} \Delta'_1$ ; il est alors facile de déduire  $x_B = \frac{N_B}{N_B^{\text{sat}}}$  de  $\frac{n_B}{n'_B}$ .

En conclusion, nous pensons que  $x_B$  est connu avec une bien meilleure précision lorsque les cellules sont géométriquement identiques; cette précision peut alors atteindre 2%. Lorsque les diamètres  $\Delta_1$  et  $\Delta'_1$  diffèrent de 5%,  $x_B$  n'est connu qu'à 5% près si  $x_B < 2$ ; si  $x_B$  est nettement plus grand, la précision n'est plus que de 10%, car nous devons comparer des absorptions faibles.

## 2) Mesures de relaxation

Les mesures de "relaxation dans le noir", faites par la méthode de Franzen, ou par celle du faisceau détecteur, donnent une constante de temps  $\theta_i$  qui fait intervenir, entre autres, le temps de relaxation sur la paroi.

a. Dans une cellule  $C_1$  ne contenant qu'une sorte d'atomes A, on a (cf IV-B) :

$$(V.13) \quad \frac{1}{\theta_{i1}} = \frac{1}{\tau_{i1}} + \frac{1}{T_{ip}}$$

$\tau_{i1}$  est le temps de relaxation dû aux seules collisions d'échange A-A; il est proportionnel à  $N_A \sqrt{T}$  (ou  $p_A / \sqrt{T}$ ). C'est lui qui constitue l'objet de nos mesures.

$T_{ip}$  représente le temps de relaxation de  $Q_i^A$  par toutes les causes autres que les collisions d'échange (collisions contre la paroi, effet queusot).

M.A. BOUCHIAT a montré que, pour l'observable  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Rb}$ ,  $T_{Hp}$  varie très peu avec la température. Au contraire, il existe des effets de la température sur les constantes  $T_{ep}$  et  $T_{np}$  de la relaxation de  $\langle S^0 \rangle_{Rb}$ ; mais, puisque, dans

les cellules à enduits de paraffine deutérée,  $T_{ep}$  et  $T_{np} \gg \tau_{i1}$ , nous les négligerons. Nous ferons comme si  $T_{ip}$  était rigoureusement indépendant de T pour Rb. Nous admettons qu'il en est de même pour K et Cs.

Ayant  $\theta_{i1}$  pour plusieurs températures T de la cellule, nous traçons :

$$(V.14) \quad \frac{1}{\theta_{i1}} = F(N_A \sqrt{T}) = f(p_A/\sqrt{T})$$

et obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine est  $\frac{1}{T_{ip}}$  et dont la pente  $p_i$  est proportionnelle à  $\alpha_i T_e'$  (V.4). Dans une même cellule, le rapport des pentes  $p_i$  pour diverses observables  $Q_i^A$  est égal au rapport des  $\alpha_i$  donné par la théorie de la relaxation. De  $p_i$ , connaissant  $N_A$ , nous pouvons déduire  $\pi\sigma_{AA}^2$ .

Pour obtenir  $\tau_{i1}$  (ou la pente  $p_i$ ) avec une bonne précision, il faut que l'échange ne soit pas masqué par les autres causes de relaxation ( $T_{ip} \gg \tau_{i1}$ ).

b. Dans une cellule  $C_2$  contenant deux sortes d'atomes A et B, le temps de relaxation  $\theta_{i2}$  de  $Q_i^A$  est tel que (cf §IV-C) :

$$(V.15) \quad \frac{1}{\theta_{i2}} = \frac{1}{T_{ip}} + \frac{1}{\tau_{i2}} + \frac{1}{\tau'_{i1}}$$

-  $\tau'_{i1}$  tient compte de la relaxation de  $Q_i^A$  par les collisions A-A; connaissant le rapport  $n_1/n_2$  des nombres d'atomes A par  $\text{cm}^3$  à la même température dans les cellules  $C_1$  et  $C_2$  ainsi que  $\tau_{i2}$  dans  $C_1$ , nous calculons facilement  $\tau'_{i1} = \frac{n_1}{n_2} \tau_{i1}$ . Le choix de la formule donnant  $p_A^{\text{sat}} = f(T)$  n'a pas d'importance essentielle sur la valeur du rapport  $n_1/n_2$ .

-  $\tau_{i2}$  tient compte de la relaxation de  $Q_i^A$  par les collisions A-B; c'est le terme qui nous intéresse si nous voulons étudier l'échange A-B ou mesurer  $\pi\sigma_{AB}^2$ . Il est proportionnel à  $N_B \sqrt{T}$  ou  $p_B/\sqrt{T}$ .

.../...

-  $T_{ip}$  est le temps de relaxation des atomes A dû à toutes les causes autres que les collisions d'échange et sur lequel nous faisons les mêmes hypothèses que plus haut.

Nous obtenons  $\tau_{i2}$  par une méthode très analogue à celle décrite en a. Nous traçons la courbe (l'expérience donne une droite, comme on s'y attend):

$$(V.16) \quad \frac{1}{\theta_{i2}} - \frac{1}{\tau'_{i1}} = \frac{1}{T_{ip}} + \frac{1}{\tau_{i2}} = F(N_B \sqrt{T}) = f(p_B/\sqrt{T})$$

dont l'ordonnée à l'origine représente  $1/T_{ip}$  et dont la pente  $p_{i2}$  représente, pour  $Q_i^A$ , la constante de temps due aux collisions d'échange A-B. Le rapport des pentes  $p_{i2}$ , pour diverses observables  $Q_i^A$ , nous donnera le rapport des  $\alpha_i$  et, connaissant  $N_B$  dans  $C_2$ , nous pourrons calculer  $\pi\sigma_{AB}^2$  (le choix de la référence donnant la tension de vapeur saturante en fonction de la température n'est pas fondamental pour le premier résultat mais il l'est pour le second).

$\tau_{i2}$  est déterminé avec une bonne précision si les collisions A-B sont prédominantes dans la relaxation ( $T_{ip}$  et  $\tau'_{i1} \gg \tau_{i2}$ ).

.../...

## CHAPITRE VI

### MONTAGES EXPERIMENTAUX

Nous décrivons ici les deux montages expérimentaux qui nous ont servi, d'une part, à l'étude de la relaxation d'échange, et, de l'autre, à la mesure des tensions de vapeur dans nos cellules. Nous commençons par la description des éléments communs à ces deux montages : cellules, lampes et optique. Les caractéristiques requises pour les photomultiplicateurs n'étant pas les mêmes dans les deux cas, nous exposerons les solutions adoptées sur chaque dispositif expérimental.

#### A) CELLULES, LAMPES, OPTIQUE

##### 1) Cellules

Nous avons utilisé des cellules recouvertes d'enduits de paraffine deutérée analogues à celles utilisées par M.A. BOUCHIAT. La référence (15) donne une description détaillée de ces cellules et de la technique de remplissage. Elles ne contiennent pas de gaz tampon et comportent un getter au baryum permettant d'adsorber d'éventuelles traces de gaz. Un queusot latéral contient un dépôt métallique de l'alcalin -ou du mélange d'alcalin-étudié.

Les paraffines hydrogénées et deutérées donnent des temps de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  qui sont très voisins. Par contre, sur les enduits deutérés,  $\langle S^0 \rangle$  relaxe beaucoup plus lentement que sur les enduits hydrogénés. Comme nous l'avons expliqué, dans de nombreux cas nous obtenons  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  à partir de  $\langle S^0 \rangle^i$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  n'est grand que si  $\langle S^0 \rangle^i$  est grand. L'emploi d'enduits deutérés se révèle essentiel au succès de la réalisation d'une orientation hyperfine importante. Il est aussi très utile pour l'étude de la relaxation de

$\langle S_{Rb}^0 \rangle$  par collisions d'échange avec Cs; on a ainsi (cf § V-C-2-b)

$\tau_{i2} \ll T_{ip}$ .

Nous avons vu (cf § V-C-1-b) qu'il était essentiel que la tension de vapeur d'un alcalin B soit toujours la même, à la même température, pour que le rapport  $x_B = \frac{N_B}{N_B^{sat}}$  soit défini et mesurable avec précision. Il est nécessaire, pour cela, qu'après scellement, les cellules soient soumises à un traitement thermique convenable, que nous appelons "formation" de l'enduit.

L'étude du rubidium avait révélé <sup>(15)</sup> qu'immédiatement après scellement, une cellule, recouverte d'un enduit de paraffine deutérée non contaminé, ne présente aucune absorption optique ( $x_{Rb} = 0$ ) : au fur et à mesure qu'il pénètre dans la cellule par le capillaire, le rubidium disparaît dans l'enduit; on ne sait s'il s'agit d'une réaction chimique ou d'une diffusion vers le verre sous-jacent. A la température ordinaire, cette situation peut durer très longtemps. Le processus de remplissage est très accéléré à 40°C où il prend environ 4 jours pour une cellule de 6 cm de diamètre munie d'un capillaire de 1,5 mm de diamètre et de 15 mm de long. On achève la "formation" de l'enduit par chauffage à 80°C pendant 15 h. Les enduits ainsi traités, aussi longtemps que leur température T est inférieure à 80°C, ont des propriétés stables. La tension de vapeur de Rb, en particulier, est définie par la connaissance de la température  $\theta_q$  du queusot ( $\theta_q \leq T$ ) et  $x_{Rb} \simeq 0,8$  (si le capillaire a un diamètre  $d = 1,8$  mm et une longueur  $l = 10$  mm,  $x_{Rb} \simeq 0,9$ ). Cette valeur de  $x_{Rb}$  résulte clairement d'un équilibre entre le remplissage à travers le capillaire et la disparition du rubidium dans l'enduit, disparition qui existe, bien que beaucoup plus lente, après la formation de l'enduit décrite ci-dessus. Il est à noter que la vitesse de disparition augmente avec la température, car  $x_{Rb}$  diminue au-dessus de 80°C pour les enduits précédents.

.../...

Nous avons appliqué la même technique de "formation" des enduits à des cellules contenant un mélange de rubidium et de césium ou seulement du césium; après ce traitement,  $x_{\text{Rb}}$  et  $x_{\text{Cs}}$  étaient bien indépendants de la température. Le capillaire de ces cellules avait un diamètre de 1,8 mm et une longueur de 10 mm. Nous avons constaté que, pour toutes les cellules contenant un mélange de Rb et de Cs,  $x_{\text{Rb}} + x_{\text{Cs}} \simeq 0,9$  (57) (et, à la limite,  $x_{\text{Cs}} \simeq 0,9$ , dans les cellules contenant uniquement Cs). D'autre part, on trouve que le rapport  $x_{\text{Rb}}/x_{\text{Cs}}$  est sensiblement égal au rapport  $\mu_{\text{Rb}}/\mu_{\text{Cs}}$ , où  $\mu$  représente le nombre d'atomes-gramme de l'alcalin introduit dans la cellule lors du remplissage : on peut choisir ce rapport suivant l'expérience à faire. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus récemment par CZAJKOWSKI et al (58) sur un mélange de rubidium et de césium, et ceux de SEIWERT (59) sur la composition de la phase vapeur d'un mélange de métaux alcalins : la pression partielle d'un alcalin A dans la vapeur, émise par un mélange A-B, est égale au produit de la fraction molaire de A dans le mélange A-B par la pression de vapeur saturante de A.

La situation est beaucoup moins favorable pour K, car il semble que la "réactivité" de l'enduit vis-à-vis de K est encore plus grande que vis-à-vis de Rb ou Cs à la même température, alors que la pression de vapeur est beaucoup plus faible (le temps nécessaire pour "saturer" l'enduit est beaucoup plus grand). Nous avons trouvé qu'avec un capillaire de diamètre 2,2 mm et de longueur 10 mm, une cellule vierge est encore vide après un chauffage d'un mois à  $\theta_q = T = 50^\circ\text{C}$  ( $\theta_q$  : température du queusot; T, température de la cellule). On n'obtient pas un résultat meilleur à température plus élevée, car la réactivité de l'enduit augmente plus vite que la tension de vapeur de K : le phénomène est général; nous avons déjà signalé qu'il se traduisait, sur Rb, par une diminution de  $x_{\text{Rb}}$  pour  $T > 80^\circ\text{C}$ ; nous verrons ci-dessous que des phénomènes analogues apparaissent pour K à partir de  $70^\circ\text{C}$ .



Nous avons alors chauffé la cellule à  $T = 50^\circ\text{C}$  et le queusot à  $\theta_q = 80^\circ\text{C}$  (la tension de vapeur de K est alors égale à celle de Rb lorsque  $\theta = T = 50^\circ\text{C}$ ); la cellule s'est remplie en deux jours,  $x_K$  valait 0,2 et les propriétés de l'enduit étaient reproductibles pour  $T < 50^\circ\text{C}$ . Nous avons alors augmenté  $T$  progressivement de 50 à  $80^\circ\text{C}$ ,  $\theta_q$  variant de 80 à  $90^\circ\text{C}$ . L'enduit donne alors des résultats reproductibles pour  $T < 70^\circ\text{C}$ . Nous avons utilisé cette cellule  $C_1^K$  au-dessous de  $64^\circ\text{C}$ . Les temps de relaxation assez longs obtenus sur  $C_1^K$  indiquent qu'elle était peu ou pas contaminée; une deuxième cellule  $C_1^K$  a été chauffée pendant 4 jours,  $T$  variant entre 60 et  $70^\circ\text{C}$  et  $\theta_q$  entre 90 et  $95^\circ\text{C}$ . Cette cellule a été contaminée par un dépôt visible de K sur la surface de l'enduit. Nous l'avons décontaminée en inversant le gradient ( $T = 65$ ,  $\theta_q = 25^\circ\text{C}$ ) pendant 8 jours : des traces de K n'apparaissent plus qu'au voisinage de l'ouverture du capillaire. La tension de vapeur dans cette cellule était très importante,  $x_K = 0,92$ , mais les temps de relaxation y étaient assez courts ( $\frac{1}{T_{Hp}}$  valait  $26 \text{ s}^{-1}$  pour  $C_2^K$ , alors qu'il ne valait que  $3,3 \text{ s}^{-1}$  pour  $C_1^K$ ).  $C_2^K$  donnait de meilleurs signaux que  $C_1^K$ .

Signalons une difficulté supplémentaire pour le potassium. Lorsque la cellule est sur le banc de pompage pour être remplie et que l'on distille K dans le tube relié au queusot, il y a échange de K avec le sodium du verre : si on ne prend pas de précautions, on obtient ainsi une cellule qui contient Na au lieu de K. Cette substitution de K peut être très gênante si elle se fait dans une cellule contaminée, qui sert de référence pour la mesure de  $x_K$ . Nous avons vu, en effet, que toute trace d'un alcalin abaissait la tension de vapeur de l'autre ( $x_{\text{Rb}} + x_{\text{Cs}} \simeq 0,9$  dans les cellules à mélange de Rb et Cs). C'est pourquoi de nombreuses précautions ont été prises pour obtenir une cellule où règne réellement la tension de vapeur saturante de K : le potassium a été distillé dans un tube de quartz, l'enduit était visiblement contaminé. Cette substitution de K par Na du pyrex se voit dans les lampes à décharge à K

.../...

qui émettent aussi les raies jaunes de sodium de façon intense.

Notons aussi que la disparition des atomes de Rb, par réaction chimique sur l'enduit ou diffusion vers le verre sous-jacent, est suffisamment lente pour ne pas entraîner, dans ce cas, de raccourcissement du temps de relaxation dû aux collisions sur la paroi (<sup>15</sup>); il en est de même pour le césium, puisque les vitesses de disparition de Rb et Cs semblent équivalentes ( $x_{\text{Rb}} \simeq x_{\text{Cs}}$ ). Au contraire, cet effet est plus important pour K ( $x_{\text{K}} \simeq 0,2$  pour une cellule non contaminée possédant un gros capillaire).

## 2) Lampes

Elles sont identiques aux lampes à rubidium décrites dans la référence (<sup>15</sup>). Ce sont des lampes sans électrodes, en pyrex; elles ont la forme de disques de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur; l'alcalin est dans un queusot latéral; elles contiennent de l'argon sous une pression de 1 Torr. Les lampes à rubidium ou à césium contiennent 3 mg de l'isotope désiré; un capillaire relie le queusot contenant le métal et la partie émissive de la lampe. Le potassium disparaissant très facilement dans le verre, quelques précautions supplémentaires sont à prendre : avant de les remplir, on lave les lampes avec une solution d'acide fluorhydrique (<sup>60</sup>); nous n'avons pas constaté que ce traitement empêche les lampes de brunir (comme il est indiqué dans la référence précédente), mais leur température de fonctionnement est moins élevée, elles sont moins sensibles aux fluctuations de température et donnent des signaux plus stables. Dans ce cas, il n'y a pas de capillaire entre le queusot (diamètre intérieur, 3 mm) et la lampe elle-même. Le queusot contient une quantité importante de potassium (10 mg) (il n'est pas utile de prendre des isotopes purs; étant donné la faible structure hyperfine du potassium et les quasi-coïncidences de raies entre <sup>39</sup>K et <sup>41</sup>K, la raie émise par une lampe remplie de potassium naturel excite très bien <sup>39</sup>K et <sup>41</sup>K).

.../...

La décharge, dans ces lampes, est excitée par un magnétron capable d'émettre en continu une puissance de 200 W à 2400 MHz. L'alimentation du magnétron est stabilisée en courant et soigneusement filtrée; il subsiste cependant  $3.10^{-4}$  de 50 périodes dans l'émission de la lampe; on peut le compenser, en partie, en injectant du 50 périodes, de phase et d'amplitude convenables, à l'entrée de l'ampli de stabilisation de l'alimentation. Le bruit "blanc" représente aussi environ  $3.10^{-4}$  du signal émis par la lampe lorsque l'observation de ce signal se fait à travers un circuit ayant une bande passante de 10 KHz.

### 3) Optique

Les lentilles sont des lentilles de Fresnel, en matière plastique (diamètre : 10 cm, focale : 7 cm ou diamètre : 25 cm, focale : 20 cm), sauf les lentilles L<sub>2</sub> (fig. 22) qui sont en silice fondue (diamètre : 5 cm, focale : 6 cm).

Nous avons utilisé aussi des cannes de plexiglass polies (de diamètre 3 cm et de 40 à 50 cm de long) qui jouent le rôle de guides de lumière. Ils sont excellents pour toutes les raies de résonance des alcalins autres que la raie D<sub>1</sub> du césium : le plexiglass présente, en effet, une bande d'absorption vers 9000 Å. Les mesures montrent qu'une canne de 70 cm laisse passer 80 à 90% de l'intensité des raies D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> de Na et K et D<sub>2</sub> de Rb, 75% de la raie D<sub>1</sub> de Rb, 55% de la raie D<sub>2</sub> de Cs et coupe pratiquement complètement la raie D<sub>1</sub> de Cs (<sup>61</sup>)(ce qui permet de se dispenser d'un filtre interférentiel coupant cette raie). Lorsque le faisceau lumineux doit comporter cette raie, les cannes de plexiglass sont remplacées par des tubes de pyrex aluminés intérieurement.

Les filtres interférentiels, fabriqués par Spectrolab, laissent passer entre 80% et 90% de la raie désirée pour Cs et Rb et environ 65% pour K et nettement moins de 1% de la raie que l'on veut éliminer; ils sont, soit circulaires (∅ 8 cm), soit carrés (côté 5 cm); pour le potassium, seuls les plus petits sont disponibles.

.../...

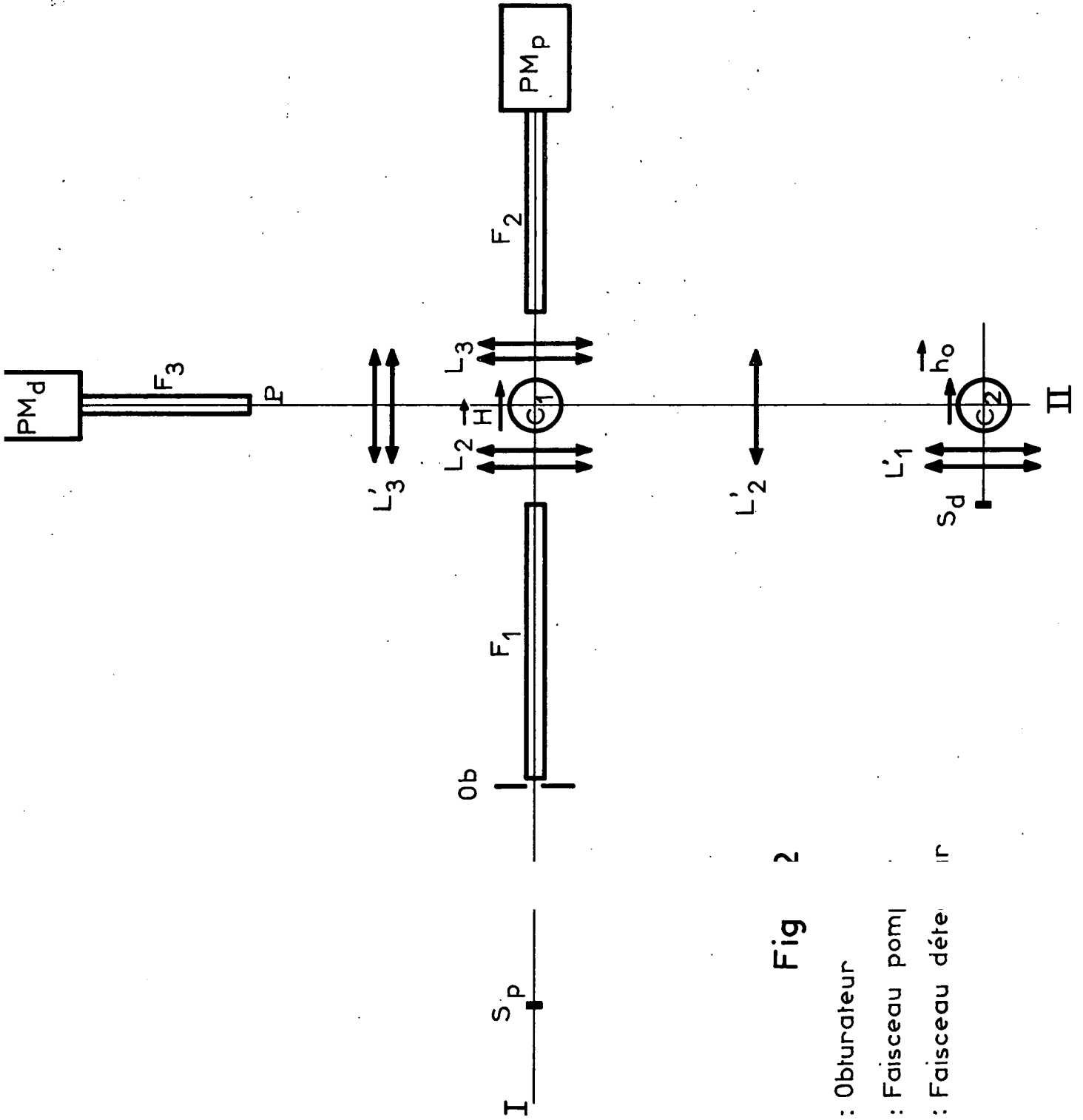


Fig 2

Ob : Obturateur

I : Faisceau pompi

II : Faisceau déte ir

## B) MONTAGE POUR L'ETUDE DE LA RELAXATION

Il est représenté sur la figure 22. Lorsque la relaxation est étudiée par la méthode de Franzen, seul le faisceau pompant  $F^D$  (parallèle à  $\vec{H}$ ) est utilisé.

### 1) Système optique

$L_1$  forme une image intermédiaire de la source Sp sur l'obturateur Ob (obturateur inversé Synchro Compur de diamètre 24 mm) dont le temps de fermeture est 2,5 ms; parfois on intercale, entre  $L_1$  et Ob, une lentille supplémentaire de façon à diminuer la taille de l'image de Sp et le temps de fermeture apparent de l'obturateur.

$F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  sont les guides de lumière décrits plus haut (§ VI-A-3). Des filtres interférentiels peuvent être mis entre les deux lentilles  $L_2$  (ou les 2 lentilles  $L_3$ , ou  $L_1^o$ , ou  $L_3^o$ ). Lorsqu'on veut polariser le faisceau pompant  $F^D$  en  $\sigma^+$ , un filtre polarisant (HN7) et une lame quart d'onde (lame plastique, une fois quart d'onde pour  $8000 \text{ \AA}$ ) sont placés après les lentilles  $L_2$  sur un même support. Le même filtre polarisant et la même lame quart d'onde servent aussi bien pour Cs, Rb que K.

Pour l'étude du césium, nous avons placé un filtre polarisant et une lame quart d'onde après  $L_1^o$  et un filtre polarisant à la détection en P, avant la canne de verre aluminée.

Pour l'étude de Rb, des "filtres hyperfins" peuvent être placés entre  $L_1$  et Ob ou avant  $L_2^o$ . Ce sont des cellules en pyrex, en forme de cylindre terminé par des faces planes (épaisseur : 30 mm; diamètre : 80 mm). Ils sont remplis comme il a été indiqué plus haut (§ V-B-2-c) et sont placés dans un four qui permet de les porter à la température désirée.

.../...

La cellule  $C_1$  est placée dans une enceinte en pyrex, dans laquelle on fait circuler de l'air chauffé par passage sur une résistance ou refroidi par traversée d'un serpentin en cuivre plongé dans un mélange de glace et de sel. La température de  $C_1$  est contrôlée par deux thermocouples (Cu - constantan), placés, l'un contre le queusot (domnant  $\theta_q$ ), l'autre contre la partie sphérique de la cellule et donnant T.

La cellule  $C_2$  (servant éventuellement de source sur  $F^d$ ) est aussi dans une enceinte en pyrex; le chauffage est assuré par une résistance chauffante en thermocoax.

De grandes précautions sont prises pour éviter que la lumière de  $F^p$  n'atteigne le photomultiplicateur de détection  $PM_d$ .

## 2) Champ magnétique

Le champ  $\vec{H}$  est créé par deux bobines en position de Helmholtz, dont l'axe est placé sensiblement suivant la composante horizontale du champ terrestre; leur position a été réglée soigneusement, de façon à minimiser les inhomogénéités de H, qui sont inférieures à  $5 \cdot 10^{-5} H$ , dans un cube de 4 cm de côté. L'obturateur, dont certaines pièces sont en acier, est suffisamment loin de  $C_1$  pour ne pas provoquer d'inhomogénéité supplémentaire. En pratique, nous opérons dans un champ suffisamment faible pour que les inhomogénéités observées, qui sont de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  gauss dans le volume de la cellule, ne soient pas dues aux bobines elles-mêmes, mais aux masses magnétiques existant dans le laboratoire. Comme nous l'avons vu, pour certaines mesures (étude de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en l'absence de  $\langle S^0 \rangle$ ), nous avons besoin d'un  $T_2$  très court et nous plaçons, tout près de  $C_1$ , une masselotte de fer destinée à rendre le champ H plus inhomogène.

Une paire de bobines d'axe vertical et de diamètre 1,35 m permet de compenser la composante verticale du champ terrestre. Les deux paires de bobines sont alimentées par des batteries.

Un champ magnétique  $\vec{h}_0$ , d'environ 2 gauss, peut être appliqué sur la cellule  $C_2$ . Il est produit par des petites bobines de 13 cm de diamètre; ce champ est utilisé lorsqu'on veut réaliser du pompage optique sur  $C_2$ .

### 3) Champs de radiofréquence

Plusieurs champs de radiofréquence sont à notre disposition. La cellule  $C_1$  peut être soumise simultanément ou séparément à des champs de radiofréquence perpendiculaires à  $\vec{H}$  :

a- champ tournant à 420 KHz

b- champ linéaire à 420 KHz, haché en ondes carrées ou non

  champ linéaire à 315 ou 280 KHz

Nous avons deux systèmes de bobines dont les axes sont perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à  $\vec{H}$ ; chaque bobine comporte deux gorges. Nous avons ainsi l'équivalent de quatre paires de bobines, placées en position de Helmholtz et de diamètres compris entre 19 et 36 cm.

a) Champ de radiofréquence tournant :

Il est obtenu de la façon suivante:

On utilise les deux paires de bobines dont les diamètres sont les plus voisins et dont les axes sont perpendiculaires; on leur applique deux tensions déphasées l'une par rapport à l'autre; on crée ainsi 2 champs  $h_x \cos \omega t$  et  $h_y \sin (\omega t + \psi)$ ; laissant fixe le champ  $h_x \cos \omega t$ , on règle la phase et l'amplitude du champ parallèle à  $Oy$  de telle sorte que  $h_x = h_y$  et que  $\psi = 0$  : le contrôle du réglage se fait en observant la tension induite dans une spire placée dans le champ résultant, dont un des diamètres est parallèle à  $Oz$  et qui peut tourner autour de ce diamètre; lorsque le réglage est réalisé, la tension aux bornes de la spire est indépendante de sa position. Comme, dans l'état fondamental des alcalins,  $g_\phi = -g_{\phi'}$ , on peut annuler ainsi, suivant le sens de rotation du champ,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  (ou  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$ ), sans affecter  $\langle S^0 \rangle_\phi$  (ou  $\langle S^0 \rangle_{\phi'}$ ). En général,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est presque équivalent à  $\langle S^0 \rangle$ ,

.../...

puisque le pompage en lumière circulaire accumule les atomes dans les niveaux  $F = \phi$ ,  $m_F = \phi$  (ou  $-\phi$ ). Il correspond à  $\langle S^0 \rangle_\phi$  un grand signal; au contraire,  $\langle S^0 \rangle_{-\phi}$ , est petit et le signal le représentant est, le plus souvent, noyé dans le bruit. Nous avons pu, cependant, observer  $\langle S^0 \rangle_{-\phi}$ , dans certaines conditions favorables (fig. 23). Il est de signe opposé à  $\langle S^0 \rangle_\phi$ ; nous n'avons pas fait de mesures dans ce cas.

Les mesures ont donc lieu pour le sens de rotation du champ qui permet d'annuler  $\langle S^0 \rangle_{-\phi}$ . Le réglage définitif du champ tournant se fait sur le signal de résonance lui-même. Les atomes, excités par  $F^D$ , polarisé en  $\sigma^+$ , sont soumis à un champ de radiofréquence linéaire à 420 KHz,  $H_x \cos \omega t$ , qui annule  $\langle S^0 \rangle = \langle S^0 \rangle_\phi + \langle S^0 \rangle_{-\phi}$ . Ce champ est haché en ondes carrées et n'est pas modifié pendant tout le réglage du champ tournant. On observe sur la lumière absorbée,  $L_A$ , le signal (répétitif) dû à la polarisation  $\langle S^0 \rangle$  des atomes lorsque  $H_x$  est coupé et à l'annulation de  $\langle S^0 \rangle$  lorsque  $H_x$  est remis. On procède alors de la façon suivante :

$\alpha$  - On fixe le champ statique  $H$  à la valeur pour laquelle la résonance est à 420 KHz, en rendant maximum le signal observé;  $H_x$  est pris assez faible pour ne pas trop élargir la résonance.

$\beta$  - On applique, de plus, le champ d'amplitude constante  $h_x \cos \omega t$ ; le signal disparaît, puisque les atomes sont soumis, en permanence, à un champ de radiofréquence linéaire (d'amplitude égale, à  $h_x$  ou  $h_x + H_x$ ).

$\gamma$  - On allume le champ  $h_y \sin(\omega t + \psi)$ ; les atomes sont donc soumis à  $H_x \cos \omega t$  (haché) ainsi qu'à  $h_x \cos \omega t + h_y \sin(\omega t + \psi)$  (permanent). Si  $h_y = h_x$  et  $\psi = n\pi$ , les atomes sont soumis à un champ tournant en plus du champ linéaire  $H_x$ . Supposons son sens de rotation tel qu'il annule  $\langle S^0 \rangle_{-\phi}$ ; lorsque  $H_x$  est nul, les atomes acquièrent une orientation  $\langle S^0 \rangle_\phi$ , qui est détruite lorsque  $H_x$  est remis, et on observe, par suite, un signal. Ainsi, après avoir amené le signal à zéro, par application simultanée des 2 champs linéaires  $H_x \cos \omega t$



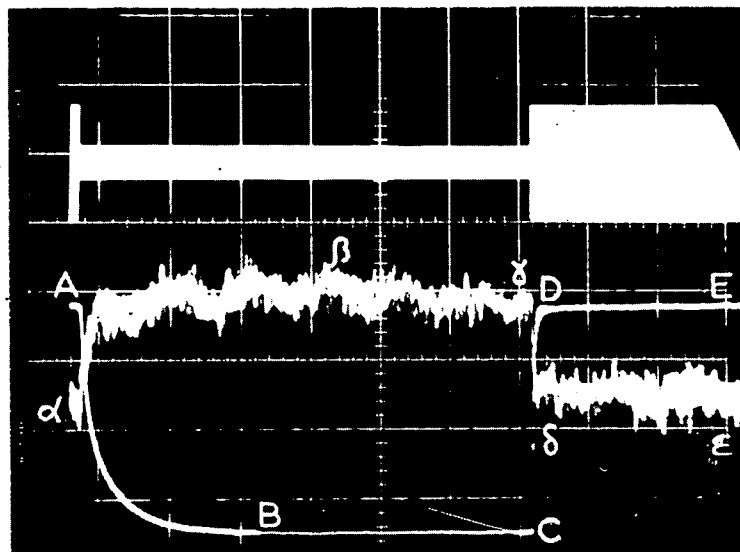


FIGURE 23 : Observation de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$ , sur  $^{87}\text{Rb}$

La courbe ABCDE représente le signal correspondant à l'observation de  $\langle S^0 \rangle$  en présence d'un champ de radiofréquence linéaire haché; au point A,  $\langle S^0 \rangle = 0$ ; entre A et C, les atomes sont réorientés, le champ de R.F. est nul; en C, le champ annule  $\langle S^0 \rangle$ . La courbe  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$  représente le même signal, lorsque les atomes sont, de plus, soumis à un champ de radiofréquence tournant qui sature le niveau  $\phi$ ; on observe ainsi  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$ , qui est bien de signe opposé à  $\langle S^0 \rangle$  et qui est très petit ( $\langle S^0 \rangle_{\phi} \approx -40 \langle S^0 \rangle$ ).

En haut, nous avons photographié le champ de R.F. appliqué suivant Ox pendant la séquence  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ .

(haché en ondes carrées) et  $h_x \cos \omega t$  (appliqué en permanence), on règle  $h_y$  et  $\psi$  de telle sorte que le signal réapparaisse et soit le plus grand possible.

Ce réglage donne les mêmes résultats que celui fait avec la petite spire; il est plutôt plus précis et a l'avantage de laisser la cellule en position; cependant, la première méthode nous a permis de vérifier les sens de rotation du champ de radiofréquence.

Il est nécessaire que les deux champs  $h_x$  et  $h_y$  soient assez homogènes, sinon la condition  $h_x = h_y$  n'est pas réalisée simultanément en tous les points de la cellule et le champ de radiofréquence résultant comporte une petite composante  $h_1$  qui désoriente le niveau  $\phi$ . C'est pourquoi nous avons construit des bobines de radiofréquence, de diamètre le plus grand possible; nous pensons que ce sont les inhomogénéités du champ de radiofréquence qui limitent la précision avec laquelle le champ tournant est réalisé. En pratique,  $h_1$  représente 0,5% de  $h_x$  et perturbe légèrement le niveau  $\phi$ ; nous choisissons l'amplitude  $h_x$  la plus petite possible pour que cette perturbation soit faible et qu'on soit loin de la saturation de  $\phi$ , mais suffisante pour assurer la saturation de  $\phi'$ . Cependant, le temps de relaxation  $\theta'$  de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  est affecté par la présence de  $h_1$  et nous mesurons, en fait, un temps de relaxation  $\theta'_{RF}$  tel que :

$$\frac{1}{\theta'_{RF}} = \frac{1}{\theta'} + \frac{1}{T_{1RF}}$$

où  $1/T_{1RF}$  est proportionnel à  $g_\phi^2 h_1^2$  (probabilité de destruction de  $\langle S^0 \rangle_\phi$  par  $h_1$ ).

Nous déterminons  $\theta'_{RF}$  pour diverses valeurs de  $h_1$  (qui est proportionnel à  $h_x$ , puisqu'il provient des inhomogénéités du champ de radiofréquence), nous extrapolons à  $h_1$  nul et obtenons ainsi  $\theta'$ . L'expérience montre (fig. 24) que  $1/\theta'_{RF}$  est bien une fonction linéaire de  $h_x^2$ .

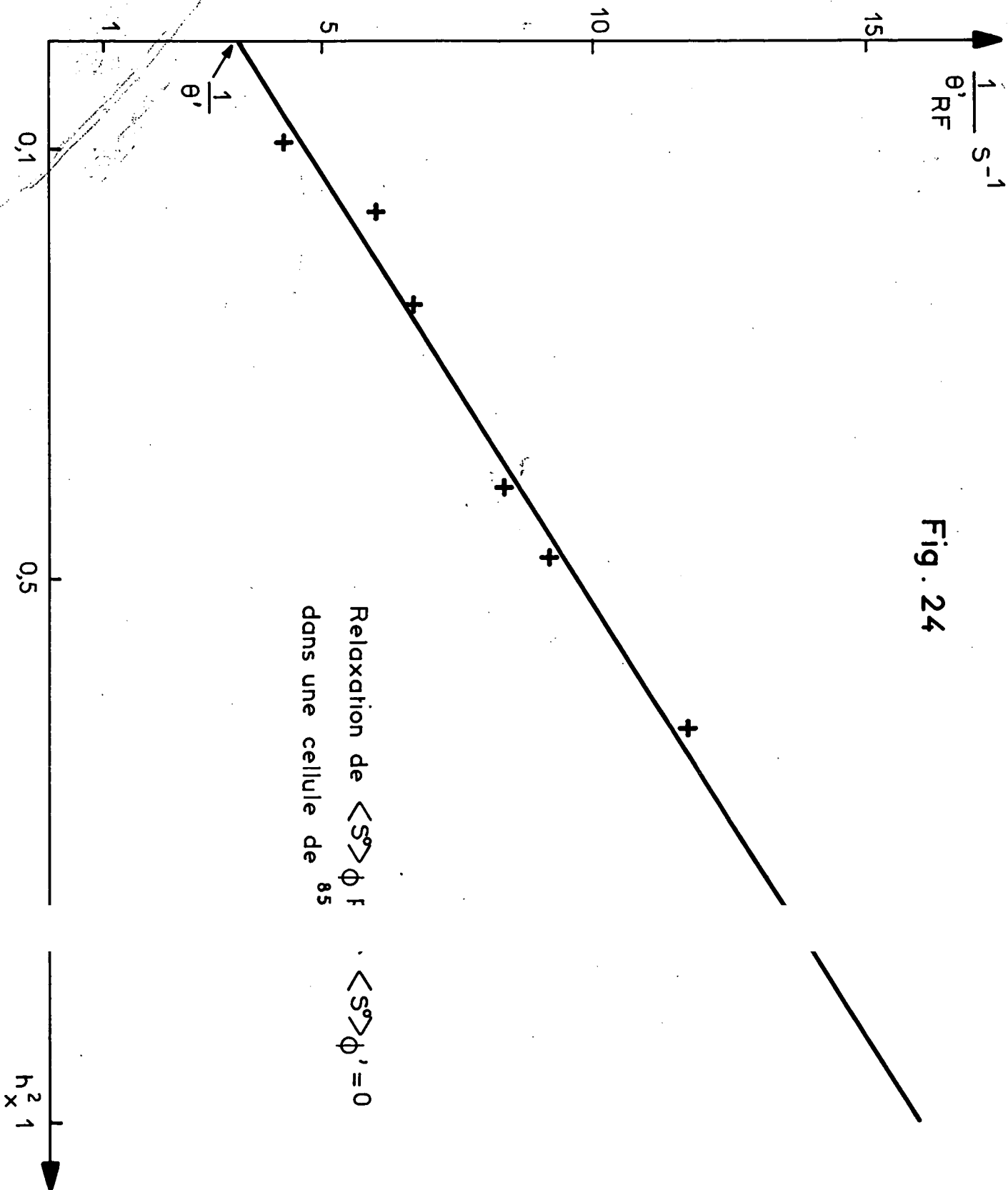


Fig. 24

b) Champs de radiofréquence linéaires :

Celui à 420 KHz est haché en ondes carrées et sert à repérer la position de la résonance, comme nous l'expliquions plus haut.

Celui à 210 KHz (ou à 315 KHz) permet de saturer les résonances Zeeman du césium, lorsqu'on étudie la relaxation de  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  dans une cellule contenant Cs et  $^{87}Rb$  (ou  $^{85}Rb$ ), la fréquence de résonance de Rb étant 420 KHz. L'amplitude de ce champ était suffisante pour saturer la raie de Cs; nous avons vérifié, sur des cellules contenant seulement Rb, qu'il n'induisait pas de transitions entre les niveaux de Rb.

4) Détection

a) Photomultiplicateurs :

La réponse des photomultiplicateurs, sensibles dans le rouge et le début de l'infra rouge, présente, lorsqu'ils reçoivent de grandes variations d'intensité lumineuse, un effet parasite qui a été décrit par divers auteurs (15, p. 113)(62). Le courant photoélectrique ne suit pas instantanément les variations d'intensité lumineuse; après coupure totale de cette dernière, par exemple, il subsiste un courant qui tend vers zéro en un temps comparable aux temps de relaxation que nous avons à mesurer dans nos expériences. C'est la raison pour laquelle, dans la méthode où l'on utilise deux faisceaux, la lumière parasite, issue de  $F^D$  et atteignant le détecteur  $PM_d$ , fausse les mesures des temps de relaxation puisque, après la coupure de  $F^D$ , elle est à l'origine d'un courant décroissant qui s'ajoute au courant  $i^d$ , objet de la mesure (c'est cet effet qui conduit à prendre des longueurs d'ondes différentes sur  $F^D$  et  $F^d$  (46)). De même, dans la séquence de Franzen, au rétablissement de la lumière, ce même effet parasite est à l'origine d'une pseudo exponentielle de pompage qui est particulièrement gênante pour la détermination du début de la courbe de relaxation.

Les solutions adoptées pour éliminer cet effet ont été différentes dans les deux méthodes de mesure de la "relaxation dans le noir". Nous les exposerons séparément et discuterons aussi les problèmes propres à chaque méthode.

b) Méthode de Franzen :

Le photomultiplicateur (RCA 7102) a une photocathode de type S<sub>1</sub>; on n'utilise que la deuxième dynode pour l'amplification, toutes les autres -y compris la première- étant reliées à l'anode (<sup>63</sup>); la tension d'alimentation est très faible (une pile de 67,5 V). Dans ces conditions, l'effet parasite est éliminé mais le signal est très petit. Nous l'envoyons sur un préamplificateur continu dont la bande passante est environ 50 KHz et dont le gain est de l'ordre de 10; la sortie de ce préamplificateur est reliée à une des entrées de l'un des amplificateurs différentiels d'un oscillo Tektronix 502 A; sur l'autre entrée, on envoie une tension continue réglable; ce montage permet d'observer la partie variable du signal. Rappelons qu'une des difficultés de la méthode de Franzen résulte de la nécessité de passer des constantes de temps très courtes (pour bien déterminer le point A) (cf fig. 12). Entre le préampli et l'oscillo, le signal doit être transporté sous basse impédance; la bande passante du circuit est donc déterminée par le produit RC, où R est la résistance d'entrée du préampli, C comprend la capacité de sortie de PM<sub>p</sub> et celle du câble reliant PM<sub>p</sub> au préampli; celui-ci est fixé sur la base de PM<sub>p</sub>; la longueur du câble est très faible. On parvient ainsi à garder une bande passante suffisamment large pour transmettre, sans déformation, la séquence de Franzen. Le bruit de sortie du préampli est 200 μV; il est, en général, du même ordre de grandeur que celui dû aux instabilités de la lampe dans nos conditions d'observations.

.../...

c) Méthode du faisceau détecteur :

Les intensités lumineuses, arrivant sur le photomultiplicateur, sont très faibles; aussi, le bruit Shott, engendré au niveau de la photocathode et proportionnel à  $\sqrt{i_p}$  ( $i_p$  est le courant photoélectrique au niveau de la photocathode), est-il la principale cause de bruit. L'étude du césium et du rubidium a été réalisée avec un PM RCA 7102; pour le potassium, nous l'avons remplacé par un RCA 7265 dont la photocathode est de type S20, ce qui nous a permis de gagner un facteur 3 sur le rapport signal/bruit.

Les variations d'intensité lumineuse étant au plus égales à 20% de l'intensité totale pour Rb et Cs et 30% pour K, il est facile de se placer dans des conditions telles que le signal ne soit pas déformé par  $PM_d$ : le RCA 7102 était monté avec 6 dynodes et alimenté sous 750 V, le RCA 7265 avec 9 ou 11 dynodes et alimenté sous 1200 V.

Pour améliorer le rapport signal/bruit, nous envoyons le signal de  $PM_d$  sur un analyseur multiéchelles. L'intervalle de temps pendant lequel est décrite la courbe de relaxation  $DD'$  (cf fig. 14) est partagé en 1024 parties égales,  $\Delta\tau_i$ ; pour chaque intervalle de temps,  $\Delta\tau_i$ , la valeur moyenne de la tension pendant  $\Delta\tau_i$  est convertie en un nombre qui est stocké dans la mémoire n°i de l'analyseur. La courbe  $DD'$  est donc reproduite sous forme d'un fac-similé numérique contenu dans les 1024 mémoires de l'appareil. On répète la séquence N fois, le signal enregistré en fac-similé augmente comme N, alors que le bruit n°augmente que comme  $\sqrt{N}$ . On peut, à la fin, reconvertir le fac-similé numérique sous une forme analogique observable sur un écran d'oscillo ou sur un enregistreur XY.

.../...

On obtient, de cette façon, un gain en rapport signal/bruit de  $\sqrt{N}$  (cf. fig. 25). Nous avons utilisé l'extracteur de signaux noyés dans le bruit de Nuclear Data, modèle ND 800, "Enhancetron".

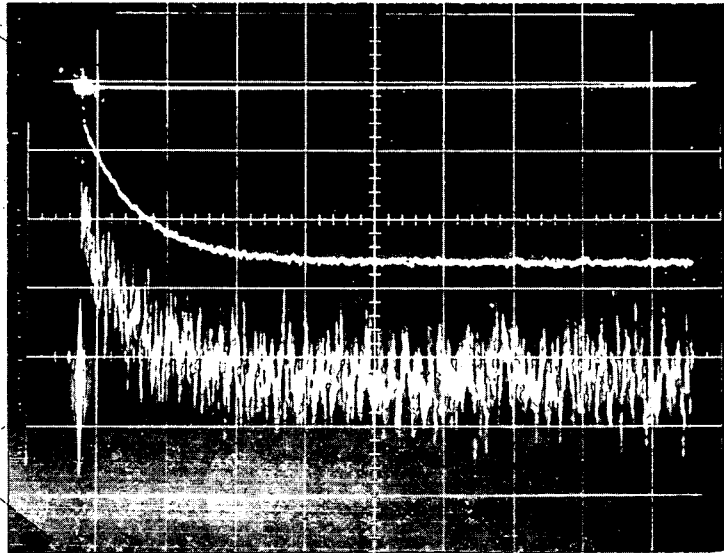


FIGURE 25 : Gain en rapport signal/bruit, obtenu à l'aide du Enhancetron. En bas, nous voyons le signal à l'entrée de l'analyseur multi-échelles; le rapport S/B est environ 2,5. En haut, nous voyons le signal après passage dans le Enhancetron, la séquence ayant été enregistrée 189 fois; on constate que le rapport S/B est  $\sqrt{189} \approx 14$  fois meilleur.

L'Enhancetron requiert, à l'entrée, des signaux de quelques centaines de mV (mais inférieurs à 1 V); entre la sortie de  $PM_d$  et l'entrée du Enhancetron, nous avons intercalé deux amplificateurs en série à gain variable (titroirs D de Tektronix, pouvant donner un gain de 70 chacun). Pour chaque enregistrement de DD', nous devons synchroniser le début du balayage du Enhancetron sur le point D; cette opé-

.../...

ration se fait à partir de la prise flash de l'obturateur, Ob, placé sur le faisceau pompant  $F^D$ . En pratique, lorsque nous voulons étudier la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en absence de  $\langle S^0 \rangle$ , nous déclenchons simultanément le balayage du Enhancetron et le champ de radiofréquence. Nous utilisons, dans ce but, un système de bascules monostables commandé par la prise flash de l'obturateur. Le champ de R.F. est appliqué au système atomique seulement 2 ms après la coupure de  $F^D$ , de manière à bien séparer cette coupure de  $F^D$  du début de la courbe d'évolution de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  pour  $\langle S^0 \rangle = 0$  (la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en présence de  $\langle S^0 \rangle$  étant très lente (cf § VII-B-3),  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  reste presque le même pendant les 2 ms).

### C) MONTAGE POUR LES MESURES D'ABSORPTION

Le montage sert à mesurer le rapport des nombres d'atomes alcalins B contenus dans diverses cellules  $C_1, C'_1, \dots$ , de mêmes dimensions; ces cellules peuvent éventuellement contenir un autre alcalin B. Comme nous l'avons vu, on compare l'absorption de la raie  $D_1$  (ou  $D_2$ ) de B par  $C_1, C'_1, \dots$ . Le montage a été décrit brièvement en V-C-1; il est représenté sur la figure 20; nous exposons ici les problèmes que nous avons dû résoudre lors de sa réalisation.

#### 1) Régulation de la température des cellules

Pour les maintenir à une température connue (la même), les cellules  $C_1$  et  $C'_1$  sont placées dans deux Dewars  $D_1$  et  $D_2$  qui possèdent chacun deux fenêtres non argentées permettant de laisser passer les faisceaux lumineux. Un thermostat à circulation (type U140 FO de Secasi) alimente en parallèle  $D_1$  et  $D_2$  par un liquide thermostaté, à mieux de  $0,1^\circ\text{C}$  près (température réglable entre  $-15^\circ\text{C}$  et  $+140^\circ\text{C}$ ); on peut ainsi changer très rapidement la température  $T$  des cellules (pour  $T > -8^\circ\text{C}$ , il faut 1 minute pour obtenir une variation de  $1^\circ\text{C}$ ; pour  $T < -8^\circ\text{C}$ , le temps nécessaire est un peu plus long). Le choix du liquide a été assez délicat : la circulation étant très rapide, des bulles



apparaissent facilement au sein du liquide et perturbent la mesure d'absorption. Pour éliminer cet effet, il faut utiliser un liquide dont le point d'ébullition dépasse largement la température maximum atteinte au cours des mesures et qui ne soit pas trop visqueux (le glycol, en particulier, ne convient pas) : nous avons pris de l'alcool éthylique pur ( $T_f = -117^\circ\text{C}$ ,  $T_e = 78,5^\circ\text{C}$ ) lors de l'étude du césium et du rubidium; ceci ne nous permettait pas de dépasser  $28^\circ\text{C}$ ; en ajoutant un peu d'eau, nous pouvions monter vers  $35^\circ\text{C}$ ; nous n'avons pas utilisé l'eau pure qui ne permet, ni de descendre en-dessous de  $0^\circ\text{C}$ , ni de monter très haut. Pour le potassium, la nécessité de faire des mesures à température élevée nous a conduit à employer de l'alcool benzylique ( $T_f = -15,3^\circ\text{C}$ ,  $T_e = 205,2^\circ\text{C}$ ); nous ne l'avons essayé que jusqu'à  $75^\circ\text{C}$  où il nous a donné satisfaction; il est possible qu'il convienne encore pour des températures nettement plus hautes. Le seul inconvénient mineur de cet alcool est qu'il ramollit considérablement le plexiglass (nous ne pouvons utiliser ce matériau pour maintenir les cellules dans les Dewars) et qu'il dissout l'araldite.

## 2) Photomultiplicateurs

Les deux photomultiplicateurs,  $PM_1$  et  $PM_2$ , utilisés dans ce montage (fig. 20), sont des RCA 7102; si on ne prend aucune précaution, le courant qu'ils débitent varie en fonction du temps (effet de fatigue), même si l'intensité lumineuse qu'ils reçoivent est constante et cela, de façon très différente d'un PM à l'autre; nous n'avons utilisé que la première dynode (toutes les dynodes sont reliées entre elles et à l'anode), le PM est utilisé comme une simple cellule photoélectrique.  $PM_1$  et  $PM_2$  sont alimentés en parallèle sous 300 V; dans ces conditions, le rapport  $i_1/i_2$  des courants débités était rigoureusement constant en fonction du temps, toutes choses restant égales par ailleurs.

.../...

### 3) Utilité du faisceau de référence

Le faisceau de référence 2 est utile pour plusieurs raisons :

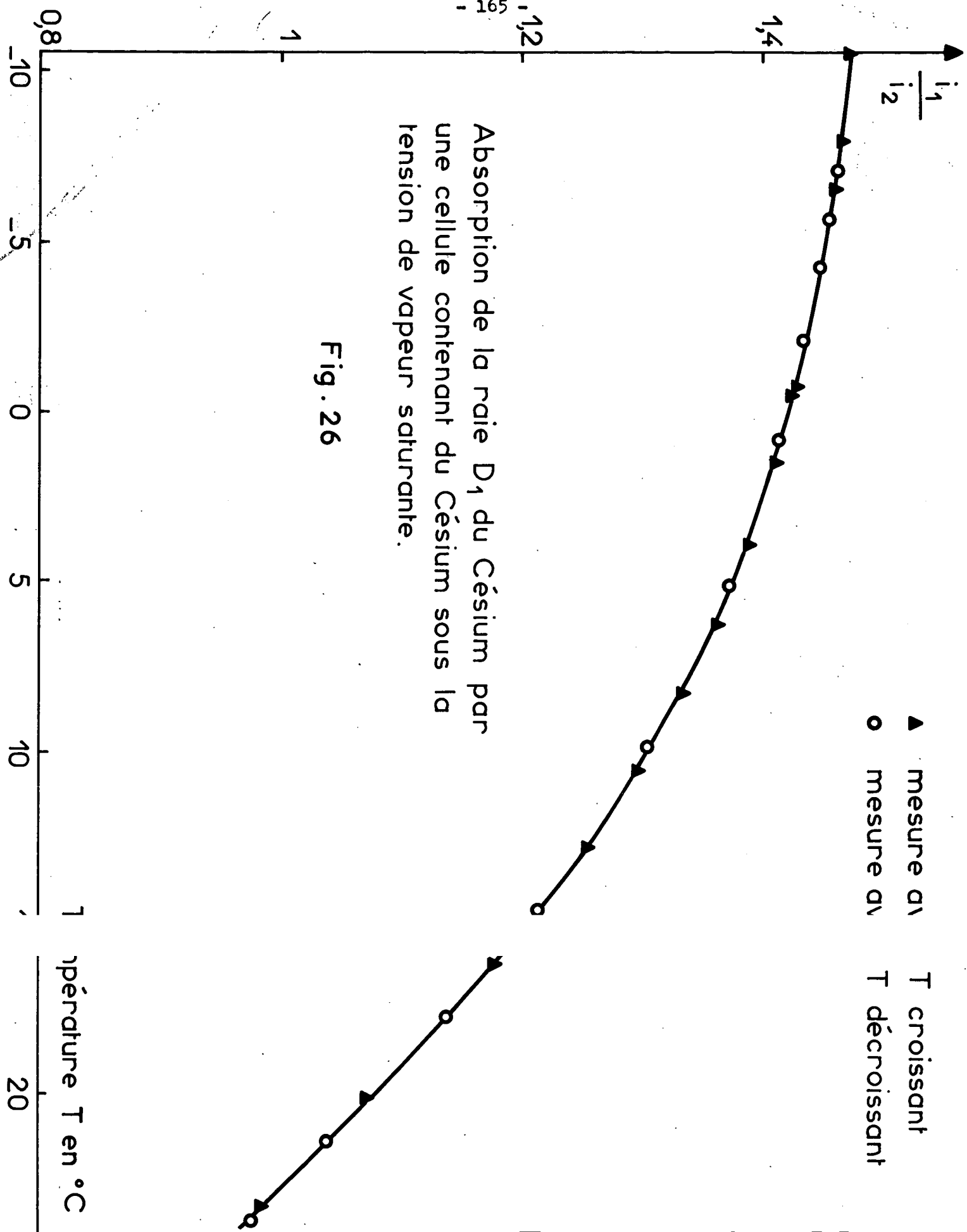
- Si  $C_1$  est une cellule vide, le courant débité par  $PM_1$  dépend de la température  $T$  du liquide au sein duquel  $C_1$  est plongée : ceci est lié à la variation de l'indice en fonction de  $T$ , ce qui produit une variation du pouvoir réflecteur aux interfaces et un changement de la distance focale de la lentille sphéro-cylindrique, constituée par la cellule vide au sein du liquide, dans le Dewar. Cet effet est important (entre 5 et 10% de  $i_1$ ), lorsque l'alcool éthylique passe de  $-10^\circ\text{C}$  à  $28^\circ\text{C}$ . Au contraire, le rapport  $i_1/i_2$  reste constant à la précision des mesures (mieux de 0,5%). Ceci n'est vrai que si les photocathodes reçoivent toute la lumière qui a traversé les cellules (ou, tout au moins, la même fraction) : suivant l'indice du liquide et, par conséquent, suivant  $T$ , la trace des faisceaux au niveau des photocathodes des  $PM$  est plus ou moins grande; il faut qu'elle soit plus petite que la photocathode, sinon une partie de cette trace, variable avec  $T$ , serait perdue.
- Si l'intensité de la lumière émise par la lampe varie, le rapport  $i_1/i_2$  reste constant, tout au moins tant que la forme de raie émise par la source reste la même (c'est-à-dire si la fraction de lumière absorbable ne change pas). On peut ainsi compenser de faibles variations d'intensité lumineuse.

### 4) Conclusion

Toutes ces précautions étant prises, ce montage permet de réaliser, rapidement et avec une bonne précision, une mesure d'absorption. Nous prenons la courbe  $i_1/i_2 = f(T)$ , d'abord en faisant croître  $T$ , puis en la diminuant (ce qui prend 1 heure et demie à 2 heures, la variation de  $T$  s'étendant sur  $40^\circ\text{C}$  environ). A 3‰ près, nous retrouvons la même courbe dans les deux sens de variation de  $T$ , ce qui nous permet d'affirmer que  $C_1$  est bien à

Absorption de la raie D<sub>1</sub> du Césium par  
 une cellule contenant du Césium sous la  
 tension de vapeur saturante.

Fig. 26



l'équilibre thermique lors de la mesure : la figure 26 montre un exemple de courbe d'absorption, obtenue sur la raie  $D_1$ , avec une cellule de césium contaminée volontairement pour que la pression du césium soit la pression de vapeur saturante (nous avons aussi utilisé  $D_2$  qui permet d'avoir des absorptions plus importantes).

Il pourrait être intéressant d'ajouter au montage un troisième faisceau lumineux; le deuxième faisceau servirait toujours de référence et les cellules  $C_1$  et  $C_1'$  à comparer seraient placées sur le premier et le troisième faisceaux. La mesure se ferait ainsi simultanément sur les deux cellules, la lampe étant, bien entendu, dans les mêmes conditions pour  $C_1$  et  $C_1'$ . On y gagnerait en rapidité et on ne serait pas sensible aux dérives de lampe.

C H A P I T R E   V I I

=====

VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA THEORIE DE L'ECHANGE

A) INTRODUCTION

1) Principe des mesures

Comme nous l'avons vu (chap. III) et comme nous l'avons rappelé dans la conclusion de la partie théorique, nous avons pu calculer les temps  $\tau_i$  avec lesquels certaines observables  $Q_i^A$  d'un alcalin A relaxent, sous l'effet des collisions d'échange avec un alcalin B (de même espèce que A ou non). Ces temps s'expriment en fonction d'un paramètre  $T_e$  (équ. (V.5)) (où  $T_e$  (équ. (V.6)) si A et B sont identiques) et nous avons trouvé  $\tau_i = \alpha_i T_e$ ;  $\alpha_i$  dépend du spin nucléaire de A,  $I_A$ , et de l'observable  $Q_i^A$ .

En V-C, nous avons décrit le principe des mesures permettant de déterminer  $\tau_i$ . Le but du présent chapitre est de confronter les résultats théoriques et expérimentaux relatifs à  $\tau_i$ . En particulier, nous cherchons à vérifier expérimentalement que :

- les observables prévues  $Q_i^A$  relaxent bien avec une seule constante de temps  $\tau_i$ .
- $1/\tau_i$  est proportionnel à  $N_B \sqrt{T}$ .
- le rapport des  $\alpha_i$ , pour diverses observables  $Q_i^A$  dans une même cellule et à la même température, est bien celui prévu par la théorie.
- $\pi_{AB}^2$  ne dépend pas du spin nucléaire (et, par conséquent, de l'isotope) de A ou de B, mais seulement de l'alcalin A ou B.

2) Choix du Rubidium

De multiples raisons nous ont conduit à choisir le Rb pour effectuer l'étude de la relaxation d'échange. On savait d'abord, d'après les me-

.../...

sures d'auteurs antérieurs, que les sections efficaces d'échange sont de l'ordre de  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>, ce qui conduit, pour Rb, à des valeurs de  $T_e'$  de 0,02 s à 0,1 s (pour des températures comprises entre 40°C et 20°C) et qui sont facilement mesurables. Une situation analogue existait pour Cs ou pour les mélanges Rb-Cs.

En outre, comme une étude très détaillée avait déjà été faite au Laboratoire par M.A. BOUCHIAT sur la relaxation de Rb sur les parois, de très nombreux éléments du montage étaient disponibles : cellules, lampes, filtres hyperfins avaient été mis au point à cette occasion. Les valeurs de tous les paramètres expérimentaux étaient bien connues, en particulier, le comportement des enduits deutérés vis-à-vis de  $\langle S^0 \rangle$  et de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  : on savait que  $T_{ip}$  (temps de relaxation par collisions sur les parois), dans des cellules de 6 cm de diamètre, est de l'ordre de 1 s (il est, par suite, long devant  $T_e$ ) (cf § IV-A) et qu'on peut le supposer, avec une bonne approximation, comme indépendant de la température. Le Rb présente, par ailleurs, deux isotopes de spins nucléaires I différents (3/2 et 5/2), ce qui permet d'étudier la dépendance éventuelle des sections efficaces par rapport à I. Comme, de plus, I vaut 7/2 pour Cs, les fréquences des résonances Zeeman de Cs sont très différentes de celles de <sup>85</sup>Rb ou <sup>87</sup>Rb, si bien qu'on peut saturer ces résonances sans affecter le rubidium.

Enfin, mettant à profit les coïncidences accidentelles des composantes hyperfines de <sup>85</sup>Rb et <sup>87</sup>Rb, on dispose, avec les filtres hyperfins, d'un outil qui donne une grande facilité d'étude de l'observable  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ .

Les mesures concernant la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$  et  $\langle S^0 \rangle_\phi$  de Rb ont été réalisées, par la méthode de Franzen, sur le faisceau pompant; pour détecter la polarisation électronique  $\langle S^0 \rangle$ , il faut que la lumière arrivant sur le photomultiplicateur,  $PM_p$ , ne comporte que  $D_1$  (ou  $D_2$ ), mais on peut utiliser l'ensemble des 2 raies au pompage : le filtre interférentiel

(laissant passer  $D_1$ ) était placé après la cellule, en  $L_3$  (fig. 32) : on gagne ainsi un facteur 3 sur la lumière pompante. Les premières mesures de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  ont été faites par la méthode de Franzen; ultérieurement, nous avons aussi utilisé la méthode du faisceau détecteur.

## B) COLLISIONS D'ECHANGE ENTRE ATOMES IDENTIQUES

Les premiers résultats expérimentaux concernant l'échange entre atomes identiques ont été publiés par M.A. BOUCHIAT et J. BROSSEL <sup>(64)</sup><sup>(65)</sup><sup>(16)</sup>; nous les rappellerons et donnerons ensuite les résultats nouveaux que nous avons obtenus.

### 1) Polarisation électronique

Quand on regarde les équations d'évolution de  $\langle S^0 \rangle$  (que l'on trouvera dans l'appendice IV (équ. App.IV.1) ), on voit que l'effet des collisions d'échange sur la relaxation est décrit par un terme très compliqué, dont il est difficile de déterminer intuitivement l'importance. Mais, il est certain, puisque ce terme existe, que l'échange doit affecter la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$ .

Or, expérimentalement, lors de l'étude de la relaxation d'atomes de Rb sur des enduits de paraffine, aucune influence des collisions d'échange sur l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$  n'a pu être mise en évidence <sup>(15)</sup>, dans des conditions où la constante de temps  $T_{1H}$  de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  est, au contraire, essentiellement déterminée par l'échange ( $T_{1H}^{-1} = T_{Hp}^{-1} + T_e^{-1}$  (cf équ. (IV.7)), avec  $T_{Hp} = 0,5$  s et  $0,03$  s  $< T_e < 0,1$ s), alors que les deux constantes de temps,  $\tau_{np}$  et  $\tau_{ep}$ , de la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$ , sont de l'ordre de 1 s.

Ce désaccord entre la théorie et l'expérience a préoccupé de nombreux auteurs. Nous avons montré qu'il n'était qu'apparent, en cherchant une solution numérique à ces équations que nous ne savons pas résoudre algébriquement : comme on l'a vu au chapitre IV-B-4 et comme il ressort de l'appen-

.../...

dice IV, le calcul indique qu'il faudrait que  $T'_e$  ait des valeurs voisines de  $\tau_{ep}$  (de l'ordre de 1 s) pour que  $\tau_{np}$  et  $\tau_{ep}$  dépendent (très légèrement d'ailleurs) de  $T'_e$ ; or, si  $T'_e \sim 1$  s, il y a très peu d'atomes dans la cellule et le rapport signal/bruit est trop petit pour donner  $\tau_{ep}$  et  $\tau_{np}$  avec une précision suffisante pour détecter de très petites variations de leurs valeurs. Le rapport signal/bruit n'est convenable que lorsqu'il y a suffisamment d'atomes dans la cellule; alors  $T'_e \ll \tau_{ep}, \tau_{np}$  et les variations de  $\tau_{ep}$  et  $\tau_{np}$  avec  $T'_e$  sont complètement négligeables. Il est possible qu'un autre alcalin se prête mieux à une telle étude; nous pensons au césium, parce que le temps de relaxation de  $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$  est court et que celui de  $\langle S^0 \rangle$  l'est peut-être aussi.

Nos mesures ont confirmé les résultats de M.A. BOUCHIAT et n'ont pu mettre en évidence une influence de l'échange entre atomes identiques sur l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ .

2) Relaxation de  $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$ , en absence de polarisation électronique  $\langle S^0 \rangle$

Nous avons vu que l'évolution de  $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$  doit se faire avec une seule constante de temps, indépendante du spin nucléaire (cf équ. (IV.7)) :

$$(VII.1) \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle = - \left( \frac{1}{T'_e} + \frac{1}{T_{Hp}} \right) \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle = - \frac{1}{T_{1H}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$$

Expérimentalement, M.A. BOUCHIAT a constaté que la relaxation est bien exponentielle. Après avoir vérifié que  $T_{Hp}$  était indépendant de la température de la paroi, elle a conduit les mesures en faisant varier la température  $T$  de toute la cellule; les droites  $\frac{1}{T_{1H}} = f(p_{Rb})$ , obtenues avec des cellules contenant  $^{85}\text{Rb}$  ou  $^{87}\text{Rb}$  purs, sont bien parallèles (le fait de porter  $\frac{1}{T_{1H}}$  en fonction de  $p_{Rb}$  au lieu de  $p_{Rb}/\sqrt{T}$  ne change rien, car  $T$  varie peu dans le domaine de température exploré). On trouve  $T_{Hp} \sim 0,5$  s et  $T'_e \sim 0,1$  s;  $T'_e \ll T_{Hp}$ , la relaxation par échange domine la relaxation sur la paroi de  $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{I} \rangle$ .

.../...



Nous avons repris les mesures de M.A. BOUCHIAT : il est préférable, pour effectuer les comparaisons entre sections efficaces, que toutes les mesures soient faites sur le même montage et, éventuellement, sur la même cellule; ainsi, certaines erreurs systématiques (par exemple, celle due à l'éta- lonnage du thermocouple donnant T) s'éliminent. Les résultats, donnant  $1/T_{1H}$  en fonction de  $p_{Rb}^{sat} / \sqrt{T}$ , sont représentés sur la figure 27; la tension de vapeur, dans les deux cellules à  $^{85}Rb$  et à  $^{87}Rb$ , était très sensiblement la même :  $0,93 p_{Rb}^{sat}$ . Les mesures ont été faites, soit par la méthode de Franzen, soit par celle du faisceau détecteur avec l'analyseur multiéchelles.

Si  $T_{1H}$  est exprimé en secondes et  $p_{Rb}^{sat}$  en  $10^{-7}$  Torr, nous trouvons, par la méthode des moindres carrés, que l'équation de la droite est :

- avec la formule de tension de vapeur de BUCK et PAULY :

$$\frac{1}{T_{1H}} = 2,77 p_{Rb}^{sat} \sqrt{\frac{300}{T}} + 1,32$$

- avec celle de KILLIAN :

$$\frac{1}{T_{1H}} = 2,95 p_{Rb}^{sat} \sqrt{\frac{300}{T}} + 1,89$$

Ainsi, non seulement les pentes, mais aussi les ordonnées à l'origine diffèrent. Ceci donne une mesure de l'imprécision de la détermination de  $T_{Hp}$  dans la présente expérience : dans la gamme de températures explorée,  $T_{Hp}$  est toujours très long devant les temps d'échange, notre but étant, en effet, de déterminer la pente de la droite avec précision. De plus, les pressions données par les deux références ne sont pas proportionnelles (pour avoir une bonne détermination de  $T_{Hp}$ , il faut faire les mesures à plus basse température, ce qui se révèle difficile expérimentalement).

On obtient ainsi pour les sections efficaces :

.../...

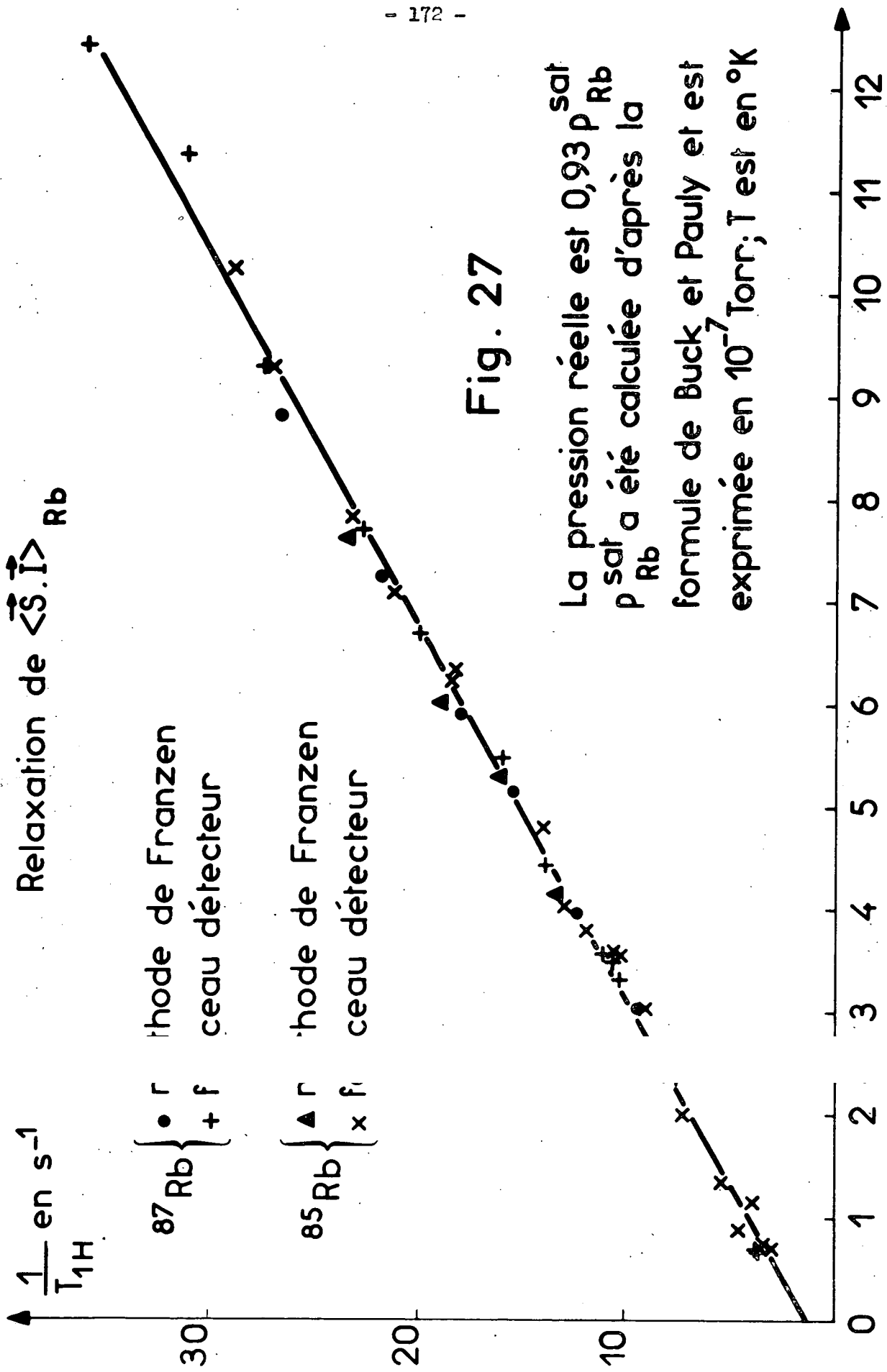


Fig. 27

La pression réelle est  $0,93 p_{Rb}^{sat}$   
 $p_{Rb}^{sat}$  a été calculée d'après la  
 formule de Buck et Pauly et est  
 exprimée en  $10^{-7}$  Torr; T est en °K

- avec la formule de BUCK et PAULY (V.10) :

$$\pi\sigma_{\text{Rb-Rb}}^2 = \pi\sigma_{85\text{Rb-85Rb}}^2 = \pi\sigma_{87\text{Rb-87Rb}}^2 = 2,38 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

- et, avec celle de KILLIAN (V.8) :

$$\pi\sigma_{\text{Rb-Rb}}^2 = 2,55 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Cette dernière valeur est en bon accord avec celle de M.A. BOUCHIAT et al (16) ( $\pi\sigma_{\text{Rb-Rb}}^2 = 2,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ).

Nous ferons une discussion plus détaillée de la précision de ces mesures au chapitre VIII.

Signalons que nous avons vérifié, sur des cellules contenant seulement du potassium ou du césium, que la relaxation de  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle$ , en l'absence de  $\langle S^0 \rangle$ , est bien exponentielle dans ces cas aussi et que la constante de temps de la relaxation par collisions K-K (ou Cs-Cs) est proportionnelle à  $P_K^{\text{sat}} / \sqrt{T}$  (ou  $P_{\text{Cs}}^{\text{sat}} / \sqrt{T}$ ).

### 3) Relaxation de $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle$ en présence de polarisation électronique

Nous avons montré (cf § IV-B-6) que, du fait des collisions d'échange des atomes de Rb entre eux et parce que  $T_e \ll T_{\text{Hp}}$ , la relaxation de  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle$  suit celle de  $\langle S^0 \rangle, \langle I^0 \rangle$ ; elle se fait avec les deux constantes de temps  $T'$  et  $T''$  décrivant l'évolution de ce produit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T'} = \frac{2}{\tau_{\text{np}}} \\ \frac{1}{T''} = \frac{1}{\tau_{\text{ep}}} + \frac{1}{\tau_{\text{np}}} \end{array} \right.$$

Ce sont des constantes de temps plus longues que  $T_e$ .

Nous avons étudié la relaxation de  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle$ , en présence de  $\langle S^0 \rangle$ , par la méthode du faisceau détecteur; c'est la seule utilisable, puisque  $P^{\text{D}}$

.../...

et  $F^d$  doivent avoir des caractéristiques totalement différentes :  $F^p$  est polarisé en  $\sigma^+$ ; la vapeur acquiert de la polarisation électronique  $\langle S^0 \rangle$  et hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ ;  $F^d$  est tel qu'il permet de détecter  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ . La figure 28 représente, dans deux cas, le signal sur  $F^d$ , après coupure de  $F^p$  (relaxation "dans le noir" de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ ), pour une cellule de  $^{85}\text{Rb}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) recouverte d'un enduit de paraffine deutérée :

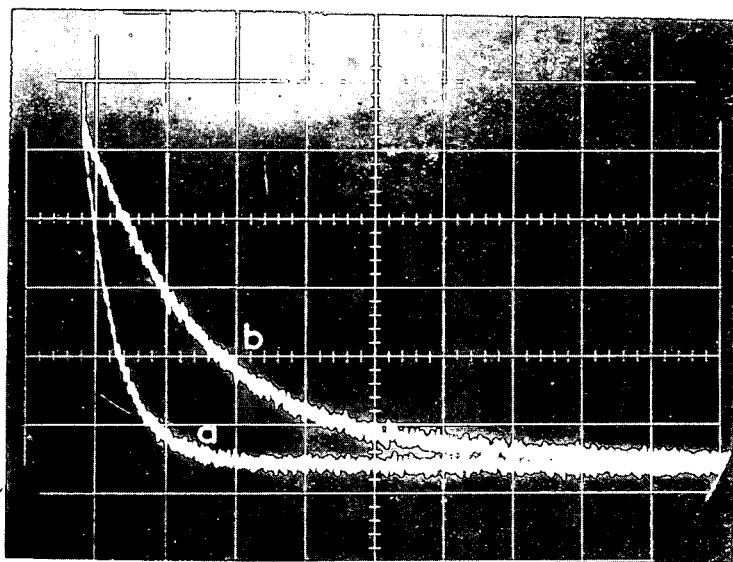


FIGURE 28

Courbe a : Juste après la coupure de  $F^p$ , on annule  $\langle S^0 \rangle$  par une impulsion de radiofréquence, à la fréquence Zeeman de  $^{85}\text{Rb}$  : la relaxation a été étudiée au paragraphe précédent; elle est dominée par l'échange et est rapide.

Courbe b : On laisse la vapeur relaxer en présence de  $\langle S^0 \rangle$ ; on voit bien que  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  relaxe plus lentement dans ce cas.

.../...

Remarquons que l'on a toujours  $\frac{T'}{T''} < \frac{\tau_{np}}{\tau_{ep}}$ ; il est plus difficile

de séparer les deux constantes de temps de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en l'absence de  $\langle S^0 \rangle$ , que les deux constantes de temps de la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$ .

Si  $\tau_{np}/\tau_{ep}$  est égal à 8, on doit avoir  $T'/T'' = 4,5$ ;  $T'$  et  $T''$  sont nettement distinctes. M. AYMAR-FEHRENBACH a pu vérifier, sur une cellule contenant  $^{87}\text{Rb}$  et 0,55 Torr de Krypton, que la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  fait bien intervenir 2 constantes de temps  $T'$  et  $T''$  dans le rapport 4,5, la relaxation de  $\langle S^0 \rangle$  faisant apparaître 2 constantes  $\tau_{np}$  et  $\tau_{ep}$  dans le rapport 8 (77).

Pour les cellules deutérées, les valeurs des rapports des constantes de temps mesurées (elles comprennent donc l'effet queusot) sont :

$$\frac{\tau_{np}}{\tau_{ep}} = 4,4 \quad (\text{d'où } \frac{T'}{T''} = 2,7) \quad \text{pour } ^{85}\text{Rb}$$

$$\frac{\tau_{np}}{\tau_{ep}} = 3,1 \quad (\text{d'où } \frac{T'}{T''} = 2,1) \quad \text{pour } ^{87}\text{Rb}$$

$T'$  et  $T''$  sont si voisines que, pratiquement, il est impossible de les séparer : la relaxation se fait avec une pseudo constante de temps  $\tau$ ,  $T'' < \tau < T'$ ; nous avons vérifié, sur  $^{85}\text{Rb}$  et sur  $^{87}\text{Rb}$ , qu'il en était bien ainsi. D'autre part, un calcul numérique (§ IV-B-4) (où nous ne tenons pas compte de l'effet queusot) a montré que  $\tau$  s'allonge, si  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  diminue : nous avons constaté expérimentalement que, lorsque  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  est divisé par un facteur 20,  $\tau$  augmente de 20% pour  $^{85}\text{Rb}$  et de 10% pour  $^{87}\text{Rb}$ . Ce calcul numérique a aussi montré que  $\tau$  s'allonge si  $T'_e$  diminue : nous avons mesuré un allongement de  $\tau$  de l'ordre de 10%, aussi bien pour  $^{85}\text{Rb}$  que pour  $^{87}\text{Rb}$ , lorsque la température de la cellule augmente et que  $T'_e$  passe de 0,1 à 0,03 s,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle^i$  restant très grand. Nous pouvons attribuer cet effet, soit à la variation de  $\tau$  avec  $T'_e$ , soit à la variation, qui se répercute sur  $\tau$ , des constantes de temps

.../...

$\tau_{ep}$  et  $\tau_{np}$  avec la température de la paroi, soit à l'ensemble des deux. Étant donné que l'allongement est très petit, nous n'avons pas cherché à déterminer l'importance respective des 2 causes précédentes.

4) Relaxation de la polarisation électronique longitudinale du niveau  $\phi = I+1/2$  lorsque  $\langle S^0 \rangle_{\phi} = 0$

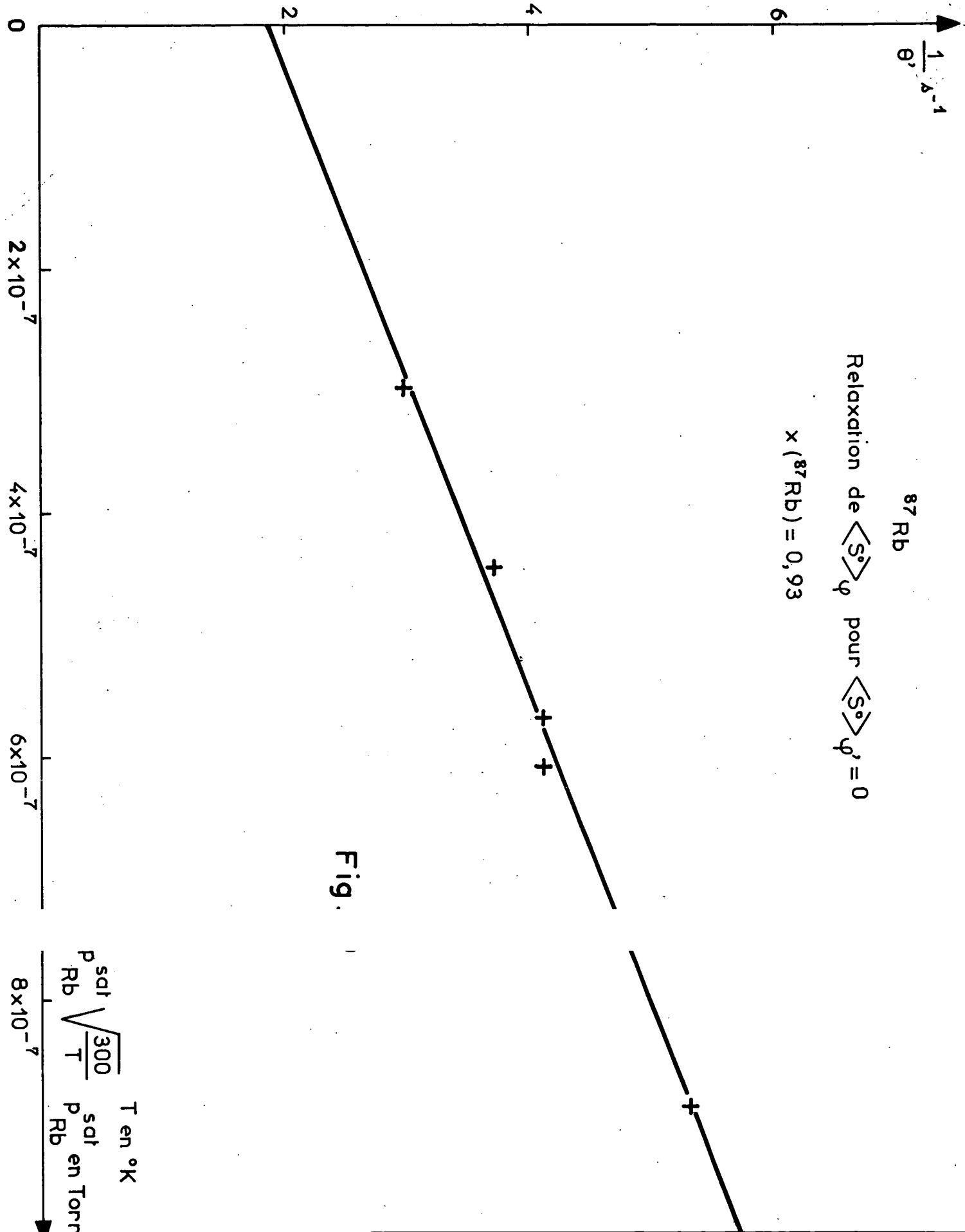
Les résultats théoriques et expérimentaux ayant été publiés (<sup>44</sup>), nous les rappellerons succinctement.

Comme nous l'avons vu, nous annulons  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  par un champ de radiofréquence tournant (cf § VI-B-3) qui n'est pas parfait : il subsiste une composante, tournant en sens inverse (de l'ordre de 0,5 % de  $h_x$ ), qui agit sur le niveau  $\phi$  et diminue  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$ . Dans ces conditions, la relaxation de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  s'effectue à partir de polarisations initiales qui sont peu élevées. D'après les résultats du § IV-B-5, cette relaxation doit être exponentielle (les termes -du second ordre- de cohérence dans l'évolution de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  étant négligeables) et la constante de temps est donnée à mieux de 10% près par (IV.9), soit :

$$(VII.2) \quad \frac{1}{\theta'} = \frac{1}{8T_e'} + \frac{1}{14} \left[ \frac{5}{T_{ep}} + \frac{9}{T_{np}} \right] \quad \text{pour } ^{87}\text{Rb}$$

$$(VII.3) \quad \frac{1}{\theta'} = \frac{1}{5,4T_e'} + \frac{1}{17} \left[ \frac{7}{T_{ep}} + \frac{10}{T_{np}} \right] \quad \text{pour } ^{85}\text{Rb}$$

Nous avons effectivement constaté que la relaxation était exponentielle. Nous avons éliminé la contribution du champ de radiofréquence à la relaxation par la méthode décrite plus haut (§ VI-B-3) et avons porté  $1/\theta'$  en fonction de  $p_{\text{Rb}}^{\text{sat}} / \sqrt{T}$  : nous obtenons une droite (fig. 29). On peut former, pour chaque isotope, le rapport entre la pente de la droite  $1/\theta' = f(p_{\text{Rb}}^{\text{sat}} / \sqrt{T})$  (équ. (VII.2) ou (VII.3) ) et celui de la droite  $1/T_{1H} = f(p_{\text{Rb}}^{\text{sat}} / \sqrt{T})$  (équ. (VII.1) ),  $T_{1H}$  étant le temps de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ ; nous trouvons 7,7 au lieu de la valeur théorique 8,0 pour <sup>87</sup>Rb et 5,0 (au lieu de 5,4) pour <sup>85</sup>Rb. Pour tester



l'influence du spin nucléaire sur la valeur de  $\theta'$ , nous avons formé le rapport des pentes des deux droites (équ. (VII.3) et (VII.2) ) relatives aux deux isotopes (les cellules contiennent le même nombre d'atomes à la même température). On trouve 1,53 au lieu de  $8/5,4 = 1,48$ .

Les mesures ont été faites par la méthode de Franzen; elles sont assez délicates et longues, car la valeur de  $\theta'$  est obtenue à partir de 4 ou 5 mesures pour des  $h_x$  différents, ces quatre ou cinq mesures devant être faites à la même température T, en s'assurant que les conditions de saturation de  $\langle S^0 \rangle_\phi$ , restent identiques tout au long de la mesure, c'est-à-dire que le champ magnétique H reste constant (pour être toujours à résonance) et que le champ de radiofréquence tournant reste réglé. En conclusion, nous pouvons dire que l'accord théorie-expérience est très bon.

### C) COLLISIONS D'ECHANGE ENTRE ATOMES DIFFERENTS

Nous décrivons d'abord une expérience qui nous a permis de montrer que c'est la polarisation électronique  $\langle \vec{S} \rangle$  et non la polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  qui se transfère lors d'une collision d'échange entre deux alcalins; nous donnons ensuite les résultats expérimentaux concernant la relaxation du rubidium en présence de césium, lorsque  $\langle S_{cs}^0 \rangle = 0$ .

#### 1) Transfert de la polarisation électronique lors d'une collision d'échange

Le but de l'expérience est de vérifier qu'un alcalin A, qui possède de la polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_A$ , mais pas de polarisation électronique ( $\langle S_A^0 \rangle = 0$ ), ne peut transmettre tout ou partie de sa polarisation hyperfine à un alcalin B par collision d'échange : l'obtention d'une orientation hyperfine de B,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_B$ , par collision avec A ne peut se faire que par l'intermédiaire des polarisations électroniques : si l'on oriente A de telle sorte que  $\langle S_A^0 \rangle \neq 0$ , B acquiert de la polarisation électronique,  $\langle S_B^0 \rangle \neq 0$ . Ceci entraîne que  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_B \neq 0$ .



L'expérience a été réalisée sur une cellule contenant  $A = {}^{85}\text{Rb}$  ( $p_{\text{Rb}} = 0,49 p_{\text{Rb}}^{\text{sat}}$ ) et  $B = \text{Cs}$  ( $p_{\text{Cs}} = 0,41 p_{\text{Cs}}^{\text{sat}}$ ). Nous orientons Rb à l'aide du faisceau  $F^{\text{P}}$ , dont la source émet la raie de résonance de Rb. Nous détectons la polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Cs}}$  de Cs à l'aide du faisceau détecteur  $F^{\text{d}}$  dont la source émet la raie de résonance de Cs (montage, cf § VI-B-4, fig. 22). Cette expérience comporte deux parties; les caractéristiques de  $F^{\text{d}}$  restent les mêmes (cf § V-B-3-c), celles de  $F^{\text{P}}$  changent de l'une à l'autre.

a)  $F^{\text{P}}$  est polarisé en  $\sigma^+$ . Il existe, pour Rb, des polarisations électronique et hyperfine  $\langle S_{\text{Rb}}^0 \rangle$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$ . On trouve, d'une part, qu'il existe aussi une polarisation électronique  $\langle S_{\text{Cs}}^0 \rangle$ , puisque, lorsqu'on applique un champ de radiofréquence à la fréquence Zeeman de Cs, la polarisation  $\langle S_{\text{Rb}}^0 \rangle$  est modifiée (cf paragraphe suivant et fig. 30); d'autre part, on observe, sur  $F^{\text{d}}$ , une polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Cs}}$ .

Comme nous l'avons déjà vu (cf § IV-B-3), il faut que  $\langle S^0 \rangle$  soit très grande pour qu'il en résulte une polarisation hyperfine appréciable. Dans le cas présent, pour que  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Cs}}$  soit grande, il faut que  $\langle S_{\text{Cs}}^0 \rangle$  soit très grande; il faut donc que  $\langle S_{\text{Rb}}^0 \rangle$  soit elle-même grande et que le mécanisme du transfert des polarisations électroniques entre Rb et Cs soit efficace.

Nous nous sommes placé dans les conditions expérimentales suivantes :

- le faisceau  $F^{\text{P}}$  comporte à la fois  $D_1$  et  $D_2$  (nous ne sommes plus obligé de mettre un filtre interférentiel sur  $F^{\text{P}}$ , parce que les longueurs d'ondes de  $F^{\text{P}}$  et  $F^{\text{d}}$  sont très différentes. On place, sur  $F^{\text{d}}$  en  $L^3$ , un filtre interférentiel ne laissant passer que la raie  $D_1$  de Cs. Ce filtre élimine la lumière parasite (raies de Rb) qui pourrait arriver sur  $\text{PM}_d$  et qui provient de  $F^{\text{P}}$ ).
- la cellule est à  $44^\circ\text{C}$ ; à cette température, dans cette cellule, le temps d'échange  $T_{\text{eRb-Cs}}$  de Rb, subissant des collisions avec Cs, est 13 ms et le temps d'échange  $T_{\text{eCs-Rb}}$  de Cs, subissant des collisions avec Rb, est 23 ms.

.../...

Dans ces conditions, le temps de pompage de Rb était bien plus court que  $T_{eRb-Cs}$ ; on obtient une bonne polarisation  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  de Rb. D'autre part,  $T_{eCs-Rb}$  est nettement plus court que le temps de relaxation de  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$  sur les parois; la polarisation électronique que le césium acquiert par échange n'est pas détruite immédiatement par relaxation sur les parois. Nous avons ainsi obtenu un signal  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  qui vaut 1,5% de la lumière transmise sur  $F^d$ . Il s'agit d'une polarisation hyperfine importante : si l'on oriente directement Cs en remplaçant la lampe à Rb de  $F^D$  par une lampe à Cs, le signal, représentant  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  sur  $F^d$ , vaut 6% de la lumière transmise sur  $F^d$  (la cellule étant à 25°C).

b) Nous créons, dans Rb, une polarisation hyperfine  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Rb}$ ,  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  restant nulle. Pour cela, nous plaçons sur  $F^D$ , qui n'est pas polarisé, un filtre hyperfin. Nous obtenons ainsi, pour Rb, un état dans lequel  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Rb}$  est grande et  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  est nulle. La cellule étant toujours à 44°C nous n'avons pu détecter aucun signal  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$ . Nous pouvons affirmer que  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  est inférieur à 10% de ce qu'il était dans l'expérience précédente.

## 2) Relaxation longitudinale de Rb en présence de Cs lorsque $\langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$

Nous voulons vérifier que la relaxation des observables  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$ ,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Rb}$  et  $\langle S_{Rb}^0 \rangle_\phi$  (lorsque  $\langle S_{Rb}^0 \rangle_\phi = 0$ ), due aux collisions d'échange avec Cs, se fait bien, lorsque  $\langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$ , suivant les équations (III.31), (III.27) et (III.32).

Remarquons, tout de suite, l'importance de la condition  $\langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$ . Elle est évidente sur la figure 30, qui représente la courbe du pompage optique de  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  à partir d'une polarisation électronique nulle dans une cellule contenant  $^{85}Rb$  et Cs, dans deux cas :

.../...

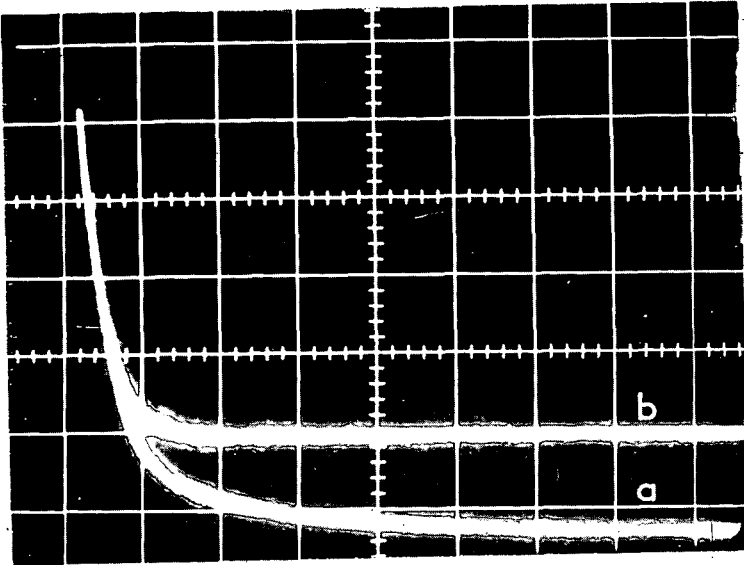


FIGURE 30

a- on laisse le césium acquérir de la polarisation électronique par échange avec Rb.

b- on annule en permanence  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$  par un champ de radiofréquence à la fréquence Zeeman de Cs.

L'orientation limite  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  atteinte est très différente dans les deux cas; elle est plus faible en b qu'en a, parce que les collisions Cs-Rb désorientent plus Rb lorsque  $\langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$  que lorsque  $\langle S_{Cs}^0 \rangle \neq 0$ . La relaxation de  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  est plus rapide si l'on maintient  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$  nulle. Cette expérience montre bien que  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  et  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$  sont couplées par échange.

Nous avons intérêt, dans ces expériences, à ce que les collisions Rb-Cs soient beaucoup plus fréquentes que les collisions Rb-Rb, pour que la relaxation de Rb soit essentiellement dominée par l'échange Rb-Cs. Pour cela, il faut  $n_{Rb} \ll n_{Cs}$ , mais  $n_{Rb}$  doit être suffisant pour que le signal sur Rb soit exploitable. Il faut aussi que la relaxation de Rb due à la paroi ne masque pas la relaxation due à l'échange Rb-Cs. Pour l'étude de  $^{85}Rb$ , nous avons effectué des mesures sur deux cellules; la première (I) contenait beaucoup plus de  $^{85}Rb$  que la seconde (II) ( $x_I(^{85}Rb) = 0,49$ ,  $x_{II}(^{85}Rb) = 0,17$ ).

.../...

La précision avec (II) était, en général, meilleure. L'étude de  $^{87}\text{Rb}$  a eu lieu sur une seule cellule (III) contenant peu de rubidium ( $x(^{87}\text{Rb}) = 0,21$ ).

a) Polarisation électronique  $\langle S_{\text{Rb}}^0 \rangle$

Nous avons montré (cf § IV-C) que, dans ce cas ( $\langle S_{\text{Cs}}^0 \rangle = 0$ ), l'évolution de  $\langle S_{\text{Rb}}^0 \rangle$ , sous l'action conjuguée de la relaxation sur la paroi et de l'échange, est décrite par deux constantes de temps. Nous avons (équ. (IV.17)) :

$$\langle S_1^0 \rangle = \langle Q_{1e} \rangle^i e^{-t/\tau_e} + \frac{\langle I_1 \rangle^i}{2\phi_1^2 - 1} e^{-t/\tau_n} \quad (\phi_1 = I(\text{Rb}) + \frac{1}{2})$$

avec

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_{ep}} + \frac{1}{T_{el}} = \frac{1}{\tau_{ep}} + \frac{1}{T_e}$$

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_{np}} + \frac{1}{T_n} = \frac{1}{\tau_{np}} + \frac{1}{2\phi_1^2 T_e}$$

Nous avons négligé les collisions Rb-Rb, ce qui est justifié, comme nous l'avons vu au § IV-C et dans l'appendice IV.

Nous avons effectivement observé (<sup>66</sup>), pour les deux isotopes  $^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$ , que la courbe de relaxation de  $\langle S^0 \rangle$  comporte deux constantes de temps.

On peut déduire de l'équation (IV.17) la contribution relative des deux constantes de temps  $\tau_e$  et  $\tau_n$ . Elle dépend des conditions initiales : lorsque le rubidium relaxe à partir d'un état totalement orienté, on trouve, pour la contribution de la constante de temps longue, 5/17 pour  $^{85}\text{Rb}$  et 3/7 pour  $^{87}\text{Rb}$ ; cette contribution devient d'autant plus importante que le rubidium relaxe à partir d'un état moins bien orienté. Nous avons vérifié qu'il en est

bien ainsi. Nous avons porté  $1/\tau_e$  et  $1/\tau_n$  en fonction de  $p_{Cs}^{sat}/\sqrt{T}$ ; on trouve bien deux droites. Le rapport de leurs pentes nous donne le rapport des deux constantes de temps de la relaxation de  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  par échange : il doit être égal à  $2\phi_1^2$ , soit 18 pour  $^{85}Rb$  et 8 pour  $^{87}Rb$ ; l'expérience nous donne  $13,8 \pm 5,5$  (cellule I), ou  $16,3 \pm 4,9$  (cellule II) et  $7,3 \pm 2,1$  (cellule III). Les valeurs données ici sont obtenues en calculant  $p_{Cs}^{sat}$  par la formule (V.7) de TAYLOR et LANGMUIR et en portant  $1/\tau_i$  en fonction de  $p_{Cs}^{sat}/\sqrt{T}$  (dans la référence (66), nous avons tracé  $1/\tau_i = f(p_{Cs}^{sat})$  et avons calculé  $p_{Cs}^{sat}$  par les formules de SMITHELLS (67). Il en résulte parfois une légère différence entre les deux résultats, bien inférieure aux erreurs expérimentales). Le rapport signal/bruit est bien meilleur avec la cellule I qu'avec la cellule II (I contient 3 fois plus d'atomes de Rb que II), mais la précision sur le rapport des pentes est très comparable, car ces pentes sont plus faibles avec I qu'avec II, le nombre d'atomes de Cs y étant moins important.

b) Polarisation électronique du niveau  $\phi_p \langle S_{Rb}^0 \rangle$  lorsque  $\langle S_{Rb}^0 \rangle_{\phi'} = 0$

Nous avons montré que, lorsqu'on maintient nulles  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$  et  $\langle S_{Rb}^0 \rangle_{\phi'}$ , l'évolution de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  est exponentielle, de constante de temps  $\theta''$ , telle que (équ. (IV.14)) :

$$\frac{1}{\theta''} = \frac{1}{4\phi_1^2 - 2} \left[ \frac{(\phi_1 - 1)(2\phi_1 + 1)}{T_{ep}} + \frac{(\phi_1 + 1)(2\phi_1 - 1)}{T_{np}} \right] + \frac{(2\phi_1^2 - \phi_1 + 1)}{4\phi_1^2 T_e} + \frac{(\phi_1 - 1)(2\phi_1 - 1)}{6\phi_1^2 T'_e} =$$

$$\frac{1}{\theta_p} + \frac{1}{\theta_e} + \frac{1}{\theta'_e}$$

Le premier terme tient compte des collisions sur la paroi, le second des collisions Rb-Cs (il est proportionnel à  $p_{Cs}^{sat}/\sqrt{T}$ , c'est celui qui nous intéresse ici), le troisième des collisions Rb-Rb. Les mesures ont porté sur les cellules II et III qui contiennent approximativement les mêmes nombres d'atomes

.../...

de rubidium et de césium. La contribution des collisions Rb-Rb est très faible, ici encore, pour deux raisons :

1. A nombre égal d'atomes, la relaxation par collisions entre atomes identiques est plus lente que celle par collisions entre atomes différents; en effet, l'échange des polarisations électroniques annule  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  dans une collision Rb-Cs, puisque  $\langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$ , mais ne diminue  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  que de la partie  $\langle S_{Rb}^0 \rangle_{\phi}$ , de la polarisation électronique qui passe dans le niveau  $\phi'$  lors d'une collision Rb-Rb. La relaxation de  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  due aux collisions entre atomes identiques -comme nous l'avons vu en VII-B-4- étant plus rapide pour  $^{85}Rb$  que pour  $^{87}Rb$ , sa contribution est plus importante sur la cellule II que sur la cellule III.

2. Le nombre d'atomes de Rb est bien inférieur au nombre d'atomes de césium ( $n_{Cs}/n_{Rb} \sim 16$ ).

La relaxation par collisions Rb-Rb ne représentant que 1 à 2% dans la cellule II et 4% environ dans la cellule III de la relaxation due aux collisions Rb-Cs, une imprécision sur sa valeur n'affectera pratiquement pas nos résultats. Dans les mesures données en (66), nous n'en avons d'ailleurs pas tenu compte.

La technique de mesures est la même que celle qui a déjà été appliquée en VII-B-4; mais il y a maintenant deux champs de radiofréquence présents en permanence, le champ tournant qui annule  $\langle S_{Rb}^0 \rangle_{\phi}$ , et, de plus, le champ linéaire qui annule  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$ .

Les mesures sur les cellules II et III nous ont confirmé que la relaxation est bien exponentielle. Après avoir soustrait l'effet des collisions Rb-Rb par la méthode exposée en VI-B-3, nous avons porté  $(\frac{1}{\theta^i} - \frac{1}{\theta^i_e})$  en fonction de  $p_{Cs}^{sat} / \sqrt{T}$  et avons effectivement obtenu une droite. Pour chaque

cellule, nous avons formé le rapport entre les pentes des deux droites donnant  $\frac{1}{\tau_e}$  et  $\frac{1}{\tau_n}$  en fonction de  $p_{Cs}^{sat} / \sqrt{T}$  et la pente de la droite que nous venions de tracer. (Rappelons que  $\tau_e$  et  $\tau_n$  sont les constantes de temps relatives à  $\langle S^0 \rangle$  : voir paragraphe ci-dessus). Ces rapports sont égaux au rapport des temps  $\theta_e/T_{eL}$  et  $\theta_e/T_n$ . On trouve  $2,15 \pm 0,50$  et  $0,132 \pm 0,024$  pour la cellule II ( $^{85}Rb$ ) (les valeurs théoriques sont 2,25 et 0,125). Les nombres correspondants pour la cellule III ( $^{87}Rb$ ) sont  $2,7 \pm 1,0$  et  $0,37 \pm 0,12$  (valeurs théoriques : 2,3 et 0,29). L'accord est bon étant donnée la difficulté des mesures.

### 3) Relaxation de $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle_{Rb}$

Nous avons montré (§ IV-C) que la relaxation de  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle_{Rb}$ , lorsque  $\langle S_{Rb}^0 \rangle$  et  $\langle S_{Cs}^0 \rangle$  sont nulles, est exponentielle, de constante de temps  $T_H'$  : (équ. (IV.12)) :

$$\frac{1}{T_H'} = \frac{1}{T_{Hp}} + \frac{1}{T_H} + \frac{1}{T_e'} = \frac{1}{T_{Hp}} + \frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_e'}$$

le rapport  $T_e'/T_e$  est approximativement égal à  $\frac{n_{Rb}}{n_{Cs}}$  puisque, comme nous le verrons (chapitre VIII),  $\pi\sigma_{Cs-Cs}^2$  et  $\pi\sigma_{Rb-Cs}^2$  sont du même ordre de grandeur. Environ 30% dans la cellule I et 10% dans les cellules II et III de la relaxation par échange est due aux collisions Rb-Rb. Il faut donc bien connaître à la fois le temps de relaxation global de  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle_{Rb}$  et la contribution des collisions Rb-Rb pour que la précision sur la valeur de  $T_e$  (collisions Rb-Cs) soit bonne (la relaxation sur la paroi est lente).

Nous avons vérifié sur les trois cellules que la relaxation de  $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle_{Rb}$ , lorsque  $\langle S_{Rb}^0 \rangle = \langle S_{Cs}^0 \rangle = 0$ , est bien exponentielle. Nous avons soustrait l'effet des collisions Rb-Rb par la méthode indiquée en V-C-2 et avons porté  $\frac{1}{T_H'} - \frac{1}{T_e'} = \frac{1}{T_{Hp}} + \frac{1}{T_H}$  en fonction de  $p_{Cs}^{sat} / \sqrt{T}$ ; nous avons

.../...

bien obtenu une droite. Nous avons alors formé les rapports  $T_H/T_{e\lambda}$  et  $T_H/T_N$ ; théoriquement, ils valent 1 et 0,556 pour  $^{85}\text{Rb}$ , 1 et 0,125 pour  $^{87}\text{Rb}$ . Nous avons effectué les premières mesures (<sup>57</sup>) par la méthode de Franzen; les résultats sont rapportés dans le tableau VI et sont désignés par F (ils diffèrent légèrement de ceux de la référence (<sup>57</sup>), en particulier parce que les valeurs de  $x$  ont été corrigées : nous avons repris, dans l'intervalle, l'analyse des mesures d'absorption en tenant compte de la différence des diamètres des diverses cellules). Nous avons, de plus, mesuré la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$  par la méthode du faisceau détecteur; les résultats sont donnés dans le tableau VI et désignés par D. Dans les deux cas, ils sont en bon accord avec l'expérience.

#### 4) Conclusion

Nous rassemblons, dans le tableau VI de la page 187, tous les résultats expérimentaux, concernant les collisions entre atomes différents, que nous avons obtenus. Ce tableau montre bien qu'il y a accord entre les résultats théoriques et expérimentaux.

#### D) RELAXATION PAR ECHANGE DANS UNE CELLULE CONTENANT DU GAZ TAMPON

Nous rapportons maintenant brièvement des mesures qui indiquent que les sections efficaces d'échange peuvent être déterminées, en toute sécurité, en présence de pressions importantes de gaz tampon. Nous avons mesuré le temps de relaxation  $\tau_{\text{H,Ne}}$  de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$ , lorsque  $\langle S_{\text{Rb}}^0 \rangle = 0$ , dans des cellules contenant une vapeur saturante de  $^{85}\text{Rb}$  et respectivement 170, 250 et 400 Torr de Néon. Le signal  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$  était bon sur la cellule contenant 170 Torr de Néon (signal/bruit = 15) mais, sur les deux autres, l'élargissement et le déplacement des raies d'absorption optique diminuaient l'efficacité du pompage et de la détection; le rapport signal/bruit passait à 10 sur la cellule contenant 250 Torr et à 6 sur celle contenant 400 Torr. Nous avons trouvé

.../...



Observable	I ( <sup>85</sup> Rb et Cs) $x_{85Rb} = 0,49$ ; $x_{Cs} = 0,42$		II ( <sup>85</sup> Rb et Cs) $x_{85Rb} = 0,17$ ; $x_{Cs} = -$		III ( <sup>87</sup> Rb et Cs) $x_{87Rb} = 0,21$ ; $x_{Cs} = 0,77$	
	théorique	observé	théorique	observé	théorique	observé
$\langle S^0 \rangle$	18	13,8±5,5	18	16,3±4,9	8	7,3±2,1
$\langle S^0 \rangle_\phi$	2,25	-	2,25	2,15±0,50	2,3	2,7±1,0
	0,125	-	0,125	0,132±0,024	0,29	0,37±0,12
$\langle S \cdot \vec{I} \rangle$	1	0,91±0,24	1	0,80±0,21	1	1,09±0,21
	1	0,88±0,22	1	-	1	1,04±0,18
$\langle S \cdot \vec{I} \rangle$	0,56	0,66±0,11	0,556	0,492±0,106	0,125	0,148±0,025
	0,56	0,64±0,10	0,556	-	0,125	0,142±0,019

TABLEAU VI

que la pente de la droite  $1/\tau_{H,Ne} = f(p_{Rb}^{sat}/\sqrt{T})$  était, dans les trois cas, la même que celle que l'on obtient pour une cellule sans gaz tampon et contenant  $^{85}Rb$  sous sa pression de vapeur saturante. C'est bien ce que l'on prévoit théoriquement (cf appendice V).

#### E) CONCLUSION

Toutes les prévisions théoriques concernant la relaxation par échange entre atomes identiques ou différents des observables  $\langle S^0 \rangle$ ,  $\langle S^0 \rangle_\phi$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  ont été entièrement confirmées par l'expérience. En particulier, en l'absence de polarisation électronique,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  relaxe toujours avec une seule constante de temps indépendante du spin nucléaire et liée à la section efficace d'échange  $\pi\sigma^2$  dont elle permet la détermination.

On peut, enfin, faire les remarques suivantes :

H.C. BERG (68) a comparé des temps de relaxation d'échange longitudinaux et transversaux pour la relaxation de l'hydrogène atomique par collisions avec H et D et même avec des molécules : NO (qui comporte un électron non apparié) et O<sub>2</sub> (qui comporte deux électrons non appariés). Ses mesures ont porté sur la relaxation de la différence des populations des deux niveaux (F = 1, m = 0) et (F = 0, m = 0) et sur celle de la cohérence entre ces deux niveaux. Il a calculé théoriquement le rapport de ces temps de relaxation, dans chacun des cas. Pour les collisions H-H et H-D, le résultat est le même que celui que nous obtenons avec la théorie générale exposée ici (§ III-B-3-d). Il a vérifié qu'il y avait accord entre les résultats théoriques et expérimentaux. De même, S. CRAMPTON (68, note) a observé que la raie (F = 1, m = 0) → (F = 0, m = 0) de l'hydrogène n'était pas déplacée par les collisions avec le deutérium, comme nous le prévoyons en III-B-6. Dans ces deux cas, il y a donc encore confirmation de la théorie des collisions par échange.

.../...

C H A P I T R E   V I I I

=====

MESURES DE SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE SPINS ELECTRONIQUES

A) INTRODUCTION. PRINCIPE DES MESURES

Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à la détermination de la valeur absolue de la section efficace d'échange  $\pi\sigma_{AB}^2$ . Comme nous l'avons vu, elle est liée à la constante de temps  $T_e$  de l'évolution exponentielle de  $\langle \vec{S}_A \cdot \vec{I}_A \rangle$ , sous l'effet des collisions d'échange avec B, en absence de polarisation électronique  $\langle S_A^0 \rangle$ , par la relation :

$$\frac{1}{T_e} = \bar{v} (\pi\sigma_{AB}^2) N_B$$

Nous avons décrit en V-C-2 la méthode de mesure de  $T_e$ . La formule (V.5) donne  $1/T_e$  en explicitant la vitesse relative  $\bar{v}$ . Reste la question de la mesure de  $N_B$ . Nous avons dit, en V-C-1, comment nous mesurons le rapport  $x_B$  (indépendant de la température dans les limites où nous opérons) de la tension de vapeur de B dans la cellule, à la tension de vapeur saturante. Celle-ci a été mesurée par différents auteurs pour les divers alcalins. Il demeure cependant un problème que nous avons soulevé en V-C-1, en ce sens que les diverses références donnent des valeurs assez différentes pour les tensions de vapeur.

Aussi, nous présentons deux sortes de résultats :

1. valeurs des rapports de sections efficaces de 2 alcalins, que nous avons obtenues sans avoir à nous préoccuper de la valeur des tensions de vapeur saturantes. La méthode utilisée est exposée dans le prochain paragraphe.

.../...

2. valeurs absolues de sections efficaces calculées à partir de valeurs de  $p^{\text{sat}}$  données dans diverses références et que nous avons choisies selon des critères exposés en V-C (essentiellement, nous voulons que les résultats déduits de 1 et 2 soient compatibles).

## B) MESURES DE RAPPORTS DE SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE

Nous décrivons comment nous avons obtenu la valeur des rapports des sections efficaces Cs-Cs, Cs-Rb et Rb-Rb.

### 1.) Mesures

Nous faisons diverses mesures d'absorption optique et de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ , en absence de polarisation électronique, sur trois cellules I, II, III.

- I ne contient que du rubidium ( $N_{\text{Rb}}$  atomes/cm<sup>3</sup>)
- II contient du rubidium et du césium ( $n_{\text{Rb}}$  et  $n_{\text{Cs}}$  atomes/cm<sup>3</sup>)
- III ne contient que du césium ( $N_{\text{Cs}}$  atomes/cm<sup>3</sup>).

Nous obtenons ainsi :

- par l'étude de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$  :

- (1)  $\tau_{\text{Rb}}$ , temps d'échange dans I dû aux collisions Rb-Rb.
- (2)  $T_{\text{Rb}}$ , temps d'échange dans II dû aux collisions Rb-Rb et Rb-Cs.

$T_A$  (A est Rb ou Cs) s'obtient en soustrayant, du temps de relaxation mesuré  $T_{\text{mes}}$ , la contribution de la paroi :

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_{\text{mes}}} - \frac{1}{T_{\text{Hp}}}$$

Pour que  $T_A$  soit connu avec une bonne précision, il faut que le temps de relaxation sur la paroi,  $T_{\text{Hp}}$ , soit le plus long possible ( $T_{\text{Hp}} \gg T_A$ ) : les mesu-

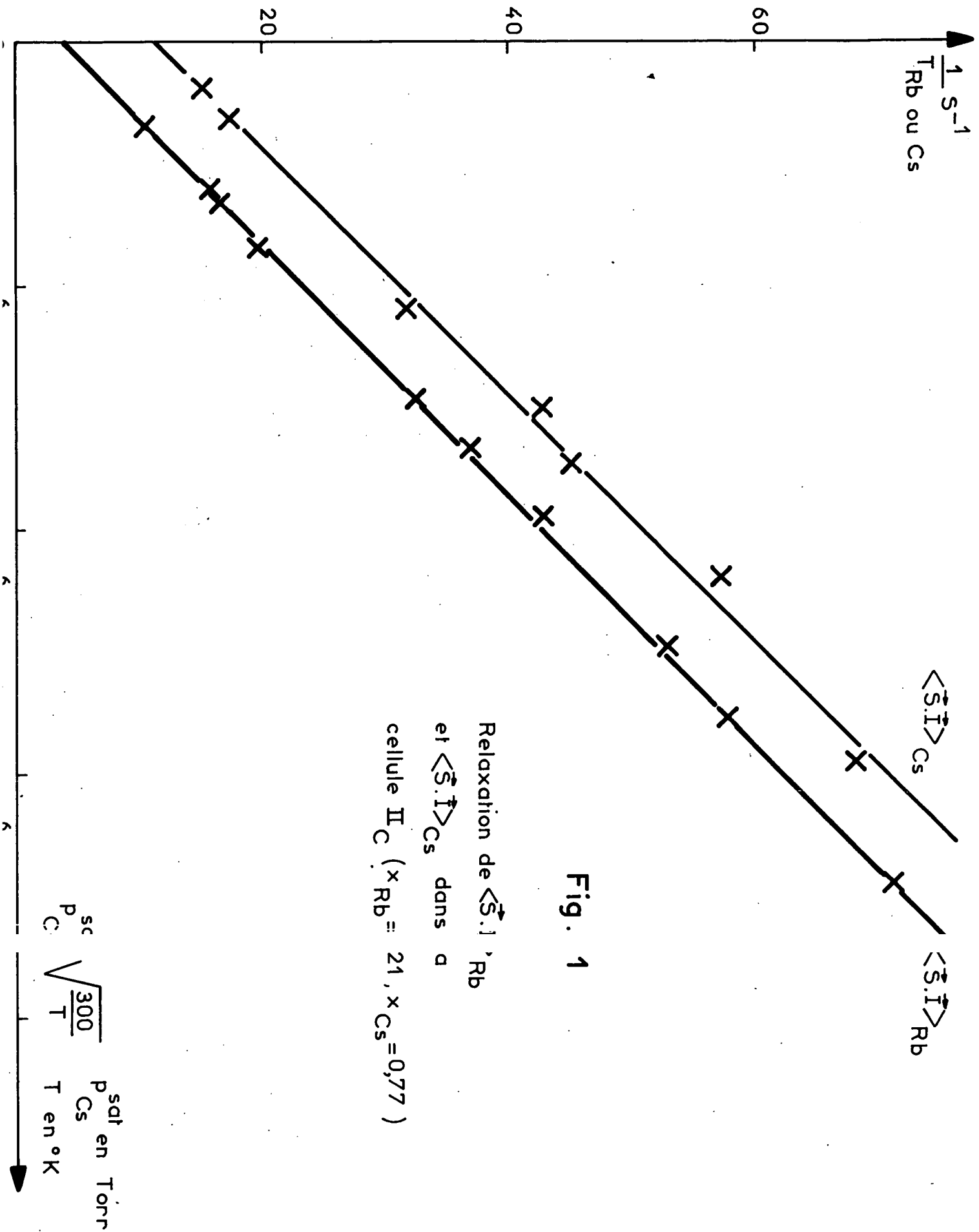
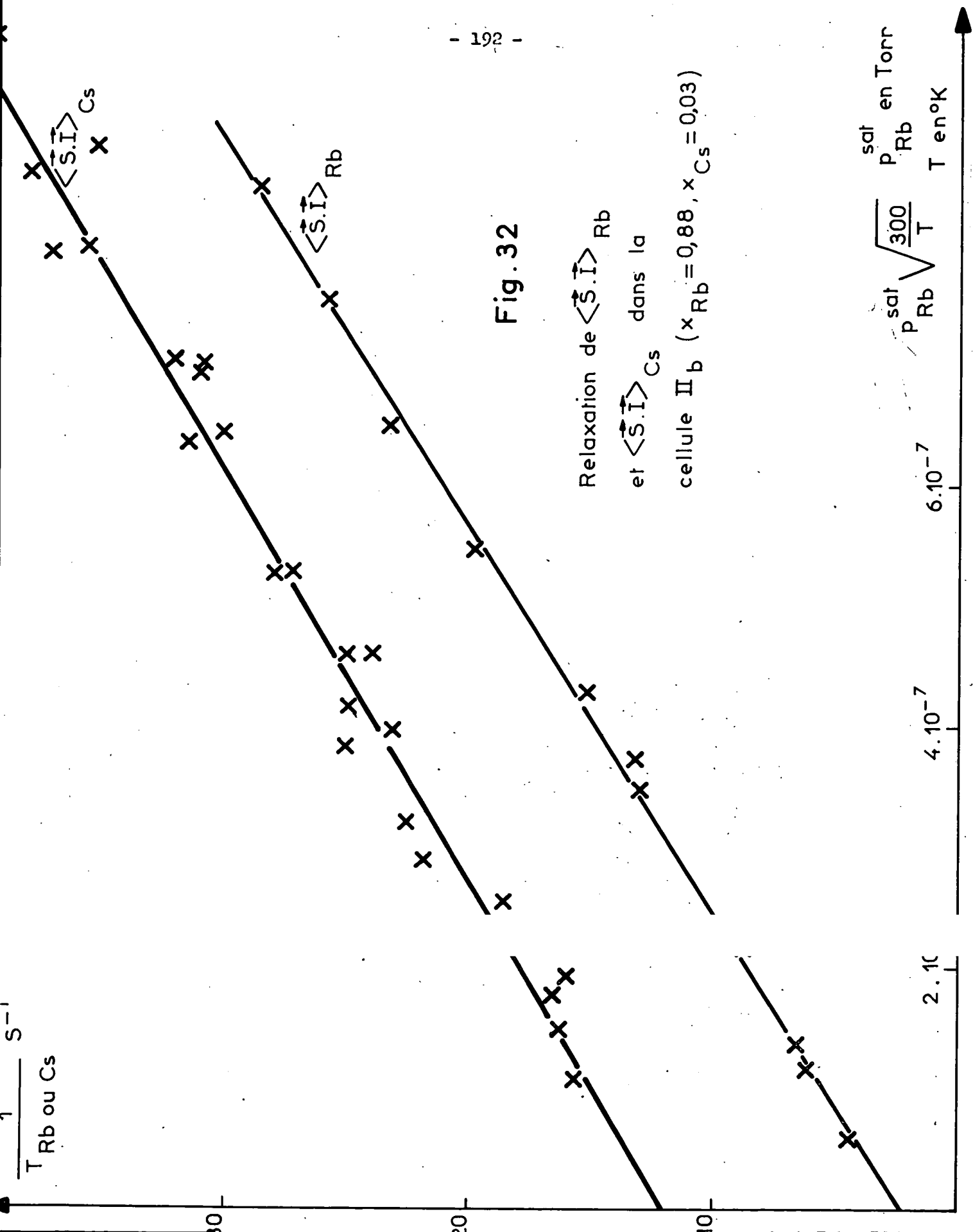


Fig. 1



res ont été effectuées sur des cellules à enduits de paraffine deutérée sans gaz tampon. Pour le rubidium,  $T_{Hp}$  est long ( $T_{Hp} \sim \frac{1}{2}$  s); il est beaucoup plus court pour le césium ( $T_{Hp} \sim \frac{1}{11}$  s); l'imprécision sur  $T_{Cs}$  est plus grande que celle sur  $T_{Rb}$ .

- par l'étude de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  :

• (3)  $T_{Cs}$ , temps d'échange dans II dû aux collisions Cs-Rb et Cs-Cs.

• (4)  $\tau_{Cs}$ , temps d'échange dans III dû aux collisions Cs-Cs.

- par les mesures d'absorption optique :

• (5)  $n_{Rb}/N_{Rb} = y_{Rb}$

• (6)  $n_{Cs}/N_{Cs} = y_{Cs}$

Les résultats des mesures (2) et (3) sont portés sur les figures 31 et 32 pour deux cellules de type II différentes.

## 2) Analyse des résultats des mesures

Deux méthodes sont possibles :

### Méthode 1

Elle a déjà été décrite (<sup>46</sup>). Nous rappelons ici comment on obtient la valeur du rapport  $\pi\sigma_{Rb-Rb}^2/\pi\sigma_{Rb-Cs}^2$ .

Dans la cellule II, le temps de relaxation  $T_{Cs=Rb}$  de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$ , dû aux collisions Cs-Rb, est tel que :

$$(VIII.1) \quad \frac{1}{T_{Cs-Rb}} = \frac{1}{T_{Cs}} - \frac{y_{Cs}}{\tau_{Cs}},$$

$\tau_{Cs}$ ,  $T_{Cs}$  et  $y_{Cs}$  étant donnés par (4), (3), (6).

$T_{Cs-Rb}$  est connu avec une bonne précision si  $y_{Cs}/\tau_{Cs} \ll 1/T_{Cs}$  : il faut que la relaxation dominante pour  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  soit due aux collisions Cs-Rb, les col-

.../...

lisions Cs-Cs ne représentant qu'une faible correction ( $y_{Cs}$  doit être petit). Nous avons pris  $n_{Cs}$  le plus petit possible (le signal  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  restant acceptable) et  $n_{Rb}$  le plus grand possible (cf VII-C-2).

Ainsi, nous avons :

$$\frac{1}{T_{Cs-Rb}} = 2\pi\sigma^2_{Cs-Rb} \sqrt{\frac{2RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_{Cs}} + \frac{1}{M_{Rb}} \right)} n_{Rb} \quad (\text{cf figure 33})$$

Par ailleurs, la mesure (1) donne :

$$\frac{1}{\tau_{Rb}} = 2\pi\sigma^2_{Rb-Rb} \sqrt{\frac{4RT}{\pi M_{Rb}}} N_{Rb}$$

et la mesure (5)  $n_{Rb}/N_{Rb}$ . Nous en déduisons  $\pi\sigma^2_{Rb-Rb}/\pi\sigma^2_{Rb-Cs}$ .

Ce rapport a donc été obtenu à partir des mesures (1), (3), (4), (5), (6); leurs imprécisions s'ajoutent; si  $y_{Cs}$  est petit, les incertitudes sur (4) et (6) ont une répercussion assez faible sur le résultat final. La mesure (2) est inutile; sur la cellule II, seule l'étude de la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$  est nécessaire. En conclusion, si  $y_{Cs}$  est petit, cette méthode d'analyse des résultats nécessite 4 mesures précises : deux de relaxation, (1) et (3) et deux d'absorption optique donnant  $n_A/N_A$  (5) sur deux cellules différentes.

L'ensemble des mesures (1), (2), (4), (5), (6) faites en remplaçant la cellule II par une cellule II', contenant peu de rubidium mais beaucoup de césium, donne, par contre,  $\pi\sigma^2_{Cs-Cs}/\pi\sigma^2_{Rb-Cs}$ .

Le tableau VII résume les résultats obtenus sur 3 cellules II<sub>a</sub>, II<sub>b</sub>, II<sub>c</sub>. Il y figure dans les diverses colonnes :

- 1) A, le nom de l'alcalin (Rb ou Cs) sur lequel a été mesurée la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ .
- 2)  $y_{Rb}$ .

.../...

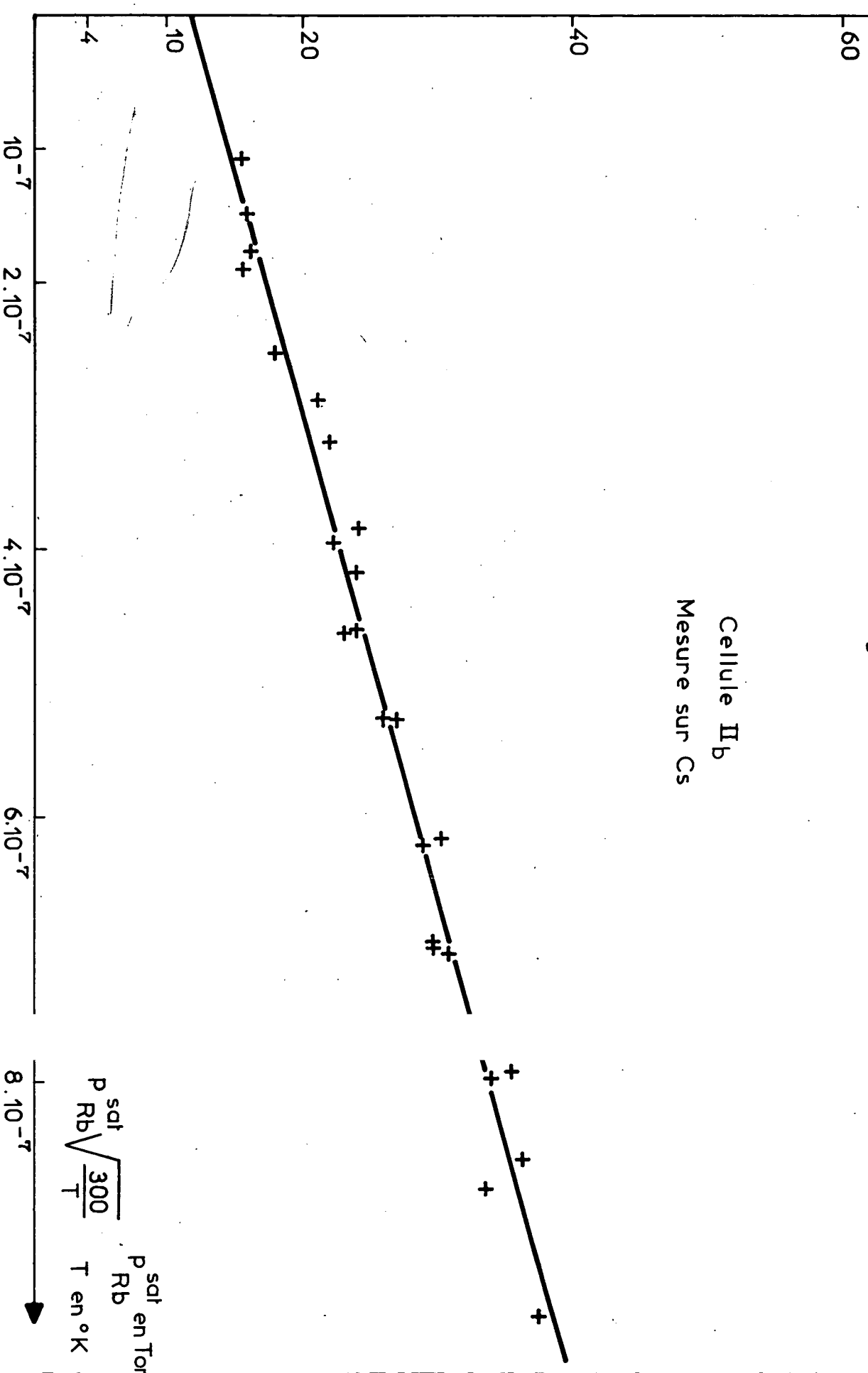


$$\left( \frac{1}{T_{Cs-Rb}} + \frac{1}{T_{Hp}} \right) s^{-1}$$

Fig. 33

Cellule II<sub>b</sub>

Mesure sur Cs



$$p_{Rb}^{sat} \sqrt{\frac{300}{T}}$$

$p_{Rb}^{sat}$  en Torr

T en °K

TABLEAU VII

Cellule II	A	$\gamma_{Rb}$	(1)	(2)	$\gamma_{Cs}$	(3)	n = $n_{Rb}/n_{Cs}$	$Z_{Rb}/Z_{Cs}$	(6)		(7)	(8)
									Probabilité de désorientation			
									paroi	Rb Cs		
II <sub>a</sub> ( <sup>85</sup> Rb et Cs)	Cs	0,53±0			0,45±0,04	1/3,5	1/2	1/2,5	0,32	0,22	0,46	— α=0,84±0,07
	Rb								0,10	0,26	0,64	
II <sub>b</sub> ( <sup>85</sup> Rb et Cs)	Cs	0,95±0			0,028±0,006	8,5/1	12/1		0,40	0,55	0,05	β=0,93±0,09
	Rb								0,08	0,08	0,84	
II <sub>c</sub> ( <sup>87</sup> Rb et Cs)	Rb	0,22±0			0,52±0,02	1/15	1/11		0,08	0,08	0,84	α=0,89±0,05

$$\frac{\pi \sigma^2 F}{\pi \sigma^2 C} = 0,90 \pm 0,02$$

$$\frac{\pi \sigma^2 F}{\pi \sigma^2 C} = 0,96 \pm 0,06$$

$$\frac{\pi \sigma^2 F}{\pi \sigma^2 C} = 0,86 \pm 0,08$$

$$\alpha = \frac{\pi \sigma^2 F}{\pi \sigma^2 C}$$

$$\beta = \frac{\pi \sigma^2 F}{\pi \sigma^2 C}$$

$$\frac{\pi \sigma^2 F}{\pi \sigma^2 C}$$

d'où

3)  $y_{Cs}$ .

4)  $n_{Rb}/n_{Cs}$ , le rapport des nombres d'atomes de Rb et de Cs dans les conditions expérimentales;  $\frac{n_{Rb}}{n_{Cs}} \propto \frac{y_{Rb}}{y_{Cs}} \cdot \frac{p_{Rb}^{sat}}{p_{Cs}^{sat}}$ . Il n'est donné ici qu'à titre indicatif et

ne sert pas pour l'exploitation des résultats. Il est entaché de l'erreur sur les tensions de vapeur saturantes.

5)  $Z_{Rb}/Z_{Cs}$ , le rapport des fréquences de collision A-Rb et A-Cs :

$$\frac{Z_{Rb}}{Z_{Cs}} = \frac{\bar{v}_{A-Rb} \pi \sigma_{A-Rb}^2 n_{Rb}}{\bar{v}_{A-Cs} \pi \sigma_{A-Cs}^2 n_{Cs}}$$

Nous verrons que  $\pi \sigma_{A-Rb}^2 \sim \pi \sigma_{A-Cs}^2$ , mais les vitesses sont telles que  $\bar{v}_{A-Rb} > \bar{v}_{A-Cs}$ ; il en résulte  $Z_{Rb}/Z_{Cs} > n_{Rb}/n_{Cs}$ . La valeur indiquée correspond

à l'alcalin A qui figure dans la colonne 1, mais elle est du même ordre de grandeur, que A soit Rb ou Cs. Si  $Z_{Rb}/Z_{Cs} \ll 1$ , l'effet des collisions A-Cs l'emporte : la cellule est bien adaptée à l'étude des collisions de A avec Cs mais pas à l'étude inverse; elle permet de comparer  $\pi \sigma_{Rb-Cs}^2$  à  $\pi \sigma_{Cs-Cs}^2$ . C'est le cas de la cellule II<sub>c</sub>; au contraire, II<sub>b</sub> est utile pour évaluer  $\pi \sigma_{Rb-Rb}^2 / \pi \sigma_{Rb-Cs}^2$ . La cellule II<sub>a</sub> contient des quantités de Rb et de Cs trop voisines et ne peut donner avec précision aucun de ces deux rapports.

6) La probabilité relative de désorientation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_A$  par chacun des trois types de collision suivants : la paroi, échange A-Rb, échange A-Cs. Ces probabilités sont évaluées pour une valeur moyenne de la tension de vapeur de A explorée au cours des mesures.

7) Cette colonne indique les résultats de nos mesures (69) en posant :

$$(VIII.2) \quad \alpha = \frac{\pi \sigma_{Rb-Cs}^2}{\pi \sigma_{Cs-Cs}^2} \quad \beta = \frac{\pi \sigma_{Rb-Rb}^2}{\pi \sigma_{Rb-Cs}^2}$$

.../...

Méthode 2

Elle utilise essentiellement les résultats des mesures (2) et (3) faites sur la même cellule II: à la même température, dans ces deux mesures,  $n_{Rb}$  d'une part,  $n_{Cs}$  d'autre part sont les mêmes. Nous avons :

$$(VIII.3) \quad \frac{1}{T_{Rb}} = \bar{v}_{Rb-Cs} \pi \sigma_{Rb-Cs}^2 n_{Cs} + \bar{v}_{Rb-Rb} \pi \sigma_{Rb-Rb}^2 n_{Rb}$$

$$(VIII.4) \quad \frac{1}{T_{Cs}} = \bar{v}_{Cs-Cs} \pi \sigma_{Cs-Cs}^2 n_{Cs} + \bar{v}_{Cs-Rb} \pi \sigma_{Cs-Rb}^2 n_{Rb}$$

avec  $\bar{v}_{A-B} = 2 \sqrt{\frac{2RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}$

A la limite où  $n_{Rb} \ll n_{Cs}$ , le rapport  $T_{Cs}/T_{Rb}$  nous donne immédiatement  $\alpha = \pi \sigma_{Rb-Cs}^2 / \pi \sigma_{Cs-Cs}^2$  sans que nous ayons à connaître  $n_{Rb}$  et  $n_{Cs}$ . On a, en effet, en employant les notations (VIII.2) et  $n = n_{Rb}/n_{Cs}$  :

$$(VII.5) \quad \frac{T_{Cs}}{T_{Rb}} = \sqrt{\frac{M_{Rb} + M_{Cs}}{2M_{Rb}}} \alpha \frac{1 + \sqrt{\frac{2M_{Cs}}{M_{Rb} + M_{Cs}}} \beta n}{1 + \sqrt{\frac{M_{Rb} + M_{Cs}}{2M_{Rb}}} \alpha n} = 1,132\alpha \frac{1 + 1,105 \beta n}{1 + 1,132 \alpha n}$$

Si  $n \ll 1$ , nous avons  $T_{Cs}/T_{Rb} = 1,132\alpha$  (inversement, si  $n \gg 1$ , nous obtenons  $\beta$  par  $T_{Cs}/T_{Rb} = 1,105\beta$ ).

De façon générale, nous connaissons un bon ordre de grandeur de  $n$ , puisque des mesures d'absorption optique donnent  $n_{Rb}/n_{Rb}^{sat}$  et  $n_{Cs}/n_{Cs}^{sat}$  et que nous avons  $n_{Rb}^{sat}$  et  $n_{Cs}^{sat}$  par les formules de LANGMUIR et al (cf § V-C); d'autre part, nous avons obtenu  $T_{Cs}/T_{Rb}$  à partir de (2) et (3); par conséquent, si nous connaissons  $\beta$ , nous pouvons calculer  $\alpha$  à partir de (VII.5) et inversement.

.../...

Un calcul d'erreurs permet d'établir la relation approchée  $da + n d\beta = 0$  entre les incertitudes  $da$  et  $d\beta$  sur  $\alpha$  et  $\beta$ . Il résulte de cette relation que le rapport  $T_{Cs}/T_{Rb}$  donne  $\alpha$  si  $n$  est petit et  $\beta$  si  $n$  est grand. On peut aussi montrer qu'une incertitude sur  $n$  entraîne une incertitude négligeable sur  $\alpha$  ou  $\beta$ . Ainsi, la cellule  $II_c$  permet d'obtenir  $\alpha$ , la cellule  $II_b$   $\beta$ , la cellule  $II_a$  donne  $\alpha$ .  $II_a$  donne aussi  $\beta$ , mais avec une incertitude trop grande.

L'analyse des résultats expérimentaux par cette méthode fait intervenir 2 mesures précises (de relaxation) sur la même cellule, au lieu des quatre mesures pour la méthode 1.

Comparaison des sections efficaces  $\pi\sigma_{A-B}^2$  pour deux isotopes  $B'$  et  $B''$  de  $B$  ( $^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$ )

Nous utilisons une variante de la méthode 2.

La théorie prévoit que ces sections efficaces sont égales; l'expérience, comme nous allons le voir, confirme ce résultat (c'est pourquoi, dans ce qui précède, nous n'avons pas précisé quel isotope de Rb nous considérons). Si  $\pi\sigma_{B'-A}^2 = \pi\sigma_{B''-A}^2$ , à nombre égal d'atomes de  $A$ , la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_B$  due à l'échange se fait avec la même constante de temps pour  $B'$  et  $B''$ , puisqu'elle ne dépend pas du spin nucléaire (nous négligeons la faible différence des vitesses relatives moyennes  $B'-A$  et  $B''-A$ ). Dans une cellule contenant seulement  $B'$  et  $B''$ , à la même température,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{B'}$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{B''}$  doivent relaxer avec la même constante de temps (si le temps de relaxation paroi est le même pour  $B'$  et  $B''$ ). C'est ce que confirme l'expérience <sup>(15)</sup><sup>(16)</sup>. M.A. BOUCHIAT a ainsi montré que  $\pi\sigma_{^{85}\text{Rb}-^{85}\text{Rb}}^2 = \pi\sigma_{^{85}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}}^2 = \pi\sigma_{^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}}^2$ . Si maintenant, nous avons une cellule qui contient  $A$  en plus de  $B'$  et de  $B''$ ,  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{B'}$  et  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{B''}$  doivent encore relaxer avec la même constante de temps si  $\pi\sigma_{B'A}^2 = \pi\sigma_{B''A}^2$ , puisque, par rapport à l'expérience précédente, on a une cause de relaxation supplémentaire qui est la même pour  $B'$  et  $B''$ . Une différence éventuelle entre ces deux

.../...

sections efficaces est d'autant plus susceptible d'apparaître que la cellule contient beaucoup d'atomes A et peu d'atomes B' et B'', et que le temps de relaxation sur la paroi est plus long. Nous avons ainsi trouvé, à l'aide d'une cellule contenant le mélange  $^{85}\text{Rb}$  (7%),  $^{87}\text{Rb}$  (7%) et Cs (86%), que :

$$\pi\sigma^2_{87\text{Rb-Cs}} = \pi\sigma^2_{85\text{Rb-Cs}} \quad \text{à } 3\% \text{ près}$$

Les résultats donnant le temps de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$ , pour  $^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$  en fonction de  $n_{\text{Cs}}$ , sont portés sur la figure 34 (les temps de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  sur la paroi sont très peu différents pour  $^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$  et sont beaucoup trop longs pour avoir un effet appréciable).

Pour toutes ces mesures, il est essentiel que nous comparions des temps de relaxation mesurés sur  $^{85}\text{Rb}$  et  $^{87}\text{Rb}$  à la même température. La valeur absolue de cette température, par contre, a peu d'importance. Une erreur dans l'étalonnage de nos thermocouples n'affecte pas les résultats.

### C) VALEURS ABSOLUES DE SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE

Elles sont connues avec une précision bien moins bonne que les rapports entre sections efficaces, car, même si la formule donnant  $p^{\text{sat}}$  en fonction de T était très précise, une incertitude de l'ordre de  $\pm 0,8^\circ\text{C}$  sur la valeur absolue de T entraîne une incertitude de  $\pm 10\%$  sur la valeur de  $p^{\text{sat}}$ . Nous ne commettons pas d'erreur appréciable sur les mesures des temps, car le balayage du "Enhancetron" est très précis.

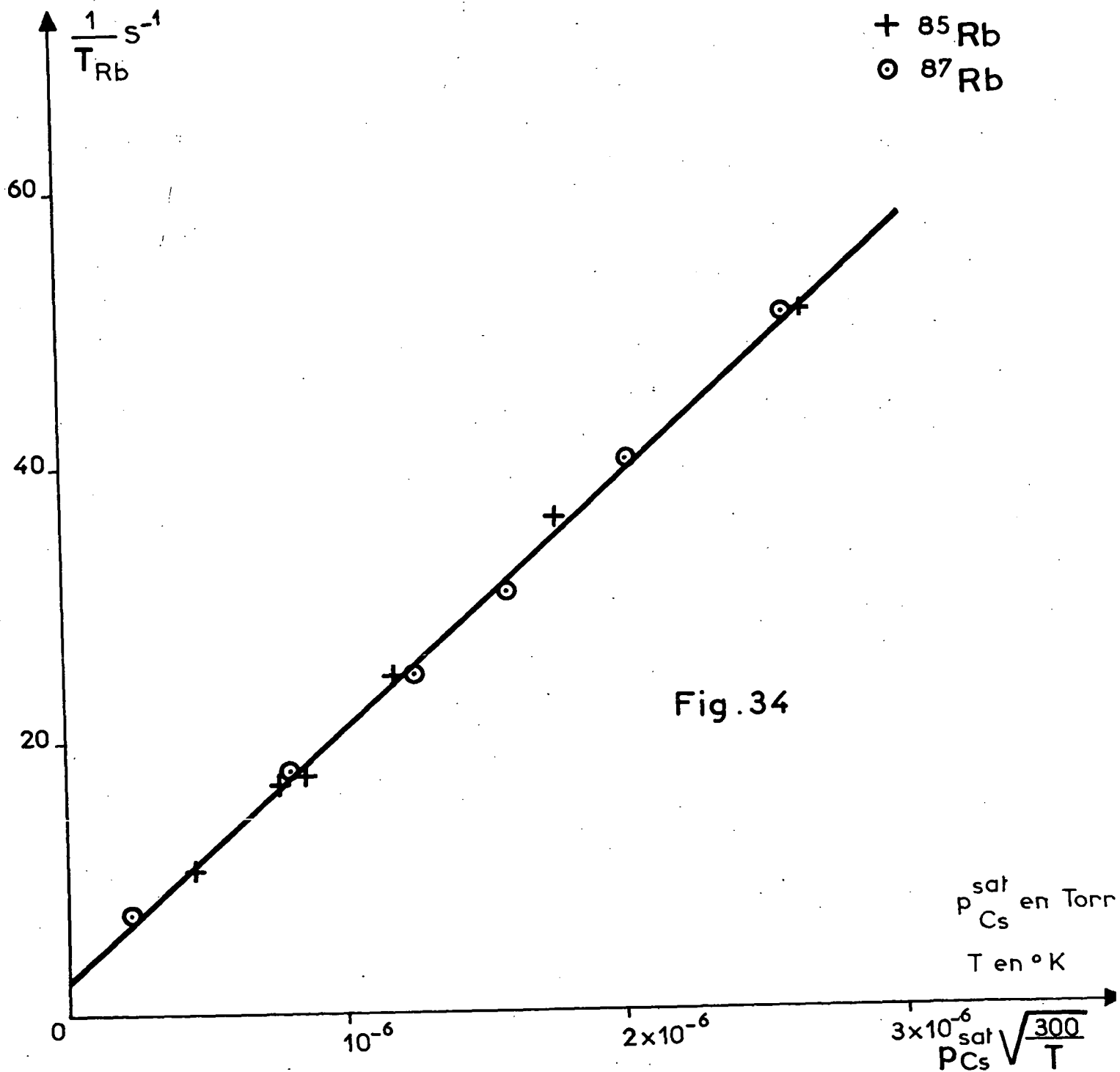
Césium : C'est la section efficace la mieux connue. En effet :

- la dispersion des mesures de temps de relaxation est très faible (cf figure 35) et la pente de la droite  $1/T_{1H} = f(p_{\text{Cs}}^{\text{sat}}/\sqrt{T})$  peut être déterminée à 1,5% près.

- la formule de TAYLOR et LANGMUIR donne  $p_{\text{Cs}}^{\text{sat}}$  à 1% près.

- La mesure d'absorption est faite à 3%.

.../...

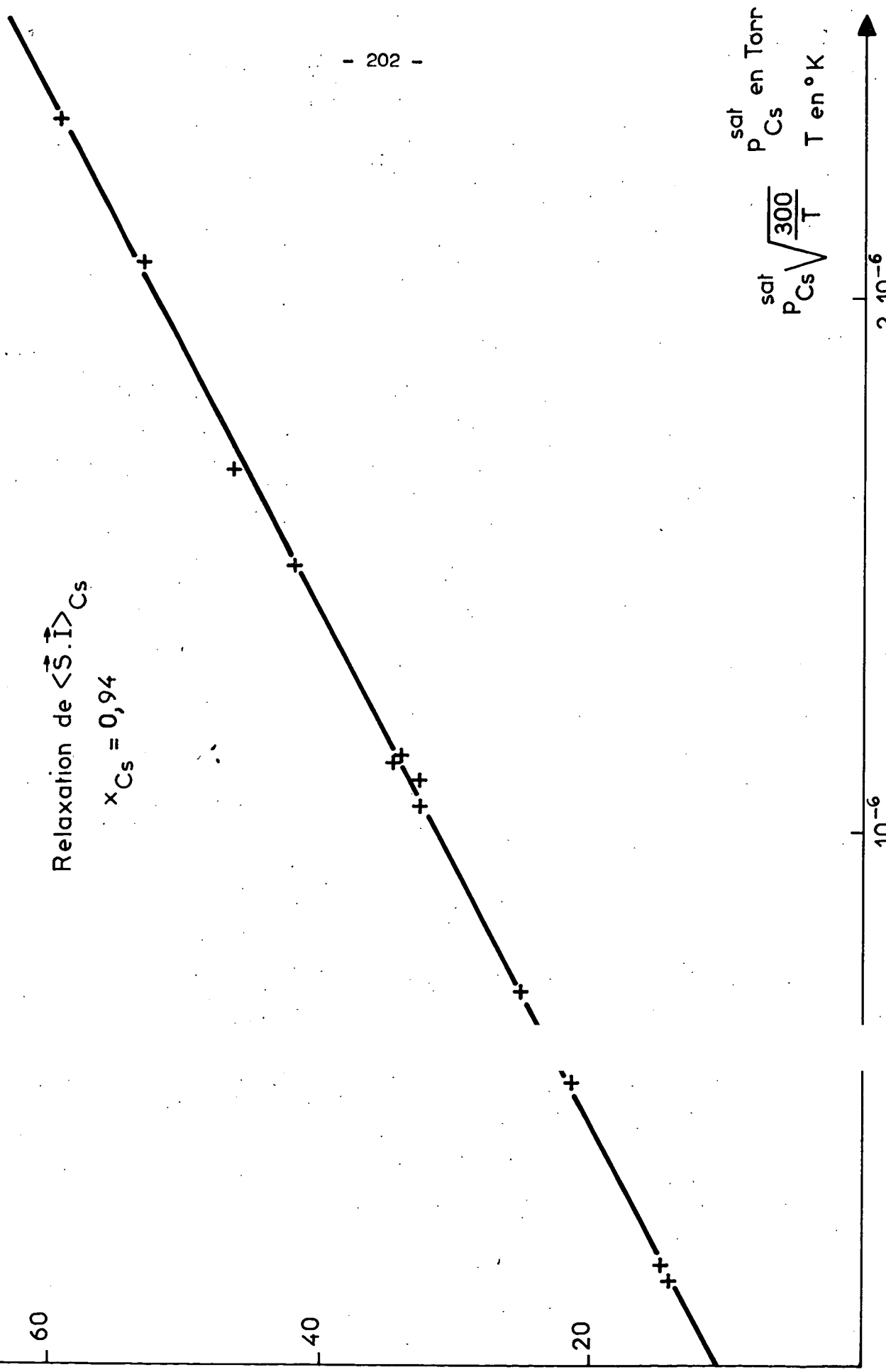


$\frac{1}{T_{1H}} \text{ s}^{-1}$

Fig. 35

Relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle_{Cs}$

$x_{Cs} = 0,94$



$P_{Cs}^{sat}$  en Torr  
 $T$  en  $^{\circ}K$

$10^{-6}$

$2.10^{-6}$



On obtient ainsi :

$$\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}} = (2,20 \pm 0,35) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

(dans la référence <sup>(46)</sup>, nous avons publié  $\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}} \simeq 2,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ; la légère différence entre les deux résultats provient d'une correction que nous avons faite sur  $x_{\text{Cs}}$  et qui est liée à la différence des diamètres des cellules (cf § V-C-1) ).

En associant ce résultat à ceux du précédent paragraphe concernant les rapports de sections efficaces, nous obtenons :

$$\text{(VIII.6)} \quad \pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}} = (2,00 \pm 0,36) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

$$\text{(VIII.7)} \quad \pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}} = (1,91 \pm 0,48) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Rubidium : La pente de la droite (fig. 27)  $1/T_{1H} = f(p_{\text{Rb}}^{\text{sat}}/\sqrt{T})$  est déterminée à 2% près et  $x_{\text{Rb}}$  à 3% près, mais  $p_{\text{Rb}}^{\text{sat}}$  est très mal connue.

En adoptant la formule de KILLIAN, nous obtenons :

$$\text{(VIII.8)} \quad \pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}} = (2,54 \pm 0,38) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

La barre d'erreur n'inclue pas une erreur possible sur  $p_{\text{Rb}}^{\text{sat}}$ , KILLIAN n'ayant pas indiqué la précision de ses mesures.

L'incertitude sur la formule de BUCK et PAULY est donnée comme étant de  $\pm 8\%$ ; le choix de cette formule conduit à :

$$\text{(VIII.9)} \quad \pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}} = (2,38 \pm 0,52) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Ces deux valeurs de  $\pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}}$  sont, compte tenu des barres d'erreurs, compatibles entre elles et avec la valeur précédente (VIII.7). Nous rejetons la formule de SMITHELLS <sup>(67)</sup> qui conduit à  $\pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}} \simeq 7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Si nous prenons la moyenne de (VIII.7) et (VIII.9), nous arrivons à la valeur que nous adopterons :

$$\text{(VIII.10)} \quad \pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}} = (2,1 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

.../...

Potassium (<sup>70</sup>) : Rappelons que les mesures faites sur les deux cellules  $C_1^K$  ( $x_1 = 0,2$ ) et  $C_2^K$  ( $x_2 = 0,92$ ) étaient plus précises sur  $C_2^K$  : la pente de la droite (fig. 36) est connue à 3% près et  $x_2$  à 4% près.

En ne tenant pas compte de l'imprécision (inconnue) sur la formule de tension de vapeur de KILLIAN, nous obtenons :

$$\text{VIII.11)} \quad \pi\sigma_{K-K}^2 = (2,63 \pm 0,45) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

et, avec l'incertitude de  $\pm 8\%$  sur celle de BUCK et PAULY :

$$\text{VIII.12)} \quad \pi\sigma_{K-K}^2 = (2,71 \pm 0,68) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

(Les mesures ont été faites sur <sup>39</sup>K, mais  $\pi\sigma_{K-K}^2$  est indépendante de l'isotope.)

Les deux valeurs (VIII.10) et (VIII.11) sont sensiblement égales; nous prendrons :

$$\text{VIII.13)} \quad \pi\sigma_{K-K}^2 = (2,7 \pm 0,7) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Si nous voulons comparer  $\pi\sigma_{K-K}^2$  et  $\pi\sigma_{Rb-Rb}^2$ , il est préférable de comparer les résultats obtenus par la même méthode de mesures et à partir des tensions de vapeur mesurées par les mêmes auteurs; on obtient un ordre de

grandeur de  $\frac{\pi\sigma_{K-K}^2}{\pi\sigma_{Rb-Rb}^2}$  en formant le rapport (VIII.11)/(VIII.8) donnant 1,04

ou (VIII.12)/(VIII.9) qui donne 1,14. L'incertitude sur ce rapport liée à nos propres mesures est de 12% (l'erreur systématique sur la température s'élimine) et l'incertitude sur le rapport des pressions données pour 2 alcalins par la même référence est peut-être moins grande que celle sur la valeur absolue de la pression; elle est, en tout cas, inférieure à 16% lorsqu'on prend la formule de BUCK et PAULY. On obtient alors :

$$\frac{\pi\sigma_{K-K}^2}{\pi\sigma_{Rb-Rb}^2} = 1,14 \pm 0,32$$

.../...

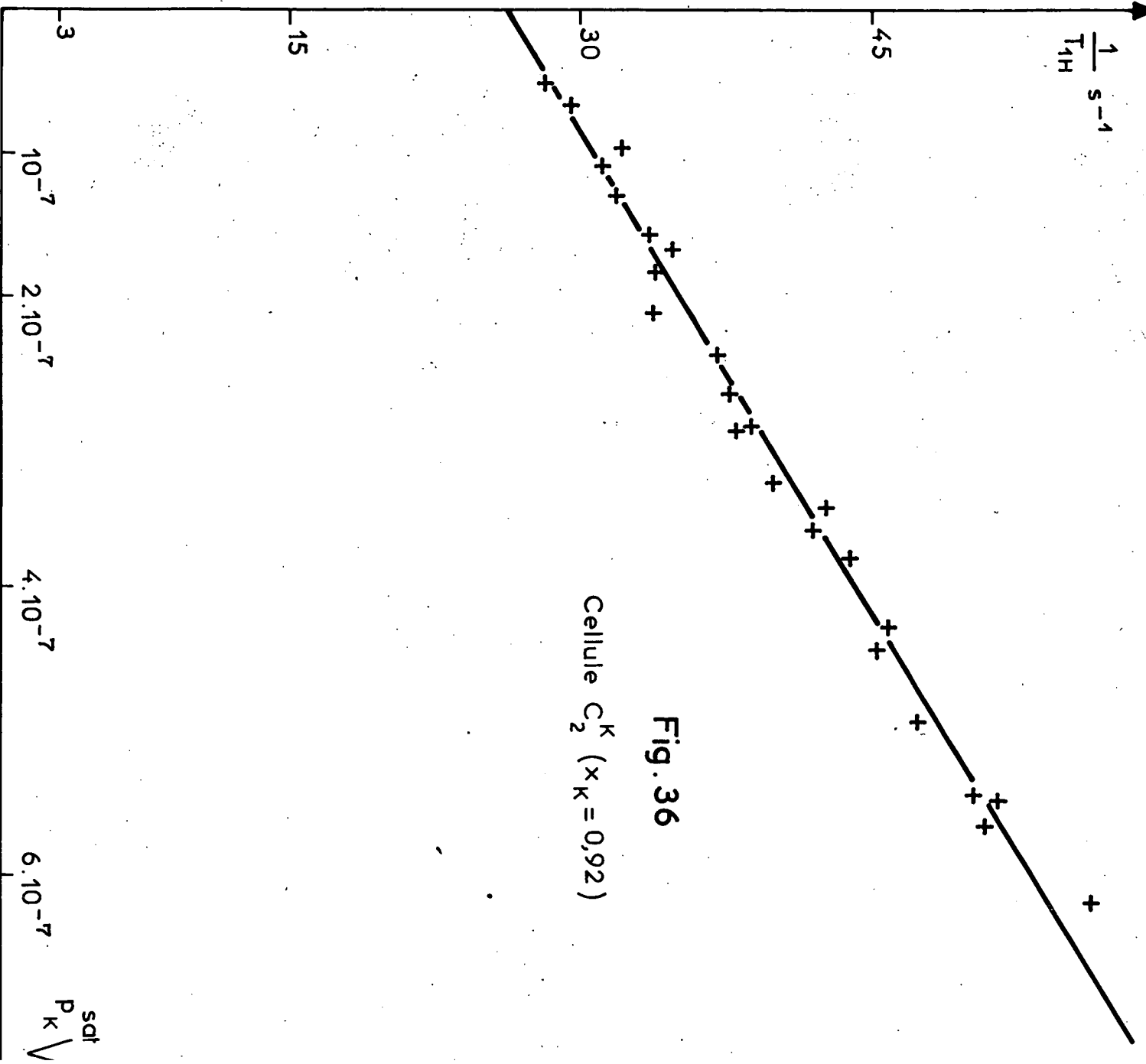


Fig. 36  
Cellule  $C_2^K$  ( $x_K = 0,92$ )

$P_K^{sat}$  Torr

$\bar{10}$

$P_K^{sat}$  en Torr, calculées  
d'après réf. (55)  
T en °K



D) CONCLUSION

Toutes les sections efficaces d'échange que nous avons mesurées sont très voisines.

Nous pouvons affirmer que  $\pi\sigma^2_{Cs-Cs} > \pi\sigma^2_{Rb-Cs}, \pi\sigma^2_{Rb-Rb}$ ; il semble que  $\pi\sigma^2_{Rb-Cs} > \pi\sigma^2_{Rb-Rb}$ ; mais cet effet est compensé par la plus grande vitesse moyenne des atomes légers.

Les valeurs pour Rb et Cs sont tout à fait en accord avec celles d'autres auteurs (pour que la comparaison soit plus facile, nous avons fait les corrections nécessaires pour avoir, dans tous les cas, la même définition de la section efficace).

TABLEAU VIII

Auteurs	$\pi\sigma^2_{Cs-Cs}$	$\pi\sigma^2_{87Rb-Cs}$	$\pi\sigma^2_{85Rb-85Rb}$	$\pi\sigma^2_{85Rb-87Rb}$	$\pi\sigma^2_{87Rb-87Rb}$	$\pi\sigma^2_{K-K}$
S.M. JARRETT (38)				1,85±0,23		
H.W. MOOS et R.H. SANDS (37)	2,6±0,5		2,4±0,4		2,6±0,4	
M.A. BOUCHIAT et J. BROSEL (16)			2,2	2,2	2,2	
H.M. GIBBS et R.J. HULL (71)		{ 2,3±0,2 2,1±0,2			1,9±0,2	
Ce travail	2,20±0,35	2,0±0,4 (= $\pi\sigma^2_{85Rb-Cs}$ )	2,1±0,3	2,1±0,3	2,1±0,3	2,7±0,7

Toutes les sections efficaces sont exprimées en  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

L'interprétation de la mesure de JARRETT, faite à 89,5°C, est assez difficile, car il n'a pas précisé l'observable étudiée.

Les mesures de M.A. BOUCHIAT et J. BROSEL d'une part, de H.M. GIBBS et R.J. HULL d'autre part, ont été faites dans les mêmes conditions que les nôtres : elles concernent la relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  en absence de polarisation électronique,

.../...

vers 20°C.

H.M. GIBBS et R.J. HULL obtiennent directement le nombre d'atomes à partir de l'intensité et de la forme de la raie d'absorption. Suivant les valeurs qu'ils adoptent pour les durées de vie  $\tau$  des niveaux  $5^2P_{3/2}$  de Rb et  $6^2P_{1/2}$  de Cs, ils obtiennent  $\pi\sigma^2_{87\text{Rb-Cs}} = (2,1 \pm 0,2)$  ou  $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . La barre d'erreur qu'ils indiquent comprend seulement les incertitudes liées à leurs propres mesures et non celle sur la valeur de  $\tau$ . Il faudrait y ajouter cette dernière pour pouvoir comparer leur résultat et le nôtre.

La technique de H.W. MOOS et R.H. SANDS est totalement différente des précédentes; en particulier, ils ont opéré en champ magnétique fort (4100 gauss pour Cs et  $^{85}\text{Rb}$ , 2900 gauss pour  $^{87}\text{Rb}$ ) et à une température assez élevée (273°C). Aussi, l'accord entre leurs résultats et les nôtres est particulièrement intéressant.

Il n'existe pas de détermination expérimentale de  $\pi\sigma^2_{\text{K-K}}$  autre que celle que nous donnons.

Nous pouvons aussi comparer nos résultats expérimentaux avec les calculs théoriques de sections efficaces d'échange.

TABLEAU IX-a

Auteurs	$\pi\sigma^2_{\text{K-K}}$	$\pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}}$	$\pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}}$	$\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}}$	température
SMIRNOV et CHIBISOV (19)	1,41	1,57	1,68	1,80	500°K
DALGARNO et RUDGE (20)	1,5 - (1,9)	1,6 - (2,1)	1,8 - (2,3)	1,9 - (2,5)	540°K
"	1,6 - (2,0)	1,8 - (2,3)	1,9 - (2,5)	2,0 - (2,6)	300°K

TABLEAU IX-b

Valeur du rapport	$\pi\sigma^2_{\text{K-K}}/\pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}}$	$\pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}}/\pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}}$	$\pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}}/\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}}$
SMIRNOV et CHIBISOV	0,90	0,93	0,93
DALGARNO et RUDGE	0,89	0,92	0,96

.../...

Les valeurs de SMIRNOV et CHIBISOV et celles de DALGARNO et RUDGE sont très voisines. Nous n'indiquons pas les valeurs de SULLIVAN et ROBINSON qui sont légèrement plus faibles.  $\pi\sigma^2$  décroît très lentement avec la température (comme nous l'avons indiqué en II-A-1 et dans l'Append. I). SMIRNOV et CHIBISOV indiquent une variation de 11% entre 500°K et 3000°K sans donner explicitement la formule donnant  $\pi\sigma^2$  en fonction de T. DALGARNO et RUDGE montrent que :

$$(\pi\sigma^2)^{1/2} = a - b \ln E$$

où E est l'énergie du mouvement relatif des atomes; ils calculent a et b pour tous les couples d'alcalins et en déduisent la section efficace à 540°K. La variation de  $\pi\sigma^2$  entre 500°K et 3000°K, prévue par cette formule, est comparable à celle prévue par CHIBISOV et SMIRNOV : elle est très faible. DALGARNO et RUDGE pensent de plus que leurs résultats sous-estiment la section efficace d'au plus 30% : nous indiquons leur valeur (et leur valeur augmentée de 30%). Compte tenu des imprécisions expérimentales et théoriques, l'accord théorie-expérience est excellent.

Insistons sur le fait que ces sections efficaces sont très grandes. Les sections efficaces de désorientation de l'état fondamental d'un alcalin par un gaz rare sont au moins  $10^6$  fois plus petites. Cependant, les sections efficaces cinétiques sont encore nettement plus grandes. Les mesures de BUCK et PAULY (72) donnent :

	Cs-Cs	Rb-Cs	Rb-Rb	K-K
$\pi\sigma^2_{\text{cin}}$	18,69	15,43	13,97	13,69

La section efficace cinétique résulte de la diffusion par le potentiel singulet  $V_S$  ( $\pi\sigma^2_S$ ) et par le potentiel triplet  $V_T$  ( $\pi\sigma^2_T$ ). On a  $\pi\sigma^2_{\text{cin}} = \frac{1}{4} \pi\sigma^2_S + \frac{3}{4} \pi\sigma^2_T$  (cf § I-C-3-a); les effets des deux potentiels s'ajoutent. Au contraire, l'échange de spin est dû à la différence entre ces deux potentiels. A courte distance,  $V_S$  et  $V_T$  sont de signes opposés, il y a

.../...

échange de spin et diffusion. A grande distance, le potentiel triplet devient attractif comme le potentiel singulet, car les forces de Van der Waals deviennent prépondérantes et les forces d'échange négligeables.  $V_S$  et  $V_T$  sont alors du même ordre;  $V_S - V_T \ll V_S$  et  $V_T$ ; il n'y a plus d'échange de spin, mais il y a encore une légère déviation de la trajectoire des atomes.

.../...

### CONCLUSION GENERALE

En conclusion, nous pouvons dire qu'au cours de ce travail, nous avons montré que la relaxation d'un atome alcalin, dans son état fondamental  $^2S_{1/2}$ , subissant des collisions avec d'autres alcalins, est entièrement décrite par le mécanisme de "l'échange des spins électroniques", que les collisions aient lieu entre atomes de même espèce ou non.

Nous avons calculé théoriquement l'effet de ces collisions. L'interaction d'échange n'agit que sur le spin électronique  $\vec{S}$  de l'alcalin, mais le spin nucléaire  $\vec{I}$  se trouve aussi affecté par suite du couplage hyperfin à  $\vec{I} \cdot \vec{S}$ . Nous avons donné une expression simple et générale de la matrice densité  $\rho_1^c$  de l'atome 1 après collision avec l'atome 2; nous avons trouvé que  $\rho_1^c$  ne dépend de l'état de l'atome 2 que par l'intermédiaire de sa polarisation électronique  $\langle S_2^0 \rangle$  et, par suite, ne dépend pas de l'atome 2 si  $\langle S_2^0 \rangle = 0$  (le spin nucléaire  $I_2$ , en particulier, ne joue aucun rôle dans ce cas). Nous avons déduit de  $\rho_1^c$  l'évolution de diverses observables. Nous avons ainsi montré que la mesure d'une section efficace d'échange exige certaines précautions; non seulement, du point de vue théorique, on ne peut pas considérer l'alcalin comme un hypothétique système à deux niveaux d'énergie, mais aussi, du point de vue expérimental, il faut à la fois bien connaître l'observable sur laquelle porte la mesure (puisque le temps de relaxation en dépend) et aussi spécifier d'autres conditions. On peut illustrer ces remarques par l'exemple suivant : dans une cellule contenant deux alcalins différents 1 et 2, si  $\langle S_2^0 \rangle$  est maintenue nulle,  $\langle S_1^0 \rangle$  relaxe avec deux constantes de temps  $T_e$  et  $(2I_1 + \frac{1}{2})^2 T_e$ . Si, de plus,  $\langle S_1^0 \rangle = 0$ , la polarisation hyperfine  $\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{I}_1 \rangle$  relaxe exponentiellement avec la constante de temps  $T_e$ , mais il n'en est pas de même si

.../...



$\langle S_1^0 \rangle \neq 0$ . Toutes les prévisions théoriques ont été observées expérimentalement. Nous avons montré que l'étude de la relaxation hyperfine, en absence de polarisation électronique, est bien adaptée aux mesures de sections efficaces d'échange, car elle se fait avec une seule constante de temps indépendante du spin nucléaire de l'alcalin, que les collisions aient lieu entre atomes identiques ou entre atomes différents. Nous avons aussi montré, par un calcul numérique, que l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$  n'était pratiquement pas sensible aux collisions entre atomes identiques.

De nombreuses mesures de relaxation ont été faites par la méthode de Franzen; nous avons aussi utilisé une nouvelle technique que nous avons mise au point en collaboration avec M.A. BOUCHIAT (méthode utilisant 2 faisceaux). Cette dernière méthode nous a permis d'étudier la relaxation hyperfine de  $^{133}\text{Cs}$  et de  $^{39}\text{K}$ , de mesurer diverses sections efficaces d'échange et accessoirement le temps de relaxation hyperfin de Cs sur une paroi de paraffine deutérée. Nous avons aussi étudié la relaxation de la polarisation électronique d'un niveau hyperfin  $\phi$ ,  $\langle S^0 \rangle_\phi$ , en maintenant nulle la polarisation électronique de l'autre,  $\phi'$ , par un champ de radiofréquence tournant.

Nos mesures montrent, en outre, que la relaxation par échange n'est pas affectée par la présence de néon à des pressions inférieures à 400 Torr. Nous avons, enfin, obtenu divers résultats concernant les sections efficaces d'échange. Nous trouvons que  $\pi\sigma^2_{87\text{Rb-Cs}}$  et  $\pi\sigma^2_{85\text{Rb-Cs}}$  sont égales, à 3% près (nous vérifions l'indépendance de  $\pi\sigma^2$  par rapport au spin nucléaire). Nous avons déterminé directement la valeur des rapports  $\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}}/\pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}}/\pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}}$  à mieux de 6%. Nous avons aussi mesuré  $\pi\sigma^2_{85\text{Rb-85Rb}} = \pi\sigma^2_{85\text{Rb-87Rb}} = \pi\sigma^2_{87\text{Rb-87Rb}}$ ,  $\pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}}$ ,  $\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}}$  et  $\pi\sigma^2_{\text{K-K}}$ . Les valeurs absolues des sections efficaces sont connues avec une moins bonne précision que leurs rapports, à cause des incertitudes sur les tensions de vapeur saturantes des alcalins. Toutes ces sections efficaces sont de l'ordre de  $2,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Il est établi que  $\pi\sigma^2_{\text{Cs-Cs}} > \pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}}$  et il semble que  $\pi\sigma^2_{\text{Rb-Cs}} > \pi\sigma^2_{\text{Rb-Rb}}$ .

.../...

Le présent travail peut être prolongé dans plusieurs directions :

- La méthode de mesure directe des rapports de sections efficaces pourrait être appliquée aux couples d'atomes Rb-K et Cs-K. On pourrait ainsi obtenir les rapports  $\pi\sigma^2_{K-K}/\pi\sigma^2_{Rb-Rb}$  et  $\pi\sigma^2_{K-K}/\pi\sigma^2_{Cs-Cs}$  (et, par suite,  $\pi\sigma^2_{K-K}$ ) avec une précision supérieure à la précision actuelle. On doit pouvoir étendre ce type de mesures à Na.

- Comme nous l'avons vu, la théorie prévoit que certaines transitions hyperfines ont leur fréquence déplacée par les collisions d'échange alors que d'autres ne sont pas affectées (par exemple, la raie ( $F = I+1/2, m = 0$ ) → ( $F = I-1/2, m = 0$ ) pour les collisions entre atomes différents). Il serait intéressant de vérifier ces prévisions et de connaître l'ordre de grandeur du paramètre caractérisant le déplacement par échange.

- Il reste aussi à vérifier les prévisions concernant la relaxation transversale.

- Nous avons montré que l'effet de l'identité des atomes dans les collisions d'échange était négligeable vers 300°K ( $|Q_{SE}^i| \ll Q_{SE}$ ). Mais, au-dessous de 10°K, on ne peut plus négliger  $Q_{SE}^i$  pour les collisions H-H. Il serait très intéressant d'étudier les équations dans ce cas qui suscite actuellement un grand intérêt en astrophysique.

- Nos calculs ont été faits pour des collisions entre atomes dans l'état  $^2S_{1/2}$ . Ils pourraient être généralisés à des collisions dans d'autres états, par exemple :

- entre un alcalin dans  $^2S_{1/2}$  et un atome d'azote dans  $^4S_{3/2}$
- ou entre deux atomes d'azote
- ou encore un alcalin dans  $^2S_{1/2}$  et un atome de Tl dans l'état  $^2P_{1/2}$  : les résultats du calcul ne sont pas modifiés dans ce cas, mais il serait intéressant de voir si, expérimentalement, il n'existe pas un mécanisme de relaxation supplémentaire, par suite de la présence d'un moment orbital non nul pour Tl (l'étude de la relaxation d'un tel cas sera, à coup sûr, difficile

.../...

à cause de la grande rapidité de la relaxation sur la paroi dans ce cas).

De même, il semble que l'étude des collisions entre deux atomes  $^3\text{He}$ , l'un dans l'état fondamental  $1^1\text{S}_0$ , l'autre dans l'état métastable  $2^3\text{S}_1$ , qui donnent lieu à échange de métastabilité offre des problèmes voisins d'un grand intérêt.

A P P E N D I C E I  
 =====

PORTEE DU POTENTIEL - NOMBRE D'ONDES PARTIELLES DIFFUSEES

Nous définissons ici de façon précise la portée  $r_0$  du potentiel et nous en déduisons le nombre  $L$  d'ondes partielles qui sont effectivement diffusées. Pour cela, nous suivons d'assez près un exposé de GLASSGOLD et LEBEDEFF relatif à l'hydrogène (18).

Comme, au voisinage de  $r_m$ ,  $V_S$  est prédominant par rapport à  $V_T$ , nous ne considérons que la diffusion par  $V_S$ ; les déphasages dus à  $V_S$  étant plus importants que ceux dus à  $V_T$ , les paramètres ( $r_0$  et  $L$ ), que nous allons définir pour  $V_S$ , caractériseront bien le phénomène étudié.

L'onde, de moment cinétique  $\ell$ , est soumise au potentiel

$$V_S(r) + \frac{\hbar^2 \ell (\ell + 1)}{2m r^2} = V_\ell(r).$$

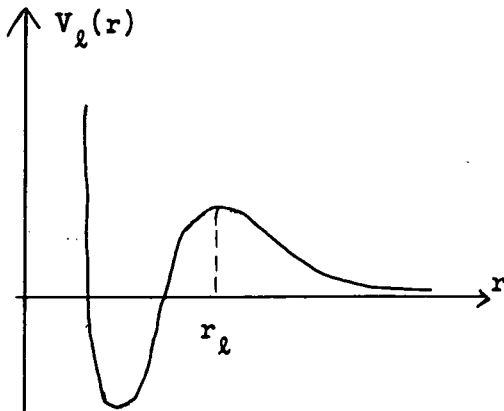


FIGURE 37

$V_S(r)$  est représenté sur la figure 6; tant que  $\ell$  n'est pas trop grand,  $V_\ell(r)$  a la forme représentée sur la figure 37;  $V_\ell(r)$  passe par un maximum pour  $r = r_\ell$ .

Si l'énergie cinétique  $E$  des atomes est telle que  $E > V_\ell(r_\ell)$ , l'onde pénètre à l'intérieur du potentiel, le déphasage est important. Lorsque  $E < V_\ell(r_\ell)$ , l'onde ne pénètre

plus dans le potentiel et le déphasage est négligeable. Il existe une valeur  $L$  de  $\ell$  telle que :

(App.I.1) 
$$\left\{ \begin{array}{l} V_L(r_L) = E \text{ (ou, plus exactement, } V_L(r_L) \text{ le plus voisin possible de } E) \\ \left[ \frac{d}{dr} V_L(r) \right]_{r=r_L} = 0 \end{array} \right.$$

.../...

Nous appellerons portée du potentiel la valeur  $r_0 = r_L$ .

Si on décrit  $V_S(r)$  par un potentiel de Lennard-Jones :

$$V_S(r) = 4V_0 \left[ \left(\frac{s}{r}\right)^{12} - \left(\frac{s}{r}\right)^6 \right]$$

( $V_S(r) = 0$  pour  $r = s$ ;  $V_S(r) = V_0$  pour  $r_m = 2^{1/6} s$ ; cf figure 6),

la solution des équations (App.I.1) est :

$$r_0 = s \left[ \frac{1}{5} (1 - \sqrt{1-5E/4V_0}) \right]^{-1/6}$$

$$\text{et } \left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} = \frac{6}{5} (kr_0)^2 \left[ 1 + \frac{2}{5} \frac{V_0}{E} (1 - \sqrt{1-5E/4V_0}) \right]$$

Dans notre cas, les atomes ont l'énergie thermique :  $E \approx 0,033$  eV,  $V_0 \approx 0,5$  eV et  $E/V_0 \ll 1$ ; il s'ensuit :

$$r_0 = s (8V_0/E)^{1/6}$$

$$\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} = \frac{3}{2} (kr_0)^2$$

L étant grand, on retrouve bien  $L\lambda \approx r_0$ .

Le tableau X donne les valeurs de L et de  $r_0$  correspondant à une collision entre atomes identiques pour l'hydrogène atomique et divers alcalins.

.../...

TABLEAU X

	$V_0$ en eV	$r_m = 2^{1/6}$ en Å	$\lambda$ en Å	$k$ en Å <sup>-1</sup>	$r_0$ en Å	L
H	4,47	0,74	0,36	2,81	2,11	7
Na	0,73	3,08	0,074	13,5	6,50	107
K	0,514	3,92	0,056	17,8	7,80	170
Rb	0,49	4,22	0,038	26,0	8,34	266
Cs	0,45	4,50	0,031	32,4	8,77	348

$V_0$ , d'après (35)

$r_m$ , d'après SCHOMAKER et STEVENSON (73)

$\lambda = \frac{h}{mv}$  = longueur d'onde de la particule relative

Remarquons que  $r_0$ , et par suite L, dépendent de la température par l'intermédiaire de l'énergie cinétique E. Dans les problèmes d'astrophysique, en particulier, E est beaucoup plus faible : très peu d'ondes partielles sont diffusées; par exemple, lors des collisions H-H, seule l'onde S est diffusée, lorsque  $T < 10^4$ K.

.../...

A P P E N D I C E II

PROBLEME DE L'ETAT STATIONNAIRE POUR UN SYSTEME DE DEUX ESPECES D'ATOMES :

MATRICE DENSITE DE L'ATOME 1 APRES ECHANGE AVEC L'ATOME 2

Nous cherchons la solution stationnaire des équations :

$$(App.II.1) \quad \frac{d\tilde{\rho}_1}{dt} = 0, \quad \frac{d\tilde{\rho}_2}{dt} = 0$$

Nous admettons qu'à l'état stationnaire, les cohérences sont nulles; cette hypothèse est compatible avec le système d'équations (App.II.1).

$$\frac{d\tilde{\rho}_1}{dt} = 0 \text{ s'écrit alors :}$$

$$(App.II.2) \quad \frac{d\rho_{1mm}}{dt} = -\frac{1}{T_e} (\rho_{1mm} - \rho_{1mm}^e) = 0$$

$$\text{soit } \rho_{1mm} = \rho_{1mm}^e \text{ (ou } \rho'_{1mm} = \rho_{1mm}^e \text{)}$$

Rappelons que  $\rho_{mm}$  est la population du niveau  $(\phi, m)$  et  $\rho'_{mm}$  celle du niveau  $(\phi', m)$ .

Nous obtenons  $\rho_{1mm}^e$  en calculant explicitement (III.21) :

$$\rho_{1,m,m}^e = \left[ \frac{1}{4} + \frac{m^2}{4\phi_1^2} + \frac{m}{\phi_1} \langle S_2^0 \rangle \right] \rho_{1,m,m} + \left[ \frac{1}{4} - \frac{m^2}{4\phi_1^2} \right] \rho'_{1,m,m}$$

$$(App.II.3) \quad + \frac{\phi_{1+m}}{4\phi_1^2} \left( \frac{1}{2} + \langle S_2^0 \rangle \right) \left[ (\phi_{1-m+1})\rho_{1,m-1,m-1} + (\phi_{1+m-1})\rho'_{1,m-1,m-1} \right]$$

$$+ \frac{\phi_{1-m}}{4\phi_1^2} \left( \frac{1}{2} - \langle S_2^0 \rangle \right) \left[ (\phi_{1+m+1})\rho_{1,m+1,m+1} + (\phi_{1-m-1})\rho'_{1,m+1,m+1} \right]$$

.../...

$$\begin{aligned} \rho_{1,m,m}'^e &= \left[ \frac{1}{4} + \frac{m^2}{4\phi_1^2} - \frac{m}{\phi_1} \langle S_2^0 \rangle \right] \rho_{1,m,m}' + \left[ \frac{1}{4} - \frac{m^2}{4\phi_1^2} \right] \rho_{1,m,m} \\ \text{(App.II.4)} \quad &+ \frac{\phi_1-m}{4\phi_1^2} \left( \frac{1}{2} + \langle S_2^0 \rangle \right) \left[ (\phi_1+m-1)\rho_{1,m-1,m-1}' + (\phi_1-m+1)\rho_{1,m-1,m-1} \right] \\ &+ \frac{\phi_1+m}{4\phi_1^2} \left( \frac{1}{2} - \langle S_2^0 \rangle \right) \left[ (\phi_1-m-1)\rho_{1,m+1,m+1}' + (\phi_1+m+1)\rho_{1,m+1,m+1} \right] \end{aligned}$$

De même,  $\frac{d\tilde{\rho}_2}{dt} = 0$  s'écrit  $\rho_{2mm}^e = \rho_{2mm}$  et  $\rho_{2mm}'^e = \rho_{2mm}'$ ;  $\rho_{2mm}^e$  et  $\rho_{2mm}'^e$  sont donnés par les expressions (App.II.3) et (App.II.4) où l'on remplace les indices 1 par 2 et 2 par 1.

De (App.II.3) et (App.II.4), nous déduisons :

$$\begin{aligned} \text{(App.II.5)} \quad \langle S_1^0 \rangle_\phi^e &= \frac{2\phi_1+\phi_1-1}{4\phi_1^2} \langle S_1^0 \rangle_\phi - \frac{2\phi_1^2+3\phi_1+1}{4\phi_1^2} \langle S_1^0 \rangle_{\phi'} + \frac{\phi_1+1}{4\phi_1^2} \langle S_2^0 \rangle + \\ \text{(a)} \quad &+ \frac{\langle S_2^0 \rangle}{2\phi_1^3} \left[ (\phi_1-1) \langle (F_1^0)^2 \rangle_\phi + (\phi_1+1) \langle (F_1^0)^2 \rangle_{\phi'} \right] \\ \langle S_1^0 \rangle_{\phi'}^e &= \frac{-2\phi_1^2+3\phi_1-1}{4\phi_1^2} \langle S_1^0 \rangle_\phi - \frac{2\phi_1^2+\phi_1-1}{4\phi_1^2} \langle S_1^0 \rangle_{\phi'} - \frac{\phi_1-1}{4\phi_1^2} \langle S_2^0 \rangle + \\ \text{(App.II.5)} \quad \text{(b)} \quad &+ \frac{\langle S_2^0 \rangle}{2\phi_1^3} \left[ (\phi_1-1) \langle (F_1^0)^2 \rangle_\phi + (\phi_1+1) \langle (F_1^0)^2 \rangle_{\phi'} \right] \end{aligned}$$

.../...



APPENDICE III

MATRICE DENSITE APRES COLLISION ENTRE ATOMES IDENTIQUES. CAS DU CHAMP MAGNETIQUE FORT

Nous supposons que  $\frac{a_1}{g_S \mu_B H} = \frac{a_1}{\omega_S}$  est très petit, et nous appelons  $|\psi_{m_S, m_I}\rangle$  la fonction d'onde qui tend vers  $|m_S, m_I\rangle$  lorsque  $\frac{a_1}{\omega_S} \rightarrow 0$ ,

Nous déduisons les populations à 1<sup>er</sup> ordre 2 en  $a_1/\omega_S$  à partir de (III.50):

$$\begin{aligned} \langle \psi_{1/2, m} | \rho_1^e | \psi_{1/2, m} \rangle &= \langle \psi_{1/2, m} | \rho_1 | \psi_{1/2, m} \rangle \left\{ 1 - \frac{a_1^2}{2\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m+1)] \right\} \left( \frac{1}{2} + \langle S_2^0 \rangle \right) \\ &+ \langle \psi_{-1/2, m+1} | \rho_1 | \psi_{-1/2, m+1} \rangle \frac{a_1^2}{4\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m+1)] \\ &+ \langle \psi_{-1/2, m} | \rho_1 | \psi_{-1/2, m} \rangle \left\{ 1 - \frac{a_1^2}{2\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m^2] \right\} \left( \frac{1}{2} + \langle S_2^0 \rangle \right) \\ &+ \langle \psi_{1/2, m-1} | \rho_1 | \psi_{1/2, m-1} \rangle \frac{a_1^2}{4\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m-1)] \left( \frac{1}{2} + \langle S_2^0 \rangle \right) \\ &+ \langle \psi_{1/2, m+1} | \rho_1 | \psi_{1/2, m+1} \rangle \frac{a_1^2}{4\omega_S^2} [I_1(I_1+1) + m(m+1)] \left( \frac{1}{2} - \langle S_2^0 \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{-1/2, m} | \rho_1^e | \psi_{-1/2, m} \rangle &= \langle \psi_{-1/2, m} | \rho_1 | \psi_{-1/2, m} \rangle \left\{ 1 - \frac{a_1^2}{2\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m-1)] \right\} \left( \frac{1}{2} - \langle S_2^0 \rangle \right) \\ &+ \langle \psi_{1/2, m-1} | \rho_1 | \psi_{1/2, m-1} \rangle \frac{a_1^2}{4\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m-1)] \\ &+ \langle \psi_{1/2, m} | \rho_1 | \psi_{1/2, m} \rangle \left\{ 1 - \frac{a_1^2}{2\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m^2] \right\} \left( \frac{1}{2} - \langle S_2^0 \rangle \right) \\ &+ \langle \psi_{-1/2, m+1} | \rho_1 | \psi_{-1/2, m+1} \rangle \frac{a_1^2}{4\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m+1)] \left( \frac{1}{2} - \langle S_2^0 \rangle \right) \\ &+ \langle \psi_{-1/2, m-1} | \rho_1 | \psi_{-1/2, m-1} \rangle \frac{a_1^2}{4\omega_S^2} [I_1(I_1+1) - m(m-1)] \left( \frac{1}{2} + \langle S_2^0 \rangle \right) \end{aligned}$$

.../...

A P P E N D I C E IV

RELAXATION DE  $\langle S^0 \rangle$  DANS UNE CELLULE CONTENANT UNE SEULE ESPECE D'ATOMES

Nous calculons l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$  sous l'influence des collisions contre l'enduit de paraffine des parois et des collisions entre alcalins; les équations différentielles du problème s'obtiennent en ajoutant les contributions des deux sortes de collisions (IV.1) et (IV.2) et (III.50), puisqu'elles ne sont pas corrélées. Ces équations s'écrivent :

$$\frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle_{\phi} = - \frac{1}{4\phi^2 - 2} \left[ \left( \frac{(2\phi+1)(\phi-1)}{T_{ep}} + \frac{(2\phi-1)(\phi+1)}{T_{np}} \right) \langle S^0 \rangle_{\phi} + (2\phi+1)(\phi+1) \left( \frac{1}{T_{ep}} - \frac{1}{T_{np}} \right) \langle S^0 \rangle_{\phi'} \right] - \frac{1}{T'_e} \left\{ \frac{\phi-1}{2\phi} \langle S^0 \rangle_{\phi} + \frac{\phi+1}{2\phi} \langle S^0 \rangle_{\phi'} - \left[ (\phi-1) \Sigma m^2 \rho_{mm} + (\phi+1) \Sigma m^2 \rho'_{mm} \right] \frac{\langle S^0 \rangle}{2\phi^3} \right\}$$

(App.IV.1)

$$\frac{d}{dt} \langle S^0 \rangle_{\phi'} = - \frac{1}{4\phi^2 - 2} \left[ (2\phi-1)(\phi-1) \left( \frac{1}{T_{ep}} - \frac{1}{T_{np}} \right) \langle S^0 \rangle_{\phi} + \left( \frac{(2\phi-1)(\phi+1)}{T_{ep}} + \frac{(2\phi+1)(\phi-1)}{T_{np}} \right) \langle S^0 \rangle_{\phi'} \right] - \frac{1}{T'_e} \left\{ \frac{\phi-1}{2\phi} \langle S^0 \rangle_{\phi} + \frac{\phi+1}{2\phi} \langle S^0 \rangle_{\phi'} - \left[ (\phi-1) \Sigma m^2 \rho_{mm} + (\phi+1) \Sigma m^2 \rho'_{mm} \right] \frac{\langle S^0 \rangle}{2\phi^3} \right\}$$

Par l'intermédiaire de l'échange,  $\langle S^0 \rangle$  est liée à  $\Sigma m^2 \rho_{mm}$  et  $\Sigma m^2 \rho'_{mm}$  et, par suite, à l'évolution de toute la matrice densité. Expérimentalement, on trouve que  $\langle S^0 \rangle$  est très peu affectée par l'échange entre atomes identiques et que sa relaxation est déterminée par les collisions sur la paroi ( $\langle S^0 \rangle$  relaxe avec deux constantes de temps). Dans ces conditions, nous allons prendre pour solution de (App.IV.1) :

(App.IV.2)  $\langle S^0 \rangle = S_n e^{-t/\tau_{np}} + S_e e^{-t/\tau_{ep}}$

Nous montrerons que cette approximation est correcte. Les paramètres  $S_n$ ,  $S_e$ ,  $\tau_{np}$ ,  $\tau_{ep}$  s'obtiendront :

.../...

- soit, par un calcul approché, lorsque la polarisation initiale  $\langle S^0 \rangle^i$  est très faible ou très grande. Cette méthode a l'avantage de mettre en évidence l'influence des divers paramètres du problème, mais n'est pas toujours applicable.

- soit, par un calcul rigoureux sur machine IBM 1620 dans certains cas particuliers.

Nous verrons que  $\tau_{ep}$  et  $\tau_{np}$  ne sont pas réellement des constantes de temps, mais seulement des "pseudo constantes" de temps; leur valeur dépend de l'état initial  $\langle S^0 \rangle^i = s$  au temps  $t = 0$ ; c'est pourquoi nous écrirons parfois  $\tau_{ep}(s)$  et  $\tau_{np}(s)$ .

Nous allons exposer le principe des deux méthodes de calcul et donner certains des résultats obtenus.

### 1) Méthode approchée

#### a) Principe

Si nous connaissions  $\Sigma m^2 \rho_{mm}$  et  $\Sigma m^2 \rho'_{mm}$ , nous pourrions déduire facilement de (App.IV.1) l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ . Or, il existe 2 cas où nous avons une excellente approximation de ces deux termes :

-  $T_e \ll T_{ep}$ ; à tout instant, les populations sont de la forme  $\rho_{mm} = \rho'_{mm} = \lambda e^{-m\beta}$  et  $\beta$  est une fonction du temps.

Si alors la polarisation initiale  $\langle S^0 \rangle^i$  est faible,  $\beta$  est petit et il est

$$(App.IV.3) \quad \rho_{mm} = \rho'_{mm} = \frac{1}{4\phi} (1 - m\beta)$$

On constate alors, en les calculant à partir de (App.IV.3), que les deux quantités  $\Sigma m^2 \rho_{mm}$  et  $\Sigma m^2 \rho'_{mm}$  sont indépendantes de  $\beta$ ; elles restent égales à la valeur qu'elles auraient si toutes les populations étaient égales.

-  $\langle S^0 \rangle^i = \frac{1}{2}$ ; dans ces conditions, initialement  $\Sigma m^2 \rho_{mm} = \phi^2$ ,  $\Sigma m^2 \rho'_{mm} = 0$ .

Nous en déduirons la tangente à l'origine de la courbe de relaxation. Le calcul

Le calcul comporte ainsi deux étapes :

.../...

a) Cas des polarisations initiales faibles

=====

Le système (App.IV.1) est alors un système linéaire de deux équations à deux inconnues. La solution est bien de la forme (App.IV.2).

Il apparaît que les résultats se mettent sous une forme générale en posant :

(App.IV.4)  $\alpha = \frac{T_{np}}{T_{ep}}$  ( $\alpha \geq 1$ ; c'est le rapport des deux constantes de temps de la relaxation de  $\langle I^0 \rangle$  et  $\langle Q_e \rangle$  sur la paroi)

(App.IV.5)  $\chi_n = \frac{1}{\alpha-1} \left( \frac{\tau_{np}}{T_{np}} - 1 \right)$  ( $\chi_n$  caractérise l'écart relatif entre  $\tau_{np}$  et  $T_{np}$ )

(App.IV.6)  $x = T'_e \left( \frac{1}{T_{ep}} - \frac{1}{T_{np}} \right)$  ( $x$  est proportionnel, pour une cellule donnée, au temps d'échange  $T'_e$ )

La figure 38 représente  $\chi_n$  en fonction de  $x$ ; elle montre que l'écart entre  $\tau_{np}$  et  $T_{np}$  est très faible (dans le cas extrême où  $\alpha = 8$ , lorsque  $I = 3/2$ ,  $\tau_{np}$  et  $T_{np}$  diffèrent au plus de 30%). La variation de  $\tau_{np}$  avec  $T'_e$  est très lente; c'est au voisinage de  $x = 1$ , soit de  $T'_e \sim T_{ep}$ , qu'elle est le plus rapide.

Le calcul montre que, pour  $\langle S^0 \rangle^i \sim \epsilon$  et pour  $x < 10$  :

(App.IV.7)  $\frac{1}{\tau_{ep}(\epsilon)} \sim \frac{1}{T_{ep}} + \frac{3}{4T'_e}$  si  $I = 3/2$

(App.IV.8)  $\frac{1}{\tau_{ep}(\epsilon)} \sim \frac{1}{T_{ep}} + \frac{19}{27T'_e}$  si  $I = 5/2$

Nous avons aussi calculé  $S_n$  et avons obtenu :

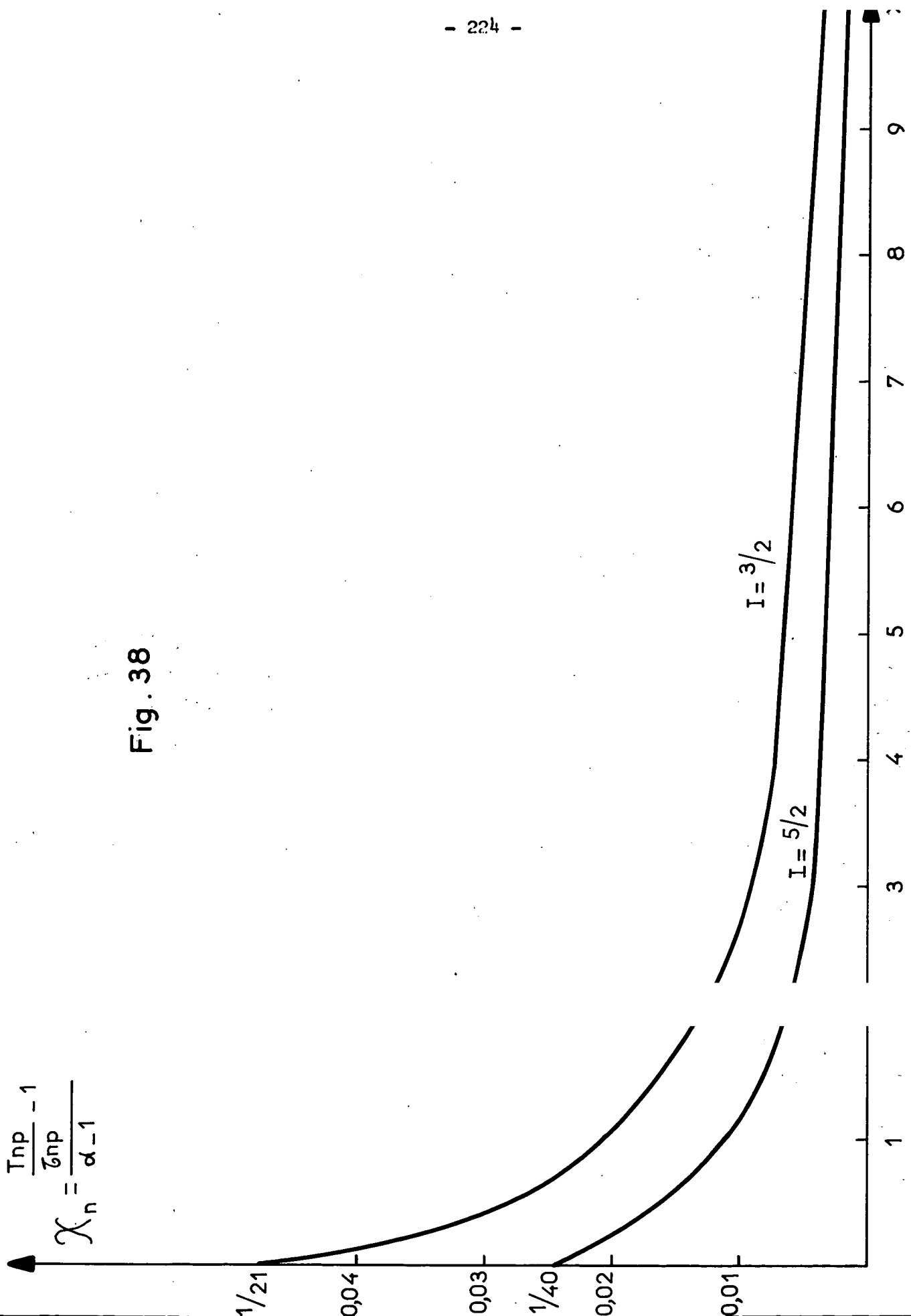
(App.IV.9)  $S_n = s_n \langle S^0 \rangle_\phi^i + s'_n \langle S^0 \rangle_\phi^i$

où  $s_n$  et  $s'_n$  sont des fonctions de  $x$ .

$s_n$  est représenté sur la figure 39.

.../...

Fig. 38



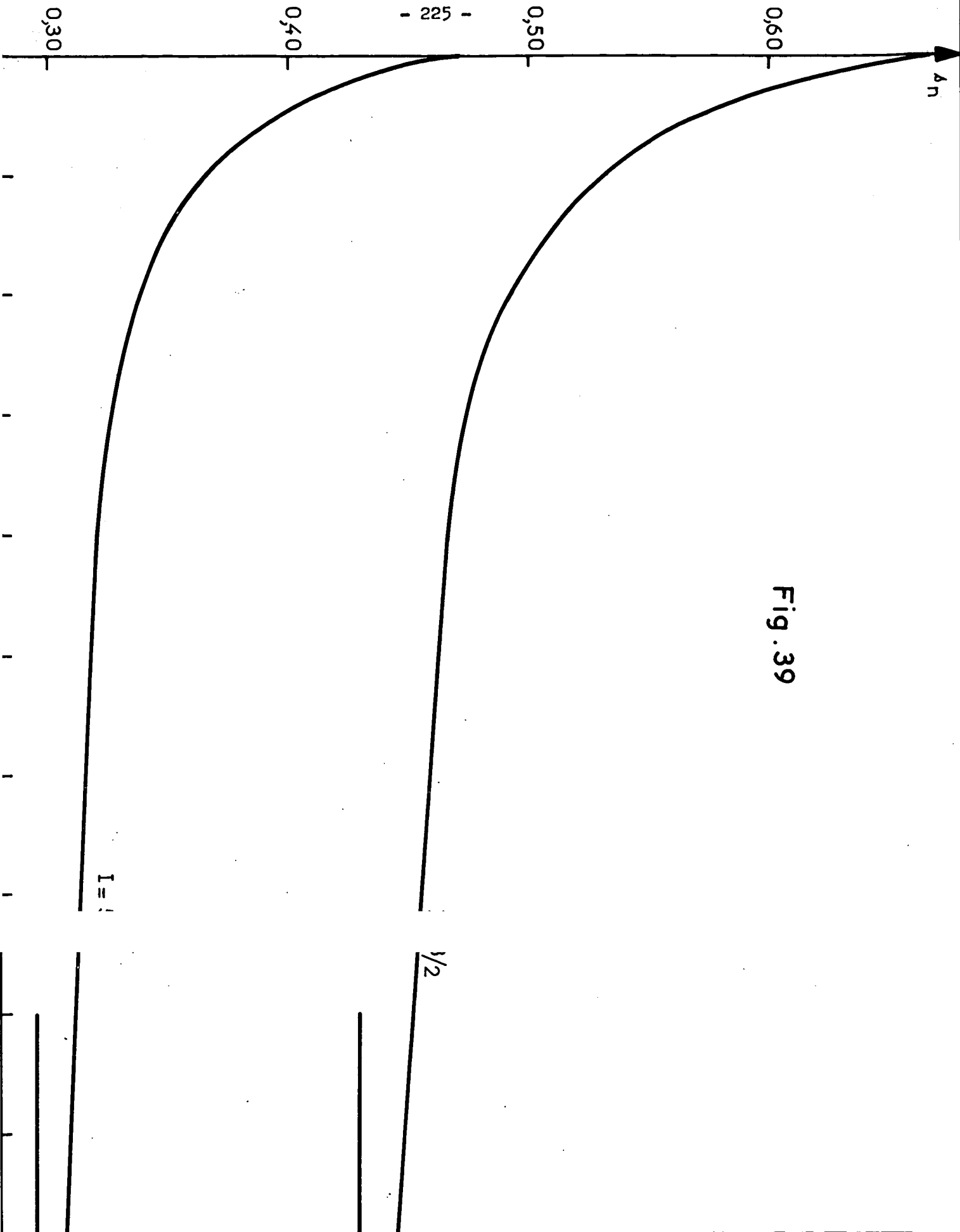


Fig. 39

Quelle que soit  $\langle S^0 \rangle^i$ , il arrive un moment où, au cours de la relaxation,  $\langle S^0 \rangle$  est petite; si  $T_e \ll T_{ep}$ , les populations sont alors de la forme (App.IV.3). La relaxation se fait, à partir de ce moment, avec les constantes de temps que nous venons de calculer,  $\tau_{np}$  et  $\tau_{ep}(\epsilon)$  ( $\langle S^0 \rangle^i \sim \epsilon$ );  $\tau_{ep}(\epsilon) \ll \tau_{np}$  et, comme le montre le calcul, son poids est négligeable. Il en résulte que la fin de la relaxation se fait avec la constante de temps  $\tau_{np}$ , quelle que soit  $\langle S^0 \rangle^i$ ; le poids de  $\tau_{np}$  se calcule à partir de (App.IV.9); il vaut  $s_n/2$  si  $\langle S^0 \rangle^i = 0,5$  et nous voyons, sur la figure 39, que, par suite de l'échange, il est augmenté de façon appréciable.

β) Cas des polarisations fortes

=====

Nous venons de voir que la fin de la relaxation se fait avec la constante de temps  $\tau_{np}$  et nous savons calculer son poids.

Nous allons maintenant supposer que la formule (App.IV.2) est exacte et en déduire  $\tau_{ep}(0,5)$  à partir de la tangente à l'origine de la courbe de relaxation lorsque  $\langle S^0 \rangle^i = 0,5$ ; nous calculerons ensuite, par la même méthode,  $\tau_{ep}(0,4)$ ; nous admettrons que  $\tau_{ep}(0,5)$  est la constante de temps courte de la relaxation à partir d'une polarisation initiale élevée, si  $\tau_{ep}(0,5) \simeq \tau_{ep}(0,4)$ .

D'après (App.IV.2), nous avons :

$$\left( \frac{d \langle S^0 \rangle}{dt} \right)_{t=0} = - \frac{S_n}{\tau_{np}} - \frac{S_e}{\tau_{ep}}$$

$\left( \frac{d \langle S^0 \rangle}{dt} \right)_{t=0}$  s'obtient à partir de (App.IV.1); si  $\langle S^0 \rangle^i = 0,5$ ,  $\rho_{22} = 1$ , toutes les autres populations sont nulles; si  $\langle S^0 \rangle^i = 0,4$ , nous supposons que  $\rho_{mm} = \rho'_{mm} = \lambda e^{-m\beta}$ .  $S_n$  et  $\tau_{np}$  sont connus d'après le précédent paragraphe;  $S_e = \langle S^0 \rangle^i - S_n$ .

Le calcul montre que  $\frac{1}{\tau_{ep}(0,5)} - \frac{1}{\tau_{ep}(0,4)} \ll \frac{1}{T_{ep}}$  si

.../...

(App.IV.10)  $T'_e \gg \frac{T_{ep}}{80}$  pour  $I = 3/2$ ;  $T'_e \gg \frac{T_{ep}}{50}$  si  $I = 5/2$

La figure 40 représente  $\chi_e = \frac{\alpha}{\alpha-1} \left[ \frac{T_{ep}}{\tau_{ep}} - 1 \right]$  en fonction de  $x$ .

$\chi_e$  est proportionnel à l'écart relatif entre  $T_{ep}$  et  $\tau_{ep}$ ;  $x$  est, comme nous l'avons vu, proportionnel à  $T'_e$ , c'est-à-dire inversement proportionnel à la pression d'alcalin. Nous voyons que l'écart relatif entre  $T_{ep}$  et  $\tau_{ep}$  est très faible; il est toujours inférieur à  $13/21 = 0,62$  pour  $I = 3/2$  et à  $0,31$  pour  $I = 5/2$ ; il varie lentement avec  $x$ ; c'est lorsque  $x \simeq 1$  que cet écart varie le plus avec  $x$ .

La figure 41 représente  $\frac{\tau_{np}}{\alpha \tau_{ep}(0,5)} - 1$  soit  $\frac{\alpha_{\text{mesuré}}}{\alpha_{\text{réel}}} - 1$  en fonction

de  $\alpha$  pour  $x = 1$ . L'écart entre  $\alpha_{\text{mesuré}}$  et  $\alpha_{\text{réel}}$  est toujours très petit (inférieur à 10% pour  $\alpha \lesssim 15$ ).

## 2) Calcul numérique

Nous avons fait le calcul d'une expérience telle qu'elle se passe effectivement (cf § IV.B.1) : on crée un état stationnaire pour lequel  $\langle S^0 \rangle^i \neq 0$ , puis on laisse la vapeur relaxer à partir de cet état. Deux programmes ont été nécessaires.

### a) Principes des calculs numériques

Soient  $x_i$  les populations de l'alcalin. L'évolution de ces populations est décrite par :

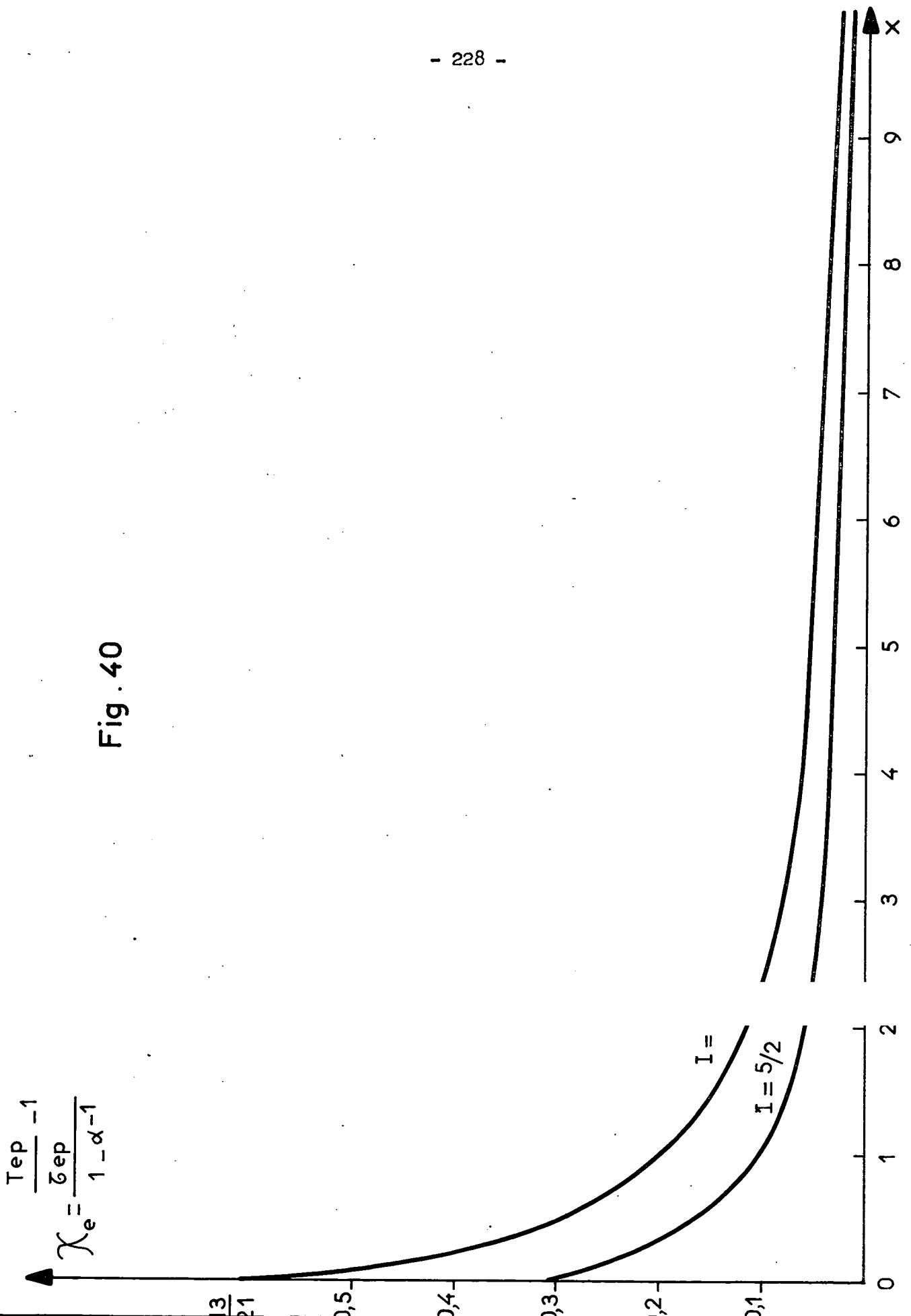
(App.IV.11) 
$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j \frac{1}{T'_e} \left[ a_{ij} + \lambda_{ij} \langle S^0 \rangle \right] x_j + p_{ij} x_j + \delta d_{ij} x_j$$

Le 1er terme représente l'échange; nous avons séparé la partie linéaire ( $a_{ij}$ ) et la partie quadratique  $\lambda_{ij} \langle S^0 \rangle$ .  $\langle S^0 \rangle = \sum_j s_{ij} x_j$  est la polarisation électronique de l'atome.  $T'_e$  est le temps de relaxation de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  dû à l'échange seul pour  $\langle S^0 \rangle = 0$ . En faisant varier  $T'_e$ , nous faisons varier l'importance de l'échange.

.../...



Fig . 40



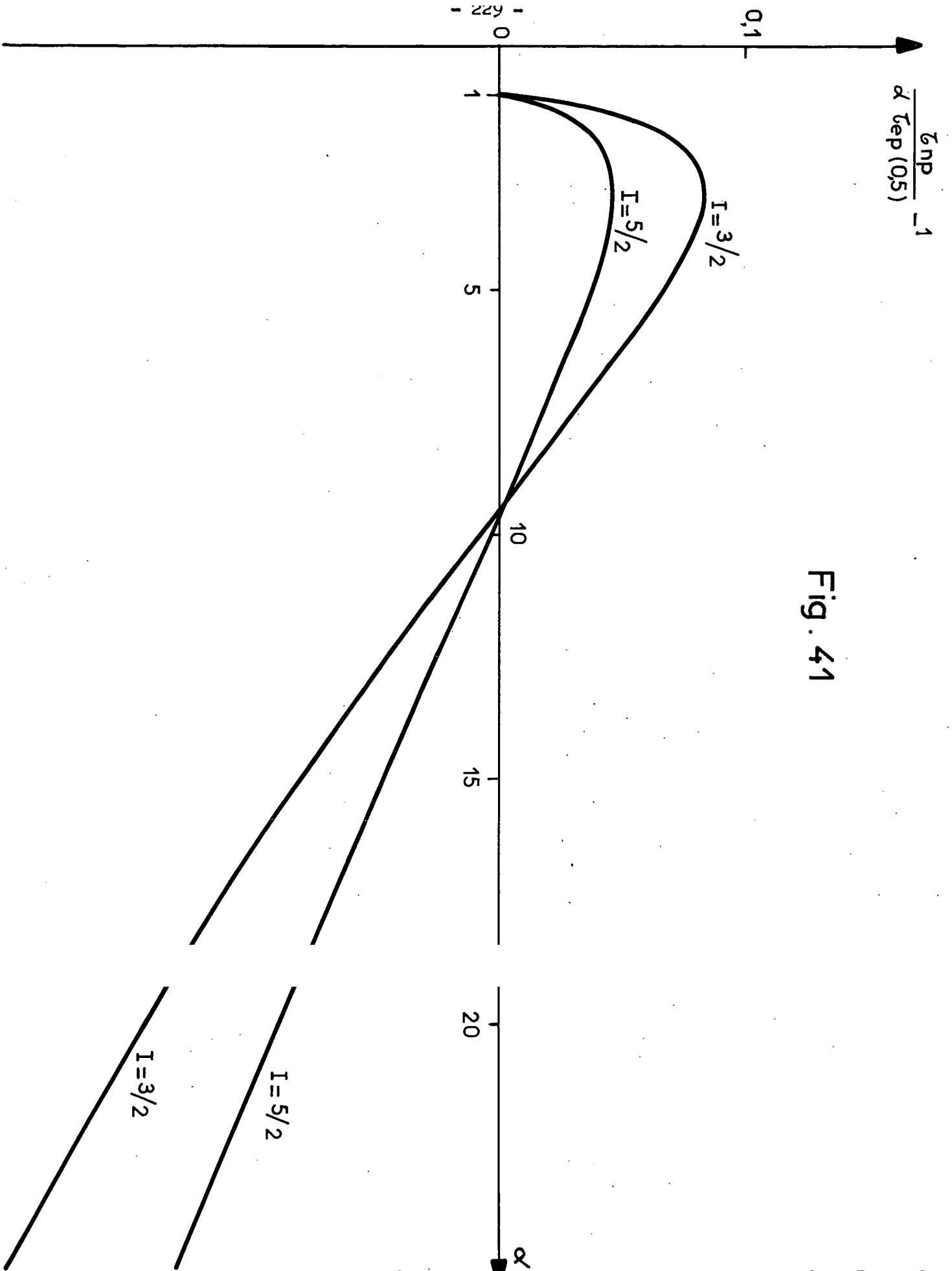


Fig. 41

Le deuxième terme représente la paroi; suivant les valeurs des  $p_{ij}$ , l'enduit qui recouvre la paroi est un enduit de paraffine deutérée ou hydrogénée.

Le troisième terme représente le pompage optique. L'étude de l'équation différentielle pour  $\delta = 0$  nous donnera la relaxation dans le noir. Le calcul de la solution stationnaire, pour diverses valeurs de  $\delta$ , nous donnera l'état stationnaire correspondant à un pompage optique plus ou moins efficace. Pour  $^{87}\text{Rb}$ , nous avons traité deux cas :

- la lumière pompante est totalement  $\sigma^+$
- la lumière pompante est composée de 90% de polarisation  $\sigma^+$  et 10% de polarisation  $\sigma^-$ ; les coefficients  $d_{ij}$  ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

Les coefficients  $p_{ij}$  et  $d_{ij}$  ont été obtenus à partir de la référence (15).

$\alpha$ ) Principe du calcul de l'état stationnaire

=====  
 Nous cherchons les valeurs de  $x_i$  telles que  $\frac{dx_i}{dt} = 0$ , soit les solutions de :

$$(App.IV.12) \quad \sum_j \frac{1}{T^i e} [a_{ij} + \lambda_{ij} \langle S^0 \rangle] x_j + p_{ij} x_j + \delta d_{ij} x_j = 0$$

C'est un système de  $(4I+2)$  équations à  $(4I+2)$  inconnues (8 pour  $^{87}\text{Rb}$ , 12 pour  $^{85}\text{Rb}$ ). Ces équations ne sont pas indépendantes car  $\sum x_i = 1$ . On peut supprimer la première et remplacer  $x_1$  par  $1 - \sum_{j \neq 1} x_j$ .

Si alors, dans (App.IV.12), nous remplaçons  $\langle S^0 \rangle$  par une valeur numérique quelconque d'essai SE, il reste un système linéaire que nous pouvons résoudre; nous obtenons certaines valeurs pour  $x_i$  et une valeur S pour  $\langle S^0 \rangle$ . Lorsque S et SE sont très voisins l'un de l'autre, c'est que nous avons la solution stationnaire cherchée. Nous faisons divers essais, dans un ordre convenable, et admettons que nous avons la solution stationnaire lorsque

$| S - SE | < 10^{-4}$ ; les valeurs des populations ainsi trouvées représentent l'état stationnaire à partir duquel les atomes relaxeront dans le noir. La capacité de l'IBM 1620 étant insuffisante pour ce calcul, nous avons dû couper notre programme en deux sous-programmes.

Nous avons aussi étudié le cas où le niveau hyperfin  $\phi'$  ( $\phi' = I - 1/2$ ) est saturé en permanence par un champ de radiofréquence tournant; ce champ de radiofréquence n'a pas d'action sur le niveau  $\phi$  ( $\phi = I + 1/2$ ). Nous avons alors admis que les  $2\phi' + 1$  populations du niveau  $\phi'$  étaient égales; nous avons pris les précédents programmes et remplacé chacune des populations du niveau  $\phi'$  par la somme de ces populations divisée par  $(2\phi' + 1)$ . En fait, un champ de radiofréquence détruit bien l'orientation, mais, à résonance, en présence de pompage optique, il laisse subsister de l'alignement (<sup>73</sup>); cet alignement peut être plus faible en dehors de la résonance qu'à résonance. On peut montrer que, par relaxation dans le noir, il s'annule en un temps de l'ordre de  $T_2$ ; comme  $T_2$  est très court, nous supposons que l'alignement, qui subsiste en présence du pompage optique, est très faible et nous admettons que l'égalité des populations dans le niveau  $\phi'$  représente une bonne approximation de l'état réel.

β) Principe du calcul numérique de la relaxation  
 =====

Il faut résoudre (App.IV.11), en y supprimant le terme de pompage optique, soit :

(App.IV.13) 
$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j \frac{1}{T^e} [a_{ij} + \lambda_{ij} < S^0 >] x_j + P_{ij} x_j$$

Nous calculons point par point l'évolution de chacune des populations en utilisant un développement de Taylor. Connaissant les  $x_i(t)$ , on peut calculer les dérivées au temps  $t$ ,  $dx_i/dt$ , et en déduire  $x_i(t+dt) = x_i(t) + (dx_i/dt)dt$ .

En fait, nous avons un peu amélioré ceci en utilisant une méthode "predictor-

.../...

corrector" (74) qui utilise les valeurs de  $x_i(t)$  et de  $dx_i/dt$  aux 2 points précédents et donne un résultat valable au troisième ordre compris. Cette méthode n'étant applicable qu'à partir du moment où l'on connaît les deux premiers points de la courbe, nous avons calculé le début de la relaxation par la méthode de Runge-Kutta. Nous n'avons pas sorti, pour chaque valeur de  $t$ , les valeurs numériques de chacune des populations, mais seulement celles correspondant à  $\langle S^0 \rangle$  et à  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ .

Nous avons aussi calculé l'évolution des  $x_i$  pour  $\langle S^0 \rangle_{\phi} = 0$ , en imposant que toutes les populations  $\rho'_{mm}$  soient égales à  $\Sigma \rho'_{mm} / (2\phi - 1)$ . S'il y a effectivement un peu d'alignement au début de la relaxation, il disparaît en un temps de l'ordre de  $T_2$ . Seul le tout début de la relaxation est affecté.

La capacité de l'IBM 1620 étant insuffisante, nous avons découpé notre programme en trois sous-programmes.

c) Etat stationnaire obtenu par pompage optique

α) Résultats relatifs à  $\langle S^0 \rangle$ , aux populations et à  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$   
=====

Nous donnons, dans le tableau XI, les résultats concernant le pompage optique de  $^{87}\text{Rb}$  dans une cellule recouverte d'un enduit deutéré et dans une cellule recouverte d'un enduit hydrogéné lorsque la lumière est 100%  $\sigma^+$  et lorsqu'elle est 90%  $\sigma^+$ . Le paramètre  $\delta$  est tel que  $\delta = 1/6T_p$ , où  $T_p$  a le même sens que dans la référence (15); le temps de pompage vaut  $6T_p$  pour l'observable  $\langle Q_e \rangle$  lorsque l'intensité pompante est faible et  $3T_p$  pour  $\langle I^0 \rangle$  (15). Ainsi  $1/\delta$  donne un ordre de grandeur du temps de pompage pour  $\langle S^0 \rangle$ .

.../...

TABLEAU XI

		Valeur de la polarisation électronique longitudinale $\langle S^0 \rangle$			
		enduit deutéré		enduit hydrogéné	
$\delta$ (s <sup>-1</sup> )	$\frac{1}{T'_e}$ (s <sup>-1</sup> )	100% $\sigma^+$	90% $\sigma^+$	100% $\sigma^+$	90% $\sigma^+$
120	0	0,4890	0,3406	0,4534	0,3222
120	10	0,4890	0,3398	0,4534 (a)	0,3214
120	20	0,4890	0,3392	0,4533	0,3209
120	50	0,4890	0,3374	0,4531	0,3191
30	0	0,4604	0,3256	0,3683	0,2718
30	10	0,4604	0,3234	0,3667	0,2698
30	20	0,4604	0,3216	0,3656	0,2681
30	50	0,4604	0,3182	0,3632	0,2646
12	0	0,4154	0,3003	0,2788	0,2121
12	10	0,4152	0,2970	0,2742	0,2081
12	20	0,4152	0,2949	0,2713	0,2054
12	50	0,4156	0,2921	0,2667	0,2015

(vers 20°C,  $T'_e \approx 10^{-1}$  s et vers 40°C,  $T'_e \approx 2.10^{-2}$  s).

Nous trouvons aussi que les populations sont données approximativement par (cf fig. 42) :

(App.IV.14)  $\rho_{mm} = \rho'_{mm} = \lambda e^{-m\beta'}$

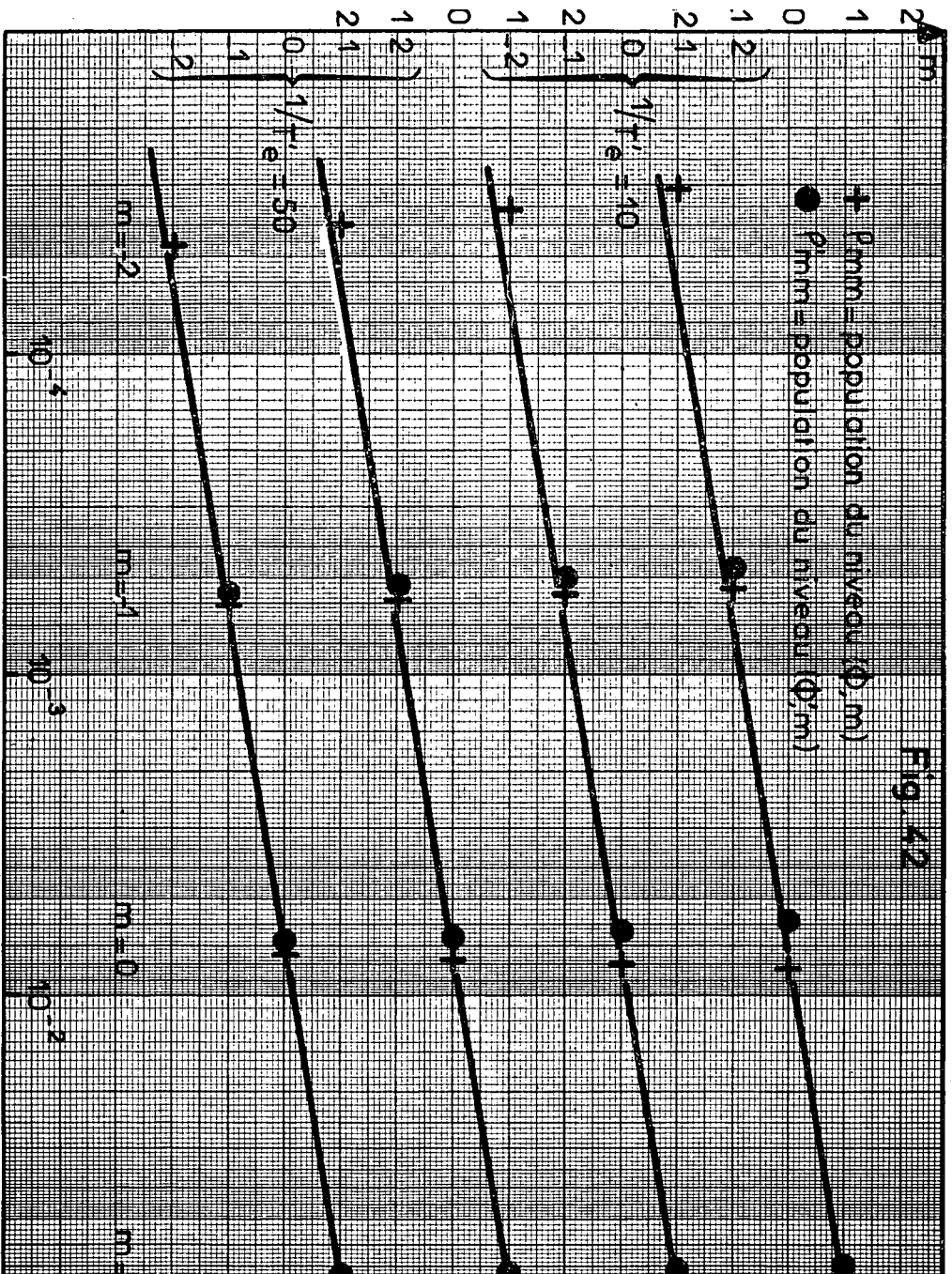
Discutons la validité de cette approximation : on trouve que le

rapport  $\left| \frac{\rho_{mm} - \lambda e^{-m\beta'}}{\lambda e^{-m\beta'}} \right|$  peut être assez grand (il atteint 0,4, dans le cas (a)

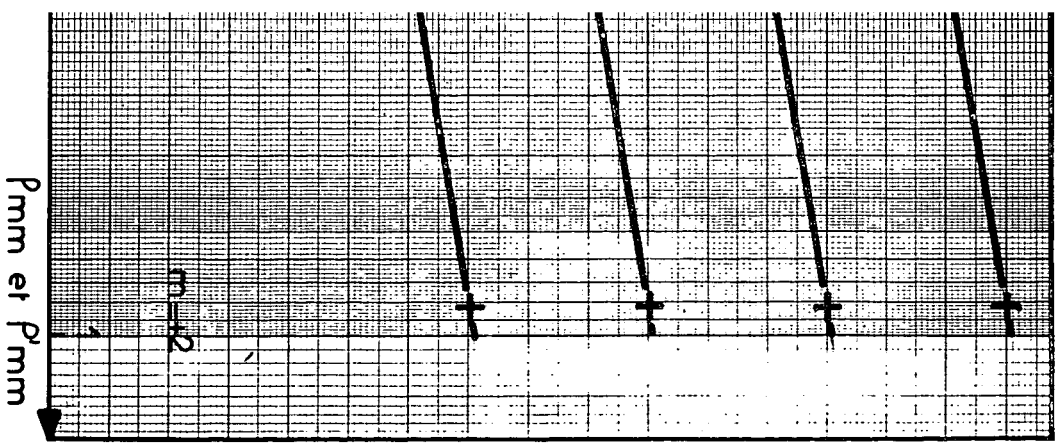
du tableau XI, pour les populations  $\rho_{11}$  et  $\rho'_{11}$ ) mais la différence  $\rho_{mm} - \lambda e^{-m\beta'}$

.../...

Populations à l'état stationnaire dans une cellule à enduit de paraffine deutérée  
 Pompage en lumière  $\sigma^+ - \delta = (6 \text{ TP})^{-1} = 12 \text{ s}^{-1} - \langle S^0 \rangle = 0,415 \quad e\beta = 0,093$



$: 7,2 \times 10^{-3}$



reste petite comparée à la différence entre les populations  $\rho_{m+1,m+1}$  et  $\rho_{mm}$ .

Dans le cas cité, 
$$\frac{\rho_{mm} - \lambda e^{-m\beta'}}{\lambda (e^{-(m+1)\beta'} - e^{-m\beta'})} = 0,025.$$

Nous avons toujours constaté que ce dernier rapport ne dépasse pas 20% en absence de collisions d'échange et reste inférieur à 10% lorsque  $T'_e^{-1} = 50 \text{ s}^{-1}$ ; il est petit lorsque  $\langle S^0 \rangle$  est grand et augmente lorsque  $\langle S^0 \rangle$  diminue; le rapport

$$\left( \frac{\rho_{mm} - \lambda e^{-m\beta'}}{\lambda e^{-m\beta'}} \right) \text{ évolue en sens inverse avec } \langle S^0 \rangle.$$

L'approximation (App.IV.14) est donc surtout utile pour comparer les populations de niveaux  $m$  différents.

Remarquons que, si on s'intéresse au niveau  $\phi'$ , on trouve qu'une excellente approximation est  $\rho'_{mm} = \lambda' e^{-m\beta''}$ , où  $\lambda'$  et  $\beta''$  sont d'autant plus voisins de  $\lambda$  et  $\beta'$  que  $T'_e$  est court.

Etant donnée la forme (App.IV.14) des populations, on peut calculer la valeur de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  correspondant à une valeur de  $\langle S^0 \rangle$ ; (App.IV.14) n'étant qu'approchée, la relation qu'on obtient n'est pas rigoureuse; cependant, les calculs faits pour une cellule à enduit deutéré montrent que, pour la même  $\langle S^0 \rangle$ , les deux valeurs de  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  correspondant à  $T'_e = 0,1$  et  $0,03 \text{ s}$  diffèrent au plus de 1,5%. La figure 11 représente la courbe  $2 \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle / I = f \langle S^0 \rangle$ , pour  $T'_e \approx 0,05 \text{ s}$ .

$\beta$ ) Etat stationnaire lorsqu'on maintient  $\langle S^0 \rangle_{\phi} = 0$   
 =====

Dans le tableau ci-après, nous comparons les résultats obtenus pour  $\langle S^0 \rangle$ , lorsqu'on n'annule pas  $\langle S^0 \rangle_{\phi}$  et lorsqu'on l'annule dans une cellule ayant un enduit deutéré et contenant  $^{87}\text{Rb}$ .

.../...



TABLEAU XII

	$1/T'_e$ en $s^{-1}$	$\langle S^0 \rangle_{\phi \neq 0}$	$\langle S^0 \rangle_{\phi = 0}$			
		0	0	10	20	30
$\delta = 120$	$\langle S^0 \rangle$	0,4890	0,4866	0,4862	0,4857	0,4839
$\delta = 30$	$\langle S^0 \rangle$	0,4604	0,4521	0,4466	0,4401	0,4109
$\delta = 12$	$\langle S^0 \rangle$	0,4154	0,4003	0,3796	0,3542	0,2750
$\delta = 6$	$\langle S^0 \rangle$		0,3421	0,3011	0,2609	0,1777

Les résultats pour  $^{85}\text{Rb}$  sont très comparables, l'influence de l'échange étant plus importante pour  $^{85}\text{Rb}$ ; lorsque  $\langle S^0 \rangle$  est presque la même pour les deux isotopes en absence de champ tournant (par exemple 0,415 pour  $^{87}\text{Rb}$  et 0,425 pour  $^{85}\text{Rb}$ ),  $\langle S^0 \rangle$  est nettement plus petite pour  $^{85}\text{Rb}$  que pour  $^{87}\text{Rb}$  en présence du champ tournant (0,275 pour  $^{87}\text{Rb}$  et 0,182 pour  $^{85}\text{Rb}$ , lorsque  $1/T'_e = 50$ ). Cela provient de ce que 5/12 soit 42% des populations sont affectées par la radiofréquence pour  $^{85}\text{Rb}$  au lieu de 3/8 soit 37,5% pour  $^{87}\text{Rb}$ , et que la relaxation (cf § III-C-4) est plus rapide pour  $^{85}\text{Rb}$  que pour  $^{87}\text{Rb}$ .

Un bon ordre de grandeur des populations est donné par  $\rho_{mm} = \lambda e^{-m\beta'}$ ,  $\rho'_{mm} = \lambda$ .

3) Résultats des calculs de l'évolution de  $\langle S^0 \rangle$ , pour les cellules étudiées

Par la méthode exposée en 2-a-, nous calculons  $\langle S^0(t) \rangle$  pour  $\langle S^0 \rangle$  variant de sa valeur initiale  $\langle S^0 \rangle^i$  à 4% de cette valeur. Nous analysons cette courbe comme une courbe expérimentale et obtenons (fig. 43) :

.../...

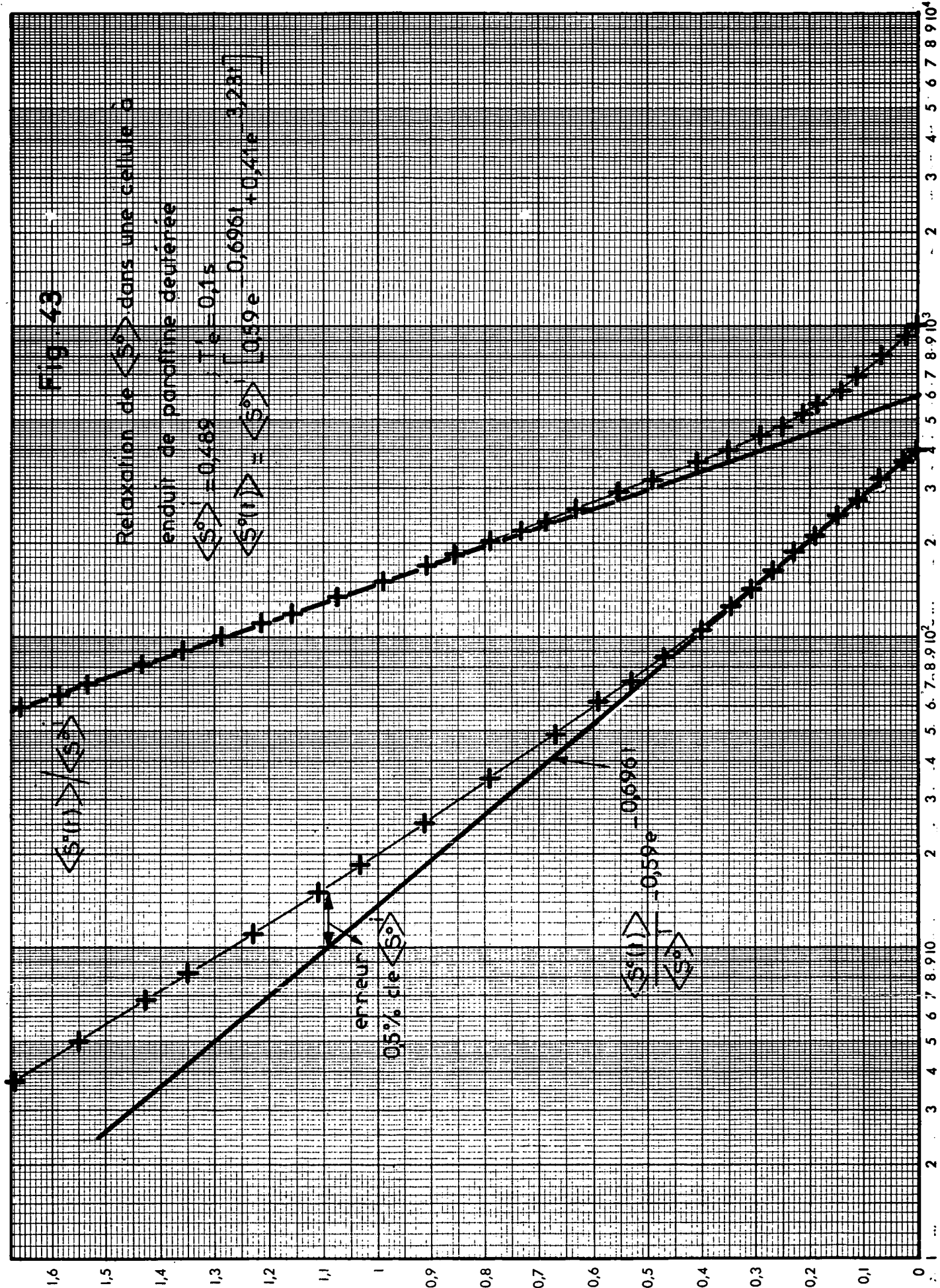
Fig. 43

Relaxation de  $\langle S^z \rangle$  dans une cellule à

enduit de paraffine deuilérée

$$\langle S^z \rangle = 0,489 \quad T_c = 0,1s$$

$$\langle S^z(t) \rangle = \langle S^z \rangle [0,59 e^{-0,696t} + 0,41 e^{-3,23t}]$$



$$\langle S^0 \rangle = S_n e^{-t/\tau_{np}} + S_e e^{-t/\tau_{ep}} = (S_n + S_e) \left[ a_n e^{-t/\tau_{np}} + a_e e^{-t/\tau_{ep}} \right]$$

avec  $a_n = \frac{S_n}{S_n + S_e}$ ,  $a_e = \frac{S_e}{S_n + S_e}$

Nous donnons, dans les tableaux XIII et XIV, la valeur de  $\langle S^0 \rangle^i$  soit  $S_n + S_e$ , la courbe de relaxation normalisée à l'unité  $a_n e^{-t/\tau_{np}} + a_e e^{-t/\tau_{ep}}$  pour deux valeurs de  $1/T'_e$  et la valeur de  $a_n$  (c'est-à-dire le poids relatif de la constante de temps longue) en absence d'échange pour la même répartition initiale des populations ( $a_n = \frac{1}{2\phi^2 - 1} \frac{\langle I^0 \rangle^i}{\langle S^0 \rangle^i}$ ). Les cellu-

les ont leur paroi recouverte d'enduits de paraffine deutérée. Nous indiquons aussi les résultats du calcul approché sur la première ligne.

L'accord entre les résultats du calcul exact et ceux du calcul approché est excellent, en ce qui concerne la valeur de  $\tau_{np}$ ; il est moins bon pour les autres paramètres car la condition (App.IV.10) de validité du calcul approché n'est pas très bien satisfaite; il faudrait  $T'_e \ll \frac{1}{200}$  s

pour  $^{87}\text{Rb}$  et  $T'_e \ll \frac{1}{110}$  s pour  $^{85}\text{Rb}$ .

.../...

TABLEAU XIII

$^{87}\text{Rb}$ , cellule "deutérée"; en absence d'échange  $\frac{1}{T_{np}} = 0,62$  et  $\frac{1}{T_{ep}} = 2,58$ , soit  $\alpha = 4,16$ .

$\langle S^0 \rangle^i$	$T'_e = 1/10 \text{ s}$	$T'_e = 1/30 \text{ s}$	$a_n$ si $1/T'_e=0$
0,5 (approché)	$0,62 e^{-0,695t} + 0,38 e^{-3,4t}$	$0,65 e^{-0,706t} + 0,35 e^{-3,6t}$	0,43
0,489	$0,59 e^{-0,696t} + 0,41 e^{-3,23t}$	$0,61 e^{-0,708t} + 0,39 e^{-3,23t}$	0,43
0,415	$0,64 e^{-0,696t} + 0,36 e^{-3,33t}$	$0,67 e^{-0,708t} + 0,33 e^{-3,23t}$	0,48
0,294	$0,76 e^{-0,696t} + 0,24 e^{-3,37t}$	$0,78 e^{-0,707t} + 0,22 e^{-3,23t}$	0,57
0,197	$0,85 e^{-0,695t} + 0,15 e^{-3,65t}$	$0,88 e^{-0,707t} + 0,12 e^{-3,33t}$	0,64
0,080	$0,94 e^{-0,695t} + 0,06 e^{-7,10t}$	$0,97 e^{-0,706t} + 0,03 e^{-7,40t}$	0,70
0,037	$0,96 e^{-0,695t} + 0,04 e^{-9,00t}$	$0,98 e^{-0,706t} + 0,02 e^{-15,40t}$	0,72

$1/\tau_{np} \rightarrow 0,7133$  si  $T'_e \rightarrow 0$ .

.../...

TABLEAU XIV

$^{85}\text{Rb}$ , cellule "deutérée"; en absence d'échange  $\frac{1}{T'_{np}} = 0,27$  et  $\frac{1}{T'_{ep}} = 2,35$ , soit  $\alpha = 8,68$ .

$\langle S^0 \rangle^i$	$T'_e = 1/10 \text{ s}$	$T'_e = 1/30 \text{ s}$	$a_n$ si $\frac{1}{T'_e} = 0$
0,5 (approché)	$0,43 e^{-0,310t} + 0,57 e^{-2,8t}$	$0,45 e^{-0,317t} + 0,55 e^{-2,9t}$	0,30
0,491	$0,40 e^{-0,313t} + 0,60 e^{-2,2t}$	$0,42 e^{-0,320t} + 0,58 e^{-2,2t}$	0,30
0,410	$0,46 e^{-0,312t} + 0,54 e^{-2,2t}$	$0,48 e^{-0,320t} + 0,52 e^{-2,1t}$	0,34
0,324	$0,54 e^{-0,311t} + 0,46 e^{-2,3t}$	$0,56 e^{-0,319t} + 0,44 e^{-2,0t}$	0,40
0,205	$0,70 e^{-0,310t} + 0,30 e^{-2,3t}$	$0,72 e^{-0,318t} + 0,25 e^{-1,9t}$	0,52
0,137	$0,81 e^{-0,310t} + 0,19 e^{-2,4t}$	$0,84 e^{-0,317t} + 0,13 e^{-1,8t}$	0,60
0,040	$0,93 e^{-0,310t} + 0,07 e^{-5t}$	$0,96 e^{-0,317t} + 0,04 e^{-?}$	0,69

$1/T'_{np} \rightarrow 0,3214$  si  $T'_e \rightarrow 0$ .

$\tau_{np}$  et  $a$  ont été calculés à la machine;  $\frac{\langle S^0 \rangle}{\langle S^0 \rangle^i} - a e^{-t/\tau_{np}}$  a été obtenu : à

la machine pour  $^{87}\text{Rb}$  et graphiquement pour  $^{85}\text{Rb}$ ; c'est pourquoi la précision sur  $\tau_{ep}$  est meilleure pour  $^{87}\text{Rb}$  que pour  $^{85}\text{Rb}$ ; la somme des deux exponentielles pour  $^{87}\text{Rb}$  donne  $\frac{\langle S^0 \rangle}{\langle S^0 \rangle^i}$  à 0,01 près.

Nous retrouvons que la variation de  $\tau_{np}$  avec  $T'_e$  n'est pas observable. De plus, tant que  $\tau_{ep}$  a un poids non négligeable ( $> 20\%$ ), sa variation avec  $T'_e$  n'est, de même, pas observable.

Les calculs concernant la cellule à paroi recouverte d'enduit de paraffine hydrogénée et contenant  $^{85}\text{Rb}$  ont été faits pour  $T'_e = 1/10, 1/20$  et  $1/50$  s; en absence d'échange  $1/T_{np} = 1,8, 1/T_{ep} = 5,1$  soit  $\alpha = 2,83$ .

TABLEAU XV

$\langle S^0 \rangle^i$	$T'_e = 1/10$ s	$T'_e = 1/20$ s	$T'_e = 1/50$ s
0,5 (calcul approché)	$0,41e^{-1,86t} + 0,59e^{-5,8t}$	$0,43e^{-1,87t} + 0,57e^{-5,9t}$	$0,45e^{-1,87t} + 0,55e^{-6,0t}$
0,46	$0,43e^{-1,86t} + 0,57e^{-7,1t}$	$0,45e^{-1,87t} + 0,55e^{-8,3t}$	$0,47e^{-1,87t} + 0,53e^{-9,1t}$
0,21	$0,61e^{-1,86t} + 0,39e^{-8,8t}$	$0,66e^{-1,87t} + 0,34e^{-9,3t}$	$0,71e^{-1,87t} + 0,29e^{-11t}$

Le calcul approché ne donne pas de bons résultats, car  $T'_e$  est trop court pour que la condition (App.IV.10) soit vérifiée. Nous constatons que  $\tau_{np}$  est indépendant de  $T'_e$ ; la variation de  $\tau_{ep}$  avec  $T'_e$  est assez importante, mais elle est à la limite de ce qui peut être observé. D'autre part, ces calculs (de même que ceux des tableaux XIII et XIV) ne comprennent pas l'effet queusot existant dans les cellules; cet effet peut diminuer la variation relative de  $\tau_{ep}$  avec  $T'_e$ .

Si la cellule contient  $^{87}\text{Rb}$ , les deux constantes de temps de la relaxation sont très voisines ( $\frac{1}{T_{np}} = 4,16; \frac{1}{T_{ep}} = 6,4; \alpha = 1,54$ , toujours en négligeant l'effet queusot). En présence comme en absence d'échange, la courbe de relaxation s'analyse à l'aide d'une seule constante de temps comprise entre  $1/5$  et  $1/6$  s, indépendante des conditions initiales et de  $T'_e$  à  $\pm 10\%$  près.

.../...

A P P E N D I C E V

DIFFUSION DANS UNE CELLULE CONTENANT DU GAZ

L'objet de cet appendice est de montrer qu'il faut des pressions très grandes de gaz pour limiter, par effet tampon, la relaxation par collisions d'échange entre alcalins. Si la pression n'est pas très grande, on pourra simplement décrire la relaxation des atomes en ajoutant dans l'équation d'évolution le terme dû à la relaxation sur le gaz,  $(\frac{dp}{dt})_g$ , puisqu'elle n'est pas corrélée avec celles ayant d'autres origines.

Soient  $L$  le libre parcours moyen de l'alcalin  $A$  dans le gaz  $G$ ,  $\theta$  l'angle moyen entre les directions de la trajectoire de  $A$  avant et après collision,  $\pi\sigma^2$  la section efficace de collisions d'échange  $A-A$ . Le libre parcours moyen de  $A$  dans  $A$  est très grand devant  $L$ .

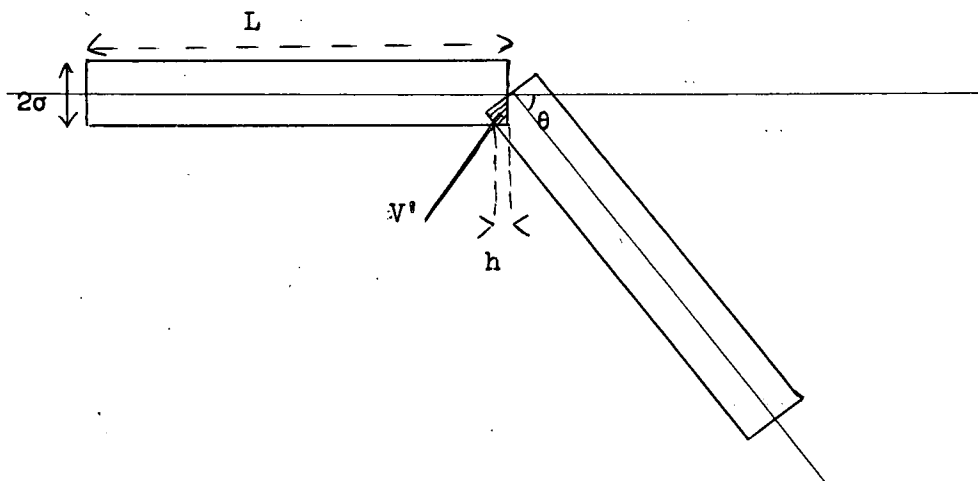


FIGURE 44

Tant que le volume hachuré,  $V' = \frac{4}{3} \sigma^3 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$ , est petit devant le volume d'un cylindre,  $V = \pi\sigma^2 L$ , le volume balayé par un atome pendant une seconde est  $\pi\sigma^2 v$ , si  $v$  est la vitesse de  $A$ ; le nombre de collisions d'échange par seconde est  $1/T'_e = \pi\sigma^2 v N$ , si  $N$  est le nombre d'atomes  $A$  par  $\text{cm}^3$ .

.../...

A partir du moment où  $V' \simeq V$ , l'atome reste confiné dans la même région de l'espace; si deux atomes A sont près l'un de l'autre, ils le demeurent et subissent de très nombreuses collisions d'échange. Mais, seule la première collision compte pour la relaxation, puisqu'elle annule  $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$  et que les suivantes ne changent plus rien. Si, par contre, un atome A est loin de tous les autres atomes A, il ne subit pratiquement pas de collisions d'échange. Donc, certains atomes relaxent, d'autres ne relaxent pas; en moyenne la relaxation se fait plus lentement.

La relaxation par échange n'est donc pas influencée par la présence d'un gaz tant que :

$$(App.V.1) \quad h = \sigma \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \ll L$$

Les sections efficaces d'échange étant de l'ordre de  $\pi\sigma^2 = 2,10^{-14} \text{ cm}^2$ , nous avons  $\sigma \simeq 8 \text{ \AA}$ .

D'autre part, le libre parcours moyen de A dans G est donné par <sup>(75)</sup> :

$$L = \frac{1}{N_G \pi\sigma^2 \operatorname{cin} \sqrt{1 + \frac{m_A}{m_G}}}$$

$\pi\sigma^2 \operatorname{cin}$  est la section efficace cinétique.

Considérons le cas du rubidium dans du néon.  $\pi\sigma^2 \operatorname{cin} \simeq 50 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

COHEN-TANNOUJJI <sup>(76)</sup> a calculé  $\overline{\cos \theta}$  (qui ne dépend que du rapport  $m_A/m_G$ ) pour diverses valeurs de ce rapport. Il est facile d'en déduire, par interpolation, les valeurs de  $\overline{\cos \theta}$  pour toute valeur de  $m_A/m_G$ ; par exemple, pour Rb dans Ne,  $\overline{\cos \theta} \simeq 0,74$ ; nous en déduisons que  $\sigma \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = L$  lorsque  $p_{\text{Ne}} = 90 \text{ atm}$ ;  $\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$  et L variant peu lorsqu'on passe du Ne au Kr, il faut aussi des pressions très fortes de gaz pour que (App.V.1) ne soit pas réalisée, si le gaz G est du krypton.

.../...



Alors que des pressions faibles de gaz permettent de masquer la paroi, une éventuelle présence de gaz ne modifie pas les mesures de relaxation par échange.

REFERENCES

- (J.P.) F. GROSSETÊTE - Journ. Phys. 25, 383, 1964
- (1) L.W. ANDERSON, F.M. PIPKIN, J.C. BAIRD Jr. - Phys. Rev. 120, 1279, 1960;  
121, 1864, 1961  
F.M. PIPKIN, R.H. LAMBERT - Phys. Rev. 127, 787, 1962
- (2) R.H. LAMBERT, F.M. PIPKIN - Phys. Rev. 128, 198, 1962; 129, 2836, 1963
- (3) L.W. ANDERSON, F.M. PIPKIN, J.C. BAIRD Jr. - Phys. Rev. 116, 87, 1959  
et The Ann Arbor Conference on Optical Pumping, Michigan 1959, p. 19  
W.W. HOLLOWAY Jr., E. LÜSCHER - Nuovo Cimento, 18, 1296, 1960  
W.W. HOLLOWAY Jr., E. LÜSCHER, R. NOVICK - Phys. Rev. 126, 2109, 1962  
R.H. LAMBERT, F.M. PIPKIN - Phys. Rev. 129, 1233, 1963
- (4) H.G. ROBINSON, H.C. BERG, S.B. CRAMPTON - Bull. Am. Phys. Soc. 9, 564,  
1964
- (5) G.S. HAYNE, H.G. ROBINSON - Bull. Am. Phys. Soc. 5, 411, 1960
- (6) H.G. DEHMELT - Phys. Rev. 109, 381, 1958 et J. Phys. Rad. 19, 866, 1958
- (7) J.L. HOBART - Thèse (non publiée), Université de Michigan, 1962
- (8) E.B. ALEKSANDROV, V.A. KHODOVOI - Opt. and Spect. 13, 424, 1962
- (9) J. BYRNE et P.S. FARAGO - Proc. Phys. Soc. (London), 86, 801, 1965  
P.S. FARAGO et H.C. SIEGMANN - Phys. Let. 20, 279, 1966
- (10) E.M. PURCELL et G.B. FIELD - Astrophys. Journ. 124, 542, 1956
- (11) J.P. WITTKE - Thèse (non publiée), Université de Princeton, 1955  
J.P. WITTKE, R.H. DICKE - Phys. Rev. 103, 620, 1956
- (12) D. KLEPPNER, H.M. GOLDENBERG, N.F. RAMSEY - Phys. Rev. 126, 603, 1962
- (13) P. DAVIDOVITS et R. NOVICK - Proc. of the I.E.E.E., 54, 155, 1966
- (14) A.G. McCOUBREY - Proc. of the I.E.E.E., 54, 116, 1966
- (15) M.A. BOUCHIAT - Thèse, Publ. Sci. Techn. Ministère de l'Air, France,  
Note Technique n° 146 (1965)

.../...

- (16) M.A. BOUCHIAT et J. BROSSEL - Phys. Rev. 147, 41, 1966
- (17) A.E. GLASSGOLD - Phys. Rev. 132, 2144, 1963
- (18) A.E. GLASSGOLD et S.A. LEBEDEFF - Ann. Phys. 28, 181, 1964
- (19) B.M. SMIRNOV et M.I. CHIBISOV - J.E.T.P. 21, 624, 1965
- (20) A. DALGARNO et R.H. RUDGE - Proc. Roy. Soc. (London), 286 A, 519, 1965
- (21) SULLIVAN et ROBINSON - Quantum Physics Laboratory. Physical Research Division. Space Technology Lab. Inc., Redondo Beach, California (23/1/63)
- (22) K. RUBIN, J. PEREL, B. BEDERSON - Phys. Rev. 117, 151, 1960
- (23) L.C. BALLING, R.J. HANSON, F.M. PIPKIN - Phys. Rev. 133, A607, 1964
- (24) A. KASTLER - J. Phys. Rad. 11, 255, 1950  
J. BROSSEL - Quantum Electronics, édité par Ch.H. Townes, Columbia University Press, New York 1960, p. 81
- (25) A. MESSIAH - Mécanique Quantique, Dunod, Paris 1959
- (26) R.P. FEYNMAN - Lectures on Physics, tome III, 4-2
- (27) C. COHEN-TANNOUJDI - Compléments de Mécanique Quantique - 3e cycle de Physique Atomique et Statistique, 2e année - Paris 1966  
M.L. GOLDBERGER et K.M. WATSON - Collision Theory, John Wiley and Sons Inc. 1964
- (28) W.R. GARRETT - Phys. Rev. 140, A705, 1965
- (29) L.C. BALLING - Phys. Rev. 151, 1, 1966
- (30) L.C. BALLING, F.M. PIPKIN - Phys. Rev. 136, A46, 1964
- (31) U. BUCK et H. PAULY - Zeit. Phys. Chem. Neue Folge (Frankfurt) 44, 345, 1965
- (32) H.M. GIBBS - Thèse (non publiée), Université de Californie, 1965
- (33) P.L. BENDER - Phys. Rev. 132, 2154, 1963
- (34) A.C. MITCHELL et M.W. ZEMANSKY - Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge at the University Press, 1961
- (35) G. HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules - D. Van Nostrand Company Inc. 1950
- (36) V. SCHOMAKER et D.P. STEVENSON - J. Am. Chem. Soc. 63, 37, 1941
- (37) H.W. MOOS - Thèse (non publiée), Université de Michigan, 1961  
H.W. MOOS et R.H. SANDS - Phys. Rev. 135, A591, 1964

.../...

- (38) S.M. JARRETT - Thèse (non publiée), Université de Michigan, 1962 et Phys. Rev. 133, A111, 1964
- (39) B.T. FELD et W.E. LAMB Jr. - Phys. Rev. 67, 15, 1945
- (40) J.P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUJJI - Journ. Phys. Rad. 22, 329 et 443, 1961
- (41) L. MALNAR et al - Communication privée
- (42) G.A. RUFF et T.R. CARVER - Phys. Rev. Let. 15, 282, 1965
- (43) W.B. HAWKINS - Phys. Rev. 98, 478, 1955
- (44) F. GROSSETÊTE - C.R. Ac. Sc. 260, 3327, 1965
- (45) W. FRANZEN - Phys. Rev. 115, 850, 1959
- (46) M.A. BOUCHIAT et F. GROSSETÊTE - J. Phys. 27, 353, 1966
- (47) LANDOLT et BÖRNSTEIN - Atom und Molekular Physik, 5 Teil, Atomkerne, 1952
- (48) P. BUCK, I.I. RABI, B. SENITZKY - Phys. Rev. 104, 553, 1956
- (49) B. SENITZKY et I.I. RABI - Phys. Rev. 103, 315, 1956
- (50) E.C. BEATY, P.L. BENDER et A.R. CHI - Phys. Rev. 112, 450, 1958
- (51) H. KOPFERMANN et H. KRÜGER - Zeit. f. Phys. 103, 485, 1936
- (52) D.A. JACKSON et H. KUHN - Proc. Roy. Soc. (London) A165, 303, 1938
- (53) J.B. TAYLOR et I. LANGMUIR - Phys. Rev. 51, 753, 1937
- (54) M. ROZWADOWSKI et E. LIPWORTH - Journ. Chem. Phys. 43, 2347, 1965
- (55) T.J. KILLIAN - Phys. Rev. 27, 578, 1926
- (56) I. LANGMUIR et K.H. KINGDON - Phys. Rev. 21, 380, 1923
- (57) F. GROSSETÊTE - C.R. Ac. Sc. 259, 3211, 1964
- (58) M. CZAJKOWSKI, D.A. MCGILLIS et L. KRAUSE - Can. Journ. Phys. 44, 741, 1966
- (59) R. SEIWERT - Ann. der Phys. 18, 54, 1956
- (60) R.J. ATKINSON, G.D. CHAPMAN et L. KRAUSE - J. Opt. Soc. Am. 55, 1269, 1965
- (61) F. LALOE - Communication privée
- (62) R.G. BREWER - Journ. Opt. Soc. Am. 52, 832, 1962
- (63) J. VIDAL-COURET - D.E.S., Paris, 1963
- (64) M.A. BOUCHIAT et J. BROSSEL - C.R. Ac. Sc. 254, 3828, 1962

- (65) M.A. BOUCHIAT et J. BROSSEL - C.R. Ac. Sc. 257, 2825, 1963
- (66) F. GROSSETÊTE - C.R. Ac. Sc. 258, 3668, 1964
- (67) Metals Reference Book, edited by Colin J. SMITHELLS (Butterworths, London, 1962) 3rd edition, vol II, p. 655
- (68) H.C. BERG - Phys. Rev. 137, A1621, 1965
- (69) F. NONAT - D.E.S., Paris 1966
- (70) F. GROSSETÊTE et J. BROSSEL - C.R. Ac. Sc. 264, 381, 1967
- (71) H.M. GIBBS et R.J. HULL - Phys. Rev. 153, 132, 1967
- (72) U. BUCK et H. PAULY - Zeit. Phys. 185, 155, 1965
- (73) B. CAGNAC - Thèse - Paris, 1960; Ann. de Phys. 6, 467 à 526, 1961 (p. 503)
- (74) R.W. HAMMING - Numerical Methods for Scientists and Engineers , Mc Graw Hill Book Company Inc., 1962, Chap. 14
- (75) J.H. JEANS - The Dynamical Theory of Gases, Cambridge at the University Press, 1904
- (76) C. COHEN-TANNOUJJI - D.E.S., Paris 1956
- (77) M. AYMAR-FEHRENBACH - Thèse de 3e cycle, Paris 1967