

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Jean-Pierre FÉROUX

pour obtenir le grade de Docteur es-Sciences

Sujet de la Thèse : "ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DU NIVEAU 6^3P_1 DU MERCURE (ISOTOPES PAIRS ET IMPAIRS) PAR COLLISIONS CONTRE DES ATOMES DE GAZ RARES"

Soutenu le 19 Décembre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. A. KASTLER

Président

J. BROSSEL

R. LENNUIER

R. CHABBAL

C. COHEN-TANNOUJJI

Examineurs

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 3807

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Jean-Pierre F A R O U X

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DU NIVEAU 6^3P_1 DU MERCURE (ISOTOPES PAIRS ET IMPAIRS) PAR COLLISIONS CONTRE DES ATOMES DE GAZ RARES"

Soutenu le 19 DECEMBRE 1969 devant la Commission d'Examen :

MM. A. KASTLER ,	Président	
J. BROSEL)	
R. LENNUIER)	
R. CHABBAL)	Examineurs
C. COHEN-TANNOUJJI)	

*à Claude,
à nos enfants,*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, au cours des années 1963 - 1968, et je remercie vivement Monsieur le Professeur A. KASTLER de m'avoir accueilli dans son groupe de recherches.

Je suis heureux d'exprimer ici ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BROSSEL qui a assumé la direction de ce travail et m'a apporté une aide constante et auquel la réalisation de la partie expérimentale de ce travail doit beaucoup.

Je tiens à remercier tout particulièrement A. OMONT dont les travaux théoriques sur les collisions furent une motivation essentielle de cette étude et avec lequel j'ai pu travailler en étroite collaboration. Je lui en exprime ici toute ma gratitude, ainsi qu'à tous ceux, chercheurs, ingénieurs, techniciens, qui m'ont aidé et ont rendu ce travail possible.

Monsieur C. COHEN-TANNOUJJI a accepté, avec une grande gentillesse malgré ses nombreuses charges, d'effectuer une lecture critique du manuscrit. Je l'en remercie très vivement ainsi que Mademoiselle I. BRODSCHI qui s'est chargée avec compétence et amabilité de la frappe du texte qui suit.

J'adresse enfin à Monsieur le Professeur Y. ROCARD, Directeur du Laboratoire, tous mes remerciements pour sa généreuse hospitalité.

T A B L E D E S M A T I E R E S

=====

INTRODUCTION GENERALE

I

CHAPITRE I - DESCRIPTION DU PROCESSUS DE RELAXATION PAR COLLISION; SYMETRIES

A. <u>Description des collisions. Potentiel effectif</u>	1
1) Système étudié	1
2) Approximation d'impact	1
3) Potentiel d'interaction. Approximation soudaine	1
4) Approximation adiabatique	2
5) Potentiel effectif	3
6) Symétries du potentiel effectif	4
B. <u>Evolution de la matrice densité atomique</u>	5
1) Définitions et notations	5
2) "Matrice S"	6
3) Calcul du terme de relaxation de l'équation d'évolution	7
4) Décomposition en ondes partielles	9
C. <u>Matrice et coefficients de relaxation</u>	10
1) Matrice de relaxation	10
2) Opérateurs tensoriels. Degrés de liberté externes	12
3) Invariance par rotation du potentiel effectif	13
4) Moment angulaire total	15
5) Coefficients de relaxation	16
6) Matrice de transition	17
7) Relations entre les coefficients de relaxation	19
8) Conclusions	21

CHAPITRE II - CALCUL DES SECTIONS EFFICACES ET CONSTANTES DE TEMPS DE RELAXATION

A. <u>Introduction</u>	23
B. <u>Traitement quantique de la collision. Approximations</u>	23
1) Fonctions radiales. Equation de Schrödinger	23
2) Expression des coefficients de couplage	25
3) Eléments de "matrice S"	26
4) Approximation : onde déformée	27
5) Approximation des deux potentiels. Application	29
6) Approximation adiabatique	32
7) Grandes valeurs du moment orbital. Approximation	33
C. <u>Trajectoire classique</u>	35
1) Introduction	35
2) Symétries du potentiel	36
3) Solution formelle. Développement de MAGNUS	37
4) Cas particulier : $J = 1$. Mercure niveau 6^3P_1	38
D. <u>Calcul des sections efficaces. Potentiel en R^{-n}</u>	43
1) Trajectoire rectiligne. Solution scalaire; adiabatique; numérique	43
2) Approximation d'Anderson	49
3) Sphère dure et approximation adiabatique	51
E. <u>Potentiel du type LENNARD-JONES</u>	54
1) Introduction. Anisotropie	54
2) Section efficace totale de diffusion élastique	55
3) Section efficace de relaxation	56
4) Remarques et discussions	59
5) Calcul numérique	60

CHAPITRE III - EVALUATION DU POTENTIEL D'INTERACTION ET APPLICATION AU CAS DU MERCURE-GAZ RARE

A. <u>Potentiel d'interaction. Détermination</u>	64
1) Introduction	64
2) Forces à longue portée	64
3) Evaluation du terme de dispersion. Anisotropie	65
4) Formules approchées	69
5) Forces à courtes distances	71
B. <u>Application : Cas du mercure-gaz rare</u>	73
1) Potentiel à grande portée	73
2) Potentiel à courtes distances	81
3) Calcul des sections efficaces	83

CHAPITRE IV - RELAXATION PAR COLLISIONS DANS LE CAS D'UN ATOME POSSEDANT UNE STRUCTURE HYPERFINE

A. <u>Equations d'évolution. Matrice de relaxation</u>	87
1) Introduction. Hypothèses physiques	87
2) Décomposition de la matrice densité. Coefficients de couplage	88
3) Equations d'évolution de la matrice densité atomique	90
4) Coefficients de relaxation	91
5) Approximation séculaire	93
B. <u>Etude de l'évolution par relaxation des populations des niveaux hyperfins</u>	93
1) Equations d'évolution. "Vecteurs propres de la matrice de relaxation	93
2) Applications. Cas du mercure 199 et 201 dans l'état 6^3P_1	96
C. <u>Etude de l'évolution de l'orientation des niveaux hyperfins. Transferts d'orientation</u>	98
1) Equations d'évolution	98
2) Application : Isotopes 199 et 201 du mercure	99
D. <u>Evolution de l'alignement des niveaux hyperfins. Application au mercure</u>	103
E. <u>Elargissement des courbes de croisement de niveaux</u>	104
1) Etude générale à deux niveaux	104
2) Application au mercure	105
F. <u>Etude de la relaxation pour de grandes structures hyperfines et forme asymptotique pour des structures quelconques</u>	106
1) Introduction	106
2) Cas des grands paramètres d'impact (collisions faibles)	107

CHAPITRE V - METHODES OPTIQUES D'ETUDE DE LA RELAXATION

A. <u>Introduction</u>	112
B. <u>Description des faisceaux lumineux</u>	114
1) Moment angulaire	114
2) Matrice densité du rayonnement	117
3) Détection d'un faisceau lumineux	121
C. <u>Couplage rayonnement-système atomique</u>	122
1) Processus d'absorption; excitation	122
2) Processus d'émission spontanée	124
3) Modification de l'état fondamental apporté par le processus d'excitation	125
D. <u>Equations d'évolution globale de l'état excité et de l'état fondamental</u>	129
1) Etat excité	129
2) Etat fondamental	130
3) Application au mercure (6^3P_1)	131

CHAPITRE VI - TECHNIQUES DE MESURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA RELAXATION DU NIVEAU 6^3P_1 DU MERCURE PAR COLLISIONS CONTRE DES ATOMES DE GAZ RARE

A. <u>Introduction</u>	133
B. <u>Aspects généraux du montage expérimental</u>	133
1) Mercure	133
2) Cellule de résonance. Gaz rares	135
3) Champs magnétiques	139
4) Faisceaux d'excitation	139
5) Détection de la lumière de fluorescence. Détecteurs. Filtres	140
C. <u>Etude expérimentale de la relaxation des observables des isotopes pairs</u>	146
1) Technique des mesures	146
2) Valeurs des sections efficaces de relaxation (température ordinaire)	149
3) Rapport des constantes de relaxation : $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$	151
4) Variations des constantes de relaxation et des sections efficaces avec la température	152
D. <u>Etude expérimentale de la relaxation des observables des isotopes impairs</u>	154
1) Evolution des populations des niveaux hyperfins. ^{199}Hg . ^{201}Hg	154
2) Evolution des orientations des niveaux hyperfins. ^{199}Hg . ^{201}Hg	161
3) Evolution des alignements des niveaux hyperfins. ^{199}Hg . ^{201}Hg	170
4) Elargissement par collisions du croisement de niveaux de ^{199}Hg	172
E. <u>Revue brève d'autres résultats expérimentaux</u>	175
1) Niveau 6^3P_1 du mercure	175
2) Autres niveaux du mercure	176
3) Autres éléments	177
F. <u>Exemples d'application des résultats expérimentaux</u>	178
1) Courbes d'effet Hanle en orientation de ^{199}Hg en présence d'argon	178
2) Calcul de transfert d'orientation longitudinale sur ^{199}Hg avec gaz rares	178
3) Calcul de taux de pompage optique de ^{199}Hg en présence de gaz rares	179
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	185

APPENDICES

A. Relation entre les coefficients $S_{\ell, \ell}^{J, J(x)}(E)$ et $S_{\ell, \ell}^{Q, J}(E)$	189
B. Moyennes sur les variables orbitales de la matrice de relaxation	191
C. Expression des coefficients de relaxation en fonction de la matrice de transition T	195
D. Calcul des éléments de matrice du potentiel : $v_{\ell, \ell''}^{Q, J}(r)$	197
E. Calcul des sections efficaces (solution scalaire)	201
F. Trajectoire rectiligne. Solution adiabatique	203
G. Calcul des éléments de matrice antisymétrisés de \vec{P}_A^2 et $(3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2)$	207
H. Matrice densité du rayonnement dipolaire électrique	213
J. Coefficients (3-j), (6-j) et (9-j)	217

BIBLIOGRAPHIE

221

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



L'influence sur un niveau atomique excité de collisions avec des atomes d'un gaz étranger a été étudiée, depuis longtemps, au moyen de l'observation des raies de fluorescence issues de ce niveau et de la mesure des paramètres qui les caractérisent : largeur, position, polarisation.

Sous l'effet des collisions, une raie de fluorescence s'élargit et se déplace. Cet élargissement et ce déplacement sont respectivement liés à la partie réelle et à la partie imaginaire d'un coefficient d'amortissement (complexe) du moment dipolaire électrique atomique, correspondant à la transition observée. L'amortissement est proportionnel au nombre de chocs par unité de temps, donc à la pression du gaz étranger, tant que celle-ci reste faible (< 1 atm.). Or, en phase vapeur, à la température ordinaire, la largeur naturelle d'un niveau excité est masquée par un élargissement très important, de nature statistique, ayant pour origine l'effet Doppler lié à la distribution de vitesse des atomes. Aussi, des élargissements, ou des déplacements éventuels, sont-ils difficilement mesurables aux faibles pressions. D'autre part, pour les pressions plus fortes, les mesures sont plus faciles mais deviennent plus difficilement interprétables : apparitions de collisions à trois corps, présence de bandes de fluorescence.

Quant à la polarisation de la lumière de fluorescence, elle est liée au fait que le rayonnement dipolaire électrique transporte une certaine quantité de moment cinétique, ce qui entraîne comme corollaire une modification du moment cinétique atomique lors de la transition. Celui-ci doit donc être différent de zéro dans au moins un des deux états entre lesquels se produit la transition observée. Le point important est que la polarisation, liée à l'aspect angulaire du rayonnement, n'est pas modifiée par l'effet Doppler. La dépolarisation par collisions contre des atomes de gaz rare de la raie d'inté-combinaison à 2537 \AA du mercure a été observée très tôt (1922) par WOOD ⁽¹⁾ et mesurée ensuite (1927) en fonction de la pression par VON KEUSSLER ⁽²⁾. Le taux de polarisation linéaire qu'il mesurait diminuait lorsque l'on augmente la pression du gaz rare; il exprima ses résultats sous la forme de sections efficaces de dépolarisation : σ_D^2 . Notons qu'il négligeait la diffusion multiple et opérait sur du mercure naturel. A la même époque, (1927), HANLE ⁽³⁾ effectua des mesures semblables sur le sodium, en lumière polarisée circulairement, avec comme gaz étranger de l'argon ou un mélange hélium-néon. Ces diverses expériences furent rapidement interprétées en terme de transfert d'un niveau Zeeman à un autre ⁽⁴⁾.

Par ailleurs, le phénomène de dépolarisation magnétique, observé et interprété par HANLE (³), fournit une méthode élégante pour mesurer la largeur naturelle de la raie de fluorescence, sans être gêné par l'effet Doppler. La présence d'un gaz étranger élargit la courbe d' "effet Hanle" et cet élargissement peut ainsi être mesuré en fonction de la pression. C'est par cette méthode que OLSEN (⁸), à partir de mesures de la rotation du plan de polarisation (polarisation linéaire) et de mesures du taux de polarisation en fonction de la pression du gaz étranger et du champ magnétique, obtint des sections efficaces de "quenching" et de dépolarisation. Pour les gaz rares, celles de "quenching" furent trouvées négligeables. Ces mesures ont été effectuées par OLSEN sur du mercure naturel et, pour les interpréter, il supposa que les sections efficaces étaient indépendantes de l'isotope. Ni la précision des résultats, ni la pression exacte de mercure utilisée ne sont indiquées.

Si les effets des collisions sur les différents isotopes pairs du mercure peuvent raisonnablement être supposés les mêmes, il n'en est pas de même pour les isotopes impairs. En effet, ceux-ci possèdent un spin nucléaire ($1/2$ pour l'isotope 199, $3/2$ pour l'isotope 201), donc une structure hyperfine dans l'état excité 6^3P_1 . Les collisions contre des atomes de gaz étranger produisent alors, en plus de la dépolarisation des raies, un transfert entre niveaux hyperfins qui fut observé par MROZOWSKI (⁵) : si une seule composante hyperfine est excitée, en présence de gaz rare, les autres composantes hyperfines apparaissent dans les spectres de fluorescence des isotopes 199 et 201 (⁶). Ce phénomène rend donc difficile l'interprétation des expériences réalisées uniquement avec du mercure naturel.

L'apparition en 1950 des techniques nouvelles de détection optique de la résonance magnétique ("double résonance") (KASTLER, BROSSEL et KASTLER, BROSSEL (⁷)) permit d'envisager de nouvelles mesures comme l'élargissement par collisions des courbes de résonance magnétique du niveau 6^3P_1 du mercure. Un des avantages de cette méthode est, pour un champ magnétique donné, de pouvoir sélectionner en principe un isotope et un niveau hyperfin particulier par le choix de la fréquence de résonance, la différence des facteurs de Landé entraînant une séparation des raies. Pour le niveau 6^3P_1 du mercure, des élargissements par les gaz rares de raies de résonance magnétique (en alignement) furent ainsi mesurés, pour les isotopes pairs par C.A. PIKETTY-RIVES (¹¹)(¹³) et pour l'isotope 199 (niveau hyperfin $F = 3/2$) par F. GROSSETÊTE (¹³). Des sections efficaces d'élargissement de raies de résonance magnétique furent ainsi obtenues. En particulier, avec l'hélium, la section efficace correspondant à l'isotope 199 ($F = 3/2$) fut trouvée supérieure de 16% à celle des isotopes impairs; mais l'incertitude sur les mesures (respectivement de 12% et 10%) ne permettait pas d'en tirer des conclusions sûres. Une des raisons de cette imprécision est l'élargissement supplémentaire dû à la radiofréquence (⁷), d'où la nécessité d'opérer à plusieurs niveaux d'intensité de radio-fréquence et d'extrapoler les largeurs observées à intensité de radio-fréquence nulle. Une autre cause, plus importante, d'incertitude est que le domaine exploré était,

pour des raisons expérimentales, relativement faible et les élargissements produits étaient de 30% au maximum de la largeur naturelle du niveau (50% avec l'hélium). Cependant, un des résultats importants de ces mesures est d'avoir montré que, pour une pression donnée de gaz rare, l'élargissement dû aux collisions était le même que l'on soit en présence ou non de diffusion multiple. Signalons qu'au même moment de nouvelles mesures de "quenching" et de dépolarisation magnétique avec les gaz rares étaient effectuées par CUNNINGHAM et OLSEN (¹⁴), mais sur du mercure en mélange isotopique naturel et en lumière polarisée linéairement.

Sur le plan théorique, pour interpréter les mesures d'élargissement des raies de résonance magnétique, des constantes de temps de relaxation furent introduites phénoménologiquement dans l'équation d'évolution de la matrice densité. En s'inspirant des résultats obtenus en résonance paramagnétique dans les liquides ou les gaz (ABRAGAM (⁹)), on peut essayer un modèle où les éléments diagonaux de la matrice densité du système sont supposés relaxer avec une constante de temps T_1 et tous les éléments non diagonaux avec une seule constante de temps T_2 . Le calcul de la forme de raie de résonance montre alors (¹³) que si T_2 est très différent de T_1 , le réseau de courbes, obtenues pour diverses intensités du champ de radiofréquence, n'est pas du type MAJORANA-BROSSEL. Or, expérimentalement, aucun écart à ce type de forme de raies ne fut observé. On peut en conclure que la distinction entre termes diagonaux et non-diagonaux n'est pas importante, mais cela uniquement pour les combinaisons linéaires d'éléments de la matrice densité réellement observées.

Il faut alors rappeler que l'excitation de la vapeur et la détection de la résonance magnétique se faisait dans toutes ces expériences, en lumière polarisée linéairement, c'est-à-dire que la grandeur étudiée de l'état excité était l'orientation quadrupolaire (ou "alignement"), comme nous le verrons plus en détail au chapitre V. Or, les expériences de CAGNAC (¹⁰) sur l'état fondamental du mercure 201 ont montré que les largeurs des raies de résonance étaient différentes quand on les mesure sur la vapeur "orientée" (orientation dipolaire) ou "alignée" (orientation quadrupolaire). CAGNAC fit l'hypothèse que l'interaction relaxante était d'origine électrostatique quadrupolaire et C. COHEN-TANNOUDJI (⁴²), à l'aide des équations générales de relaxation de KUBO-TOMITA et BLOCH-AYANT, justifia cette hypothèse en confrontant avec l'expérience le rapport des largeurs de raies ainsi calculées. Ces résultats sur la relaxation de l'état fondamental du mercure 201 ont suggéré qu'un phénomène du même type pouvait exister pour la relaxation d'un état excité, c'est-à-dire que l'élargissement des raies, en présence d'un gaz étranger, pouvait dépendre des types d'excitation et de détection choisis. Ce point important devait être vérifié expérimentalement.

Par ailleurs, le problème de la relaxation dans un état atomique excité s'est posé rapidement lorsque certains expérimentateurs (MARGERIE (¹²), BENDER (¹⁸)), pour améliorer l'efficacité du pompage optique des alcalins, opérèrent en présence de gaz rare. C'est pour cette raison que BENDER (¹⁸) étudia la relaxation d'atomes de sodium excités dans leurs niveaux de résonance ($P_{1/2}$ et $P_{3/2}$) sous l'effet de collisions contre des atomes d'argon. Il utilisa pour les grands paramètres d'impact le potentiel dipôle-dipôle de LONDON en effectuant un calcul de perturbation; pour les faibles paramètres d'impact, il fit l'hypothèse d'un mélange total des niveaux et sous-niveaux (J, m_J) de structure fine de l'atome de sodium. Sur des bases analogues, BYRON et FOLEY (¹⁵) calculèrent l'élargissement de raies de double résonance par collisions; leur traitement s'applique, d'une part au "cas résonnant" où les collisions sont entre atomes de même nature, l'un excité, l'autre dans l'état fondamental, système pour lequel un échange d'excitation est énergétiquement possible; d'autre part, au "cas non-résonnant". Ils calculèrent ainsi des sections efficaces d'élargissement de raies de résonance magnétique du niveau 6^3P_1 du mercure par collision contre des atomes de gaz rare. Ils prirent comme potentiel d'interaction le potentiel dipôle-dipôle de LONDON. Leur méthode fut systématisée par A. OMONT (¹⁶)(¹⁹) qui généralisa leur traitement aux différents cas expérimentaux que l'on peut envisager. S'intéressant plus particulièrement à l'interaction résonnante entre deux atomes de même espèce, OMONT utilisa systématiquement le formalisme de la matrice densité et son développement suivant une base d'opérateurs tensoriels irréductibles, décomposition préconisée par FANO (¹⁷) et dont l'intérêt est de permettre d'utiliser au maximum les propriétés de symétrie du problème de relaxation et de faciliter grandement les moyennes angulaires.

En effet, en phase gazeuse, les vitesses des atomes en collision sont réparties uniformément dans toutes les directions. Statistiquement, le processus de relaxation possède la symétrie sphérique : il est invariant par rotation du "réseau". Il s'ensuit que les observables de l'atome excité qui se transforment les unes dans les autres par simple rotation (ou changement de système d'axes de coordonnées) ont la même évolution sous l'effet des collisions, les autres causes d'évolution étant mises à part. Il en est ainsi a priori pour les trois composantes de l' "orientation" (orientation dipolaire) et les cinq composantes de l' "alignement" (orientation quadrupolaire). Chacun de ces groupes d'observables relaxe donc avec une seule constante de temps, différente a priori d'un groupe à l'autre.

Des mesures effectuées alors par nous-même et d'autres expérimentateurs sur l'état excité 6^3P_1 des isotopes pairs du mercure en présence de gaz rare montrèrent que les constantes de temps de relaxation de l'orientation et de l'alignement étaient effectivement différentes et que leur rapport variait notablement d'un gaz à l'autre. Le calcul de OMONT permettait, au contraire, de prévoir un rapport indépendant du gaz rare. Ce désaccord nous a conduit à approfondir et à généraliser sous divers aspects ce calcul.

D'abord, il était indispensable de tester la validité du choix du potentiel dipôle-dipôle de LONDON comme interaction relaxante pour tous les couples gaz rare-mercure. Pour effectuer cette vérification, le seul test possible est l'étude de la variation des sections efficaces de relaxation en fonction de la vitesse moyenne relative des atomes en collision, donc en fonction de la température. Les mesures que nous avons alors effectuées montrèrent sans ambiguïté que, pour les couples hélium-mercure, néon-mercure, l'interaction dipôle-dipôle n'est pas l'interaction relaxante prédominante. Il a fallu approfondir les calculs antérieurs pour obtenir la valeur la plus correcte possible de cette interaction dipôle-dipôle et son anisotropie; il en a été de même pour évaluer le potentiel répulsif avec son anisotropie.

L'introduction du potentiel répulsif comme cause de relaxation conduit à rejeter l'approximation de trajectoire rectiligne. Celle-ci fut utilisée avec succès par OMONT dans ses calculs sur les collisions "résonnantes", mais dans ce cas les sections efficaces de transfert d'excitation sont bien supérieures aux sections efficaces de diffusion élastique. Il en est différemment pour les sections efficaces de relaxation dans le cas non-résonnant qui sont plus petites. Aussi, pour les atomes les plus légers (hélium, néon), le moment cinétique orbital des atomes en collision n'est pas très élevé, du moins pour les collisions qui jouent un rôle important dans la relaxation. L'hypothèse de la trajectoire classique effectuée dans tous les calculs antérieurs présente l'inconvénient de ne pas conserver le moment cinétique total (orbital + interne) des atomes en collision. Aussi avons-nous repris le problème de relaxation par collisions en donnant un traitement entièrement quantique, du moins en ce qui concerne l'aspect angulaire du problème. Ceci nous a permis d'une part de retrouver les résultats de OMONT à la limite classique (grandes valeurs du moment orbital); d'autre part, de faire le lien entre ce problème de relaxation atomique que nous étudions et, d'une part les problèmes de diffusion nucléaire (où seules des petites valeurs du moment orbital sont considérées), d'autre part les problèmes de relaxation rotationnelle des molécules, traités à l'aide du formalisme de la "résolvante" par BARANGER (²⁰), BEN REUVEN (²¹), U. FANO (³¹) et dont nous retrouvons certains résultats.

Enfin, les calculs de relaxation effectués pour les isotopes pairs ont été étendus par OMONT au cas des isotopes impairs. L'hypothèse fondamentale est que le spin nucléaire n'est pas touché directement lors des collisions qui sont très courtes et que seul le moment cinétique électronique est affecté. Il faut noter qu'une telle hypothèse avait déjà été effectuée par BENDER (¹⁸) dans le calcul du pompage optique des alcalins en présence de gaz tampon. Différents temps de relaxation peuvent ainsi être prévus pour les diverses observables possibles du système. Nous montrons que, à partir des déterminations expérimentales des constantes de relaxation de l'orientation et de l'alignement du niveau 6^3P_1 d'un isotope pair du mercure, on peut déduire par un calcul simple toutes les constantes de temps d'évolution des diverses observables des isotopes impairs : désorientation, désalignement, transferts entre niveaux hy-

perfins. La détermination expérimentale des constantes de temps de ces différentes observables et leur comparaison avec leurs déterminations calculées à l'aide des résultats expérimentaux obtenus sur les isotopes pairs étaient des tests extrêmement importants pour la validité des hypothèses essentielles : symétrie sphérique du processus de relaxation et invariance de la matrice densité nucléaire durant la collision.

La détermination expérimentale de ces diverses constantes de temps est assez délicate car elles diffèrent peu les unes des autres; cela exige donc des mesures précises. Comme nous l'avons indiqué, la résonance magnétique fournit une solution, mais cette méthode nécessite une extrapolation à intensité nulle du champ de radiofréquence et les mesures antérieures de F. GROSSETÊTE (¹³) ne permettaient pas de prévoir une précision suffisante. Par ailleurs, la méthode de dépolarisation magnétique (ou "effet Hanle"), en lumière polarisée circulairement ou linéairement, permet une détermination plus immédiate de l'élargissement par collisions, mais elle conduit à des résultats erronés si on opère sur du mercure naturel; on est alors gêné par les signaux des différents isotopes qui coïncident en champ nul. C'est l'obtention d'isotopes séparés de haute pureté (> 99,5%), préparés au séparateur de masses du C.E.A. et celui du Centre de Séparation Isotopique du C.N.R.S., qui rendit possible l'utilisation de cette méthode et nous permit d'atteindre, en ce qui concerne les rapports des constantes de temps, une haute précision nous permettant ainsi de tester la validité des prévisions théoriques.

Aussi le présent travail rassemble-t-il d'une part un traitement théorique de la relaxation avec les approfondissements que nous avons apportés et que les remarques précédentes montrent être nécessaires : introduction du potentiel répulsif comme interaction relaxante, trajectoire non rectiligne, traitement entièrement quantique en ce qui concerne les moments cinétiques, lien avec les problèmes rencontrés en Physique nucléaire, d'autre part les descriptions et résultats des expériences que nous avons effectuées pour tester la validité des diverses hypothèses : variation des sections efficaces de relaxation avec la température, mesure précise des rapports des constantes de relaxation entre les diverses observables d'un isotope pair, et entre les observables des isotopes impairs et pairs, mesure des divers transferts prévus entre les niveaux hyperfins.

C'est au traitement théorique des collisions non-résonnantes sur un isotope pair que nous avons consacré les deux premiers chapitres. Dans le premier, nous nous intéressons essentiellement à l'aspect angulaire du problème. Après avoir décrit le système dans le formalisme de la théorie des collisions, nous étudions l'effet d'une collision de paramètres donnés; nous introduisons ensuite le moment angulaire orbital des atomes en collision (décomposition en ondes partielles) et effectuons les moyennes angulaires nécessitées par la symétrie du problème de relaxation. Les constantes de temps sont alors

obtenues en fonction des coefficients de développement de la "matrice S". Les expressions obtenues généralisent celles données par OMONT. En passant de la "matrice S" à la "matrice de transition T", nous retrouvons les résultats théoriques de BEN REUVEN sur la relaxation moléculaire.

Le problème de la résolution effective de l'équation de SCHRODINGER pour une collision de paramètres donnés est exposé dans le chapitre II. Nous y discutons diverses approximations qui permettent d'obtenir à partir du potentiel d'interaction les éléments de la "matrice S". Ce sont les approximations classiques : de "l'onde déformée", des deux potentiels, approximation adiabatique. En prenant ensuite une trajectoire classique, nous retrouvons les expressions de OMONT et effectuons pour diverses formes analytiques du potentiel le calcul des sections efficaces de relaxation. Nous prenons d'abord un potentiel en R^{-n} , puis un potentiel du type LENNARD-JONES et discutons de l'influence des anisotropies des parties attractives et répulsives du potentiel par analogie avec l'étude de la section efficace totale de diffusion élastique.

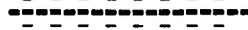
Dans le chapitre III, nous évaluons de manière effective le potentiel d'interaction et appliquons nos résultats aux couples mercure-gaz rares. Nous utilisons, pour la partie attractive du potentiel (à longue portée), le potentiel dipôle-dipôle et nous donnons pour la partie anisotrope de ce potentiel une expression générale. Nous discutons certaines expressions approchées que nous appliquons. Pour les forces à courtes distances, le problème est plus délicat et nous nous sommes attachés à discuter soigneusement le signe de l'anisotropie du potentiel répulsif. Nous donnons à la fin de ce chapitre les valeurs calculées des sections efficaces de désorientation des isotopes pairs du mercure pour tous les couples mercure-gaz rares.

Dans le quatrième chapitre, nous traitons le cas des isotopes impairs. Nous déterminons les diverses constantes de relaxation des isotopes impairs en fonction de celles des isotopes pairs et discutons ensuite en détail l'évolution des divers groupes d'observables. Nous étudions ainsi l'évolution des populations des divers niveaux hyperfins et cherchons les "vecteurs propres" de cette évolution qui sont des combinaisons simples des populations. Nous obtenons un résultat généralisant ceux obtenus par M.A. BOUCHIAT (⁹⁰) pour la relaxation des alcalins dans leur état fondamental dans le cas du rétrécissement extrême. L'étude de l'évolution des orientations des divers niveaux hyperfins nous permet d'autre part de prévoir des transferts d'orientation d'un niveau hyperfin à un autre. Il en est de même pour l'aligement dans le cas de l'isotope 201. Enfin, les calculs sont étendus au cas des croisements de niveaux et à celui de grandes structures hyperfines.

VIII

Dans les expériences que nous avons effectuées, nous créons diverses grandeurs dans l'état excité au moyen d'une excitation optique. Les grandeurs ainsi obtenues dans l'état excité dépendent du type d'excitation choisi. De même, nous observons l'évolution des grandeurs qui caractérisent l'état excité au moyen de l'étude de la lumière de fluorescence et de ses caractéristiques. Aussi, dans le chapitre V, après avoir décrit par sa matrice densité le faisceau lumineux, nous rappelons quelques résultats concernant le couplage rayonnement-système atomique : processus d'excitation, d'émission spontanée, pompage optique. Nous utilisons systématiquement une base d'opérateurs tensoriels irréductibles.

Enfin, la description du montage expérimental utilisé et des expériences effectuées sur les isotopes pairs et impairs du mercure est donnée dans le chapitre VI : mesure des constantes de relaxation des diverses observables d'un isotope pair du mercure dans l'état 6^3P_1 , variations de ces constantes avec la température, mesures précises de leur rapport; constantes de relaxation des diverses observables des isotopes impairs et leur rapport avec celles des isotopes pairs; mesure des transferts divers (population, orientation, alignement) entre les niveaux de structure hyperfine. Nous y discutons ensuite les résultats obtenus et les confrontons aux prévisions théoriques et aux résultats obtenus par d'autres auteurs.



A - DESCRIPTION D'UNE COLLISION. POTENTIEL EFFECTIF

1) Système étudié

Le système que nous étudions est une vapeur atomique constituée de deux sortes d'atomes neutres : atomes A et atomes B. Les atomes A sont dans un état électronique bien défini $| a \rangle$, qui peut être soit l'état fondamental, soit un des états excités. L'énergie de cet état sera désignée par E_a et son moment cinétique électronique total par \vec{J} , résultante du moment cinétique orbital \vec{L} et du spin électronique \vec{S} . Nous supposerons, dans ce chapitre, que le noyau atomique ne possède pas de spin nucléaire. Les effets liés à la présence d'un spin nucléaire seront étudiés au chapitre IV. De même, les atomes B sont dans un état électronique $| b \rangle$ d'énergie E_b . Nous supposerons que dans cet état la fonction d'onde électronique des atomes B possède la symétrie sphérique, plus précisément que le moment orbital est nul. Nous pouvons supposer de plus que le spin électronique est nul lui aussi; l'influence d'un spin électronique serait faible, l'interaction étant magnétique. Les atomes B sont donc supposés diamagnétiques. Cette situation est en particulier celle des atomes de gaz rare dans leur état fondamental, que nous avons utilisés dans nos expériences.

Notons cependant que la présence d'un moment cinétique porté par les atomes B complique légèrement le problème, mais ne modifie rien d'essentiel au traitement du problème de collision, le formalisme s'y adaptant facilement.

2) Approximation d'impact

Cette approximation est classique dans les problèmes de largeurs de raies et de relaxation à faible pression ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾. Elle consiste à considérer les atomes que l'on étudie comme libres, sauf pendant les collisions dont la durée τ_c est supposée très courte comparativement au temps de vol τ_v qui sépare deux collisions successives subies par le même atome. On suppose donc que la relaxation s'effectue alors par des collisions binaires (à deux corps), bien séparées dans le temps, ce qui impose que la durée des effets transitoires de chaque collision soit très courte. Le calcul de la relaxation s'effectue alors en étudiant l'effet d'une collision, de paramètres déterminés, sur la matrice densité du système, puis en moyennant sur ces paramètres.

3) Potentiel d'interaction. Caractère élastique de la collision. Approximation soudaine.

Le mouvement du système constitué de deux atomes en interaction peut se décomposer en deux : le mouvement du centre de masse qui est rectiligne et uniforme (c'est celui d'une particule libre

de masse égale à la somme des masses des atomes), et le mouvement relatif, dans le repère barycentrique sous l'influence du potentiel d'interaction et qui, seul, nous intéresse ici.

Le hamiltonien d'interaction \mathcal{H} est la différence entre le hamiltonien total (dans le repère barycentrique) et le hamiltonien des atomes libres. Si les atomes sont figés dans leur position relative, c'est une fonction des coordonnées des électrons des atomes A et B : \vec{r}_A^i et \vec{r}_B^j , et de la distance interatomique \vec{R} : $\mathcal{H}(\vec{r}_A^i, \vec{r}_B^j; \vec{R})$. A une bonne approximation, c'est la somme des énergies électrostatiques d'interaction entre particules d'atomes différents. Nous négligeons ainsi les interactions magnétiques entre les atomes, qui sont, pendant la collision, beaucoup plus faibles, tels que les couplages spin-orbite, orbite-orbite.

Nous nous intéressons à la relaxation des observables liées aux paramètres qui caractérisent l'état interne de l'atome A. Nous supposons que l'état électronique de l'atome A après la collision a la même énergie que l'état antérieur à la collision, c'est-à-dire que la collision est élastique ⁽²⁴⁾ (en particulier, il n'y a pas de "quenching"). Plus précisément, supposons que l'on puisse définir un temps de collision τ_c et appelons ΔE l'écart d'énergie de deux niveaux entre lesquels la collision induit des transitions, produisant ainsi la relaxation; nous supposons que $\Delta E \cdot \tau_c \ll 1$. Pour tous ces niveaux, nous ferons l'approximation $\Delta E = 0$ (approximation "soudaine" ⁽²⁵⁾). En d'autres termes, on suppose négligeable l'évolution du système pendant le temps de collision sous l'effet des termes du hamiltonien correspondant à ces écarts d'énergie. Puisque nous avons supposé que les atomes A ne possédaient pas de spin nucléaire, les niveaux considérés sont des niveaux Zeeman. En désignant par \mathcal{H}_z la grandeur de l'effet Zeeman qui sépare ces niveaux, on peut écrire l'hypothèse précédente sous la forme : $\mathcal{H}_z \cdot \tau_c \ll 1$. Comme l'énergie totale du système est conservée, l'hypothèse de collision élastique entraîne que l'énergie cinétique de translation de chaque atome, dans le repère barycentrique, est conservée, l'énergie interne des atomes ne changeant pas.

4) Approximation adiabatique

Les autres états électroniques du système sont à des distances énergétiques ΔE données par les termes électroniques correspondants du hamiltonien. Si l'écart d'énergie ΔE est grand, on peut dire que la période du mouvement électronique correspondant est courte. Si le temps de collision τ_c est beaucoup plus grand que cette période ($\Delta E \cdot \tau_c \gg \hbar$), on supposera que le mouvement électronique s'ajuste rapidement à chaque changement du potentiel d'interaction, changements dus au mouvement des noyaux pendant la collision ⁽²⁵⁾. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les mouvements des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux à cause de leur différence de masse. Dans cette approximation, les électrons "voient" les noyaux comme des centres immobiles et leur état dynamique est celui qu'ils auraient si les noyaux étaient fixes, et cet état suit "adiabatiquement" l'évolution due

au mouvement des noyaux.

C'est cette hypothèse qui permet dans une molécule de séparer le mouvement des électrons et celui des noyaux; le mouvement de ces derniers étant alors le même que celui de deux particules avec un potentiel d'interaction fonction de \vec{R} .

Dans le cas que nous étudions, l'atome A, de moment cinétique \vec{J} , est dans un état de multiplicité $(2J + 1)$. A l'aide des hypothèses précédentes, le problème est ramené à l'évolution des noyaux et de l'état interne de l'atome A sous l'effet d'un "hamiltonien effectif" V . Ce hamiltonien ne dépend que de \vec{R} et est local : $\langle \vec{R}' | V | \vec{R} \rangle = \delta(\vec{R}' - \vec{R}) \cdot V(\vec{R})$. De plus, il agit à l'intérieur de la multiplicité liée à \vec{J} . Nous le désignerons par $V(\vec{R}; \vec{J})$. On est ramené ainsi au problème de la diffusion d'une particule de spin \vec{J} dans un potentiel dépendant de \vec{J} : $V(\vec{R}; \vec{J})$. Cela est un problème classique en Physique nucléaire. Il faut cependant souligner quelques différences importantes relatives au problème traité ici. D'une part les particules en collision sont des atomes, donc des particules complexes, et la réduction de l'interaction entre ces particules complexes à un hamiltonien effectif de la forme $V(\vec{R}; \vec{J})$ ne peut se faire qu'avec certaines approximations. De plus, hormis certaines expériences avec des particules incidentes (ou cibles) polarisées, on ne détecte pas en général les polarisations et on moyenne sur les polarisations initiales et finales. Le problème étudié ici est différent, nous nous intéressons aux polarisations, mais comme nous opérons en phase gazeuse, nous devons effectuer des moyennes sur toutes les directions possibles de particules incidentes (\vec{k}_0) et diffusées (\vec{k}).

5) Potentiel effectif

Si on connaît la forme explicite du hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}(\vec{r}_A^i, \vec{r}_B^j; \vec{R})$, le potentiel effectif peut être obtenu en utilisant le développement de Rayleigh-Schrödinger (24). L'état du système constitué de l'atome A dans l'état $|a\rangle$ et de l'atome B dans l'état $|b\rangle$ sera désigné par $|a, b\rangle$. Soit P_{ab} le projecteur sur le sous-espace d'énergie $E_{ab} = E_a + E_b$ ($P_{ab} = |a, b\rangle\langle a, b|$). On pose $Q_{ab} = 1 - P_{ab}$. Les autres états seront désignés par $|a', b'\rangle$, $|a'', b''\rangle$ etc... Nous obtenons ainsi :

$$(I.1) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = P_{ab} \cdot \mathcal{H} \cdot P_{ab} + P_{ab} \mathcal{H} \frac{Q_{ab}}{E_{ab} - H_0} \mathcal{H} P_{ab} + \left[P_{ab} \mathcal{H} \frac{Q_{ab}}{E_{ab} - H_0} \mathcal{H} \frac{Q_{ab}}{E_{ab} - H_0} \mathcal{H} P_{ab} - P_{ab} \mathcal{H} \frac{Q_{ab}}{E_{ab} - H_0} \mathcal{H} P_{ab} \mathcal{H} P_{ab} \right] + \dots$$

En explicitant les deux premiers termes seulement, nous obtenons :

$$(I.2) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \langle a, b | \mathcal{H} | a, b \rangle + \sum_{\substack{a', b' \\ \neq a, b}} \langle a, b | \mathcal{H} | a', b' \rangle \frac{1}{E_{ab} - E_{a'b'}} \langle a', b' | \mathcal{H} | a, b \rangle + \dots$$

Le premier terme n'existe que si \mathcal{H} a des éléments de matrice directs dans le sous-espace $|a, b\rangle$. Le deuxième terme et les suivants permettent de tenir compte du passage virtuel dans des états

| a', b' > n'appartenant pas au sous-espace étudié. Ils rendent compte aussi de la "distorsion" des deux atomes en interaction. Un tel développement n'est évidemment intéressant que s'il converge assez rapidement et si des approximations simplificatrices peuvent être faites.

6) Symétries du potentiel effectif

$V(\vec{R}; \vec{J})$ est un opérateur agissant dans le sous-espace de multiplicité $2J + 1$. On peut donc le décomposer suivant une base complète d'opérateurs agissant dans ce sous-espace, les coefficients du développement étant des fonctions de \vec{R} . Nous prendrons comme base d'opérateurs les opérateurs tensoriels irréductibles par rapport au groupe des rotations : $T_q^{(k)}$

$$(I.3) \quad T_q^{(k)} \equiv J J T_q^{(k)} = \sum_{m, m'} (-)^{J-m'} \langle J J m -m' | k q \rangle | J m \rangle \langle J m' |$$

selon la définition de FANO et RACAH (26), p. 82.

$\langle J J m -m' | k q \rangle$ est un coefficient de CLEBSCH-GORDAN dans la notation de MESSIAH (25), p. 908.

Ces opérateurs forment aussi une base orthonormée.

L'utilisation des propriétés de symétrie du potentiel va simplifier cette décomposition. Tout d'abord, le potentiel effectif doit être invariant par rotation d'angle quelconque autour de l'axe internucléaire, donc il est diagonal en m (m étant le nombre quantique magnétique caractérisant le sous-niveau magnétique du multiplet J) dans une représentation où on a pris l'axe internucléaire (\vec{R}) comme axe de quantification. Dans cette représentation, le développement du potentiel ne contient donc que des termes avec $q = 0$:

$$(I.4) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \sum_k v^{(k)}(\vec{R}) \cdot T_{\vec{R} 0}^{(k)}$$

où l'indice \vec{R} dans $T_{\vec{R} 0}^{(k)}$ rappelle que l'axe de quantification est pris suivant \vec{R} .

De plus, si nous négligeons les interactions magnétiques et ne gardons que les interactions électrostatiques, le potentiel effectif doit être invariant dans une réflexion par tout plan passant par cet axe internucléaire. Une telle réflexion inverse les sens des courants et des moments cinétiques, change de signe les interactions magnétiques mais non les électrostatiques. L'invariance par réflexion entraîne que le commutateur du potentiel $V(\vec{R}; \vec{J})$ avec l'opérateur $S_{\vec{u}}$ correspondant à la réflexion soit nul, \vec{u} étant le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de réflexion.

$$(I.5) \quad [S_{\vec{u}}, V(\vec{R}; \vec{J})] = 0.$$

Or $S_{\vec{u}} | m \rangle = | -m \rangle$ d'où $S_{\vec{u}} \cdot T_{\vec{R} 0}^{(k)} = (-)^k T_{\vec{R} 0}^{(k)} \cdot S_{\vec{u}}$

La relation (I.5) exige donc que k soit pair.

En définitive, si les termes magnétiques sont négligeables, le potentiel effectif se met sous la forme :

$$(I.6) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \sum_{k \text{ pair}} V^{(k)}(R) \cdot T_{\vec{R}}^{(k)} \\ = V^{(0)}(R) \text{ II} + V^{(2)}(R) \cdot T_{\vec{R}}^{(2)} + V^{(k)}(R) \cdot T_{\vec{R}}^{(k)} + \dots$$

Ce potentiel est anisotrope et ce sont ces termes d'anisotropie qui feront évoluer l'état interne de l'atome A.

B - EVOLUTION DE LA MATRICE DENSITE ATOMIQUE

Nous nous intéressons à l'évolution des différentes observables de l'ensemble des atomes A. Pour cela, nous calculerons d'abord la variation de la matrice densité ρ_a d'un atome A lors d'un processus de collision, d'où nous déduirons le terme correspondant de l'"équation pilote" de la matrice densité ρ_A de l'ensemble des atomes A.

D'un point de vue formel, le problème que nous traitons est semblable au problème de relaxation rotationnelle d'une molécule par collision élastique contre des atomes de gaz rare, semblable aussi aux problèmes de diffusion nucléon-nucléon, nucléon-noyau, etc., de façon générale à tout problème de diffusion élastique d'un système sur une cible par des forces non-centrales, problèmes traités par exemple par GOLDBERGER et WATSON (²⁴), chap. 7, RODBERG et THALER (²⁷), chap. 11.

1) Définitions et notations

Comme nous avons séparé le mouvement du centre de masse, le mouvement que nous étudions est équivalent à celui d'une particule de masse m dans un potentiel $V(\vec{R}; \vec{J})$, m étant la "masse réduite" définie par :

$$m = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

expression dans laquelle m_A et m_B sont respectivement les masses des atomes A et B. De même $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$.

Le hamiltonien d'énergie cinétique est égal à $\frac{(\vec{P})^2}{2m}$ en posant :

$$\vec{P} = \frac{m_B \cdot \vec{P}_A - m_A \cdot \vec{P}_B}{m_A + m_B} = m(\vec{v}_A - \vec{v}_B) = m \vec{v}$$

\vec{v}_A et \vec{v}_B , vitesses des atomes A et B, \vec{v} vitesse relative.

Les collisions étant supposées élastiques, on peut prendre comme hamiltonien du système total :

$$(I.7) \quad \mathcal{H}_t = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{R}; \vec{J})$$

2) Matrice "S"

On prendra comme états propres du hamiltonien cinétique les états $|\vec{k}_i\rangle$ d'impulsion $\hbar \vec{k}_i$, ($|\vec{k}_i| = k_i$).

La valeur propre correspondante du hamiltonien est $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$. En passant en représentation \vec{R} , nous obtenons les fonctions d'onde correspondantes :

$$(I.8) \quad \langle \vec{R} | \vec{k}_i \rangle = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{R}}$$

Le facteur de normalisation est tel que $\langle \vec{k}_i | \vec{k}_j \rangle = \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_j)$.

Le système sera complètement décrit par sa matrice densité ρ , dans l'espace, produit du sous-espace interne de l'atome A et de l'espace engendré par les états $|\vec{k}_i\rangle$. L'état initial ($t \rightarrow -\infty$) sera caractérisé par $|\vec{k}_0\rangle$ et par ρ_a ; d'où la matrice densité totale initiale :

$$(I.9) \quad \rho_{t \rightarrow -\infty} = \left[|\vec{k}_0\rangle \langle \vec{k}_0| \otimes \rho_a \right]$$

en supposant qu'il n'y a aucune corrélation entre l'état interne de A et le mouvement de translation.

Le vecteur d'état du système dans le futur, après la collision, désigné par $|\psi(+\infty)\rangle$ est relié en représentation d'interaction au vecteur d'état dans le passé lointain avant la collision $|\psi(-\infty)\rangle$ par une transformation unitaire S :

$$(I.10) \quad |\psi(+\infty)\rangle = S |\psi(-\infty)\rangle$$

l'opérateur S étant la limite au sens des distributions de l'opérateur d'évolution $U(\tau, -\tau)$ lorsque $\tau \rightarrow \infty$ (24)(28).

Rappelons que l'opérateur d'évolution $U(t'', t')$ est tel que :

$$|\psi(t'')\rangle = U(t'', t') |\psi(t')\rangle$$

et qu'il vérifie l'équation

$$i\hbar \frac{d}{dt''} U(t'', t') = \mathcal{H}(t''). U(t'', t')$$

Dans ce formalisme, la matrice densité de l'état final de la collision s'écrit :

$$\rho_f = S \rho_0 S^\dagger$$

La variation due à la collision de la matrice densité du système est donc :

$$(I.11) \quad \delta\rho = \rho_f - \rho_0 = S \rho_0 S^\dagger - \rho_0$$

Nous ne nous intéressons qu'à l'évolution de l'état interne de l'atome A. Aussi nous obtiendrons la variation de sa matrice densité ρ_a en prenant la trace de l'expression (I.11) par rapport

aux variables du mouvement nucléaire (\vec{k})

(I.12)

$$\delta \rho_a = \text{Tr}_{\vec{k}} (S \rho_0 S^\dagger - \rho_0)$$

3) Calcul du terme de relaxation de l' "équation pilote"

En explicitant (I.12) et en utilisant (I.9), nous obtenons :

(I.13)

$$\delta \rho_a = \int d^3 \vec{k} \left[\langle \vec{k} | S | \vec{k}_0 \rangle \rho_a \langle \vec{k}_0 | S^\dagger | \vec{k} \rangle - \langle \vec{k} | \vec{k}_0 \rangle \rho_a \langle \vec{k}_0 | \vec{k} \rangle \right]$$

avec $d^3 \vec{k} = k^2 dk d\Omega$.

Notons que les éléments de matrice tels que $\langle \vec{k} | S | \vec{k}_0 \rangle$ sont encore des opérateurs agissant sur l'état interne de l'atome A.

Dans le calcul de la trace sur \vec{k} , nous allons pouvoir séparer l'intégrale sur k (module de \vec{k}) de celle sur Ω (angle polaire de \vec{k}), en utilisant le fait que la collision est élastique donc que S ne connecte que des états de même énergie cinétique, tels que $k = k_0$. Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | S | \vec{k}_0 \rangle &= \lambda(k_0) \cdot \delta(k - k_0) \langle k_0 \Omega | S | k_0 \Omega \rangle \\ \text{(I.14)} \qquad \qquad &= \lambda(k_0) \cdot \delta(k - k_0) \langle \Omega | S(k_0) | \Omega \rangle \end{aligned}$$

avec le coefficient $\lambda(k_0)$ lié à la densité d'états en k .

$\langle \Omega | S(k_0) | \Omega \rangle$ est un élément de matrice de S dans un sous-espace d'énergie E_0 donnée.

En définitive (I.14) devient :

$$\text{(I.15)} \quad \langle \vec{k} | S | \vec{k}_0 \rangle = \frac{1}{k_0^2} \delta(k - k_0) \langle \Omega | S(k_0) | \Omega \rangle$$

en utilisant : $\delta(\vec{k} - \vec{k}_0) = \frac{1}{k_0^2} \delta(k - k_0) \delta(\Omega, \Omega_0)$,

expression dans laquelle $\delta(\Omega, \Omega_0)$ est la distribution définie par :

$$\int F(\Omega) \delta(\Omega, \Omega_0) d\Omega = F(\Omega_0)$$

Remplaçons l'intégration sur k par une intégration sur l'énergie E . En utilisant les relations :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

$$\delta(k - k_0) = \left(\frac{dE}{dk} \right)_{E_0} \delta(E - E_0) \quad \text{avec } E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$$

d'où

$$\text{(I.16)} \quad \delta(k - k_0) = \frac{\hbar^2 k_0}{m} \delta(E - E_0)$$

et

$$\text{(I.17)} \quad \langle \vec{k} | \vec{k}_0 \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}_0) = \frac{\hbar^2}{k_0 m} \delta(E - E_0) \cdot \delta(\Omega, \Omega_0)$$

En utilisant ces résultats, l'expression (I.13) de $\delta\rho_a$ nous conduit à des termes de la forme $\delta(E - E_0)$. $\delta(E - E_0)$, carré d'une distribution δ , ce qui n'est pas défini. La raison est que nous avons utilisé un modèle de collision avec des ondes planes indéfinies caractérisée par \vec{k} . L'utilisation d'un paquet d'ondes limité dans le temps (onde plane tronquée), donc possédant une incertitude en énergie revient à remplacer chaque distribution δ par la fonction $\delta^{(\tau)}(E - E_0)$ défini par :

$$(I.18) \quad \delta^{(\tau)}(E - E_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \left[\frac{(E - E_0) \tau}{\hbar} \right]}{E - E_0}$$

τ représente ici le temps de passage en un point de l'espace de l'onde plane tronquée.

$\delta^{(\tau)}(E - E_0)$ tend vers $\delta(E - E_0)$ au sens des distributions si $\tau \rightarrow \infty$. Il faut donc faire tendre τ vers l'infini seulement à la fin des calculs (²⁰), p. 157.

Il ne faut pas confondre τ avec le temps de collision τ_c qui représente le temps de parcours d'une distance égale à la portée du potentiel ($\tau \gg \tau_c$). En utilisant (I.18), l'expression (I.13) s'écrit alors :

$$(I.19) \quad \delta\rho_a = \int \left(\frac{km}{\hbar^2} \right) dE d\Omega \frac{\hbar^4}{m^2 k_0^2} \left[\delta^{(\tau)}(E - E_0) \right]^2 \times \left[\langle \Omega | S(E) | \Omega_0 \rangle \rho_a \langle \Omega_0 | S^\dagger(E_0) | \Omega \rangle - \langle \Omega | \Omega_0 \rangle \rho_a \langle \Omega_0 | \Omega \rangle \right]$$

Pour τ très grand, $\delta^{(\tau)}(E - E_0)$ n'a de valeur sensible qu'au voisinage de $E = E_0$. On peut donc remplacer une des fonctions $\delta^{(\tau)}(E - E_0)$ par sa limite quand $E \rightarrow E_0$, soit $\frac{1}{\pi} \frac{\tau}{2\hbar}$ et $\frac{km}{\hbar^2}$ par $\frac{k_0 m}{\hbar^2}$, d'où l'introduction d'une variation par unité de temps indépendante de τ :

$$(I.20) \quad \frac{\delta\rho_a}{\tau} = \frac{\hbar}{mk_0} \frac{1}{2\pi} \int d\Omega \left| \langle \Omega | S(E_0) | \Omega_0 \rangle \rho_a \langle \Omega_0 | S^\dagger(E_0) | \Omega \rangle - \langle \Omega | \Omega_0 \rangle \rho_a \langle \Omega_0 | \Omega \rangle \right|$$

L'expression (I.20) est valable pour un atome A avec une densité de centres diffuseurs par unité de volume donnée par $|\psi(\vec{r})|^2 = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3$, correspondant à l'onde plane (I.8).

De plus, dans l'approximation d'impact, on suppose que les collisions sont bien distinctes les unes des autres (centres diffuseurs très éloignés) et on néglige les corrélations. Ceci suppose que l'on peut choisir le paramètre τ du paquet d'ondes très inférieur au temps de vol moyen τ_v , d'où les inégalités :

$$\tau_c \ll \tau \ll \tau_v$$

Le fait de négliger les corrélations nous permet d'additionner simplement les effets de chaque centre diffuseur sur la matrice densité. S'il y a n atomes B par unité de volume, il suffit, pour avoir la variation totale de la matrice densité, de multiplier (I.20) par $n(2\pi)^3$.

D'autre part, le nombre d'atomes A, participant à des collisions de vecteur d'onde incident \vec{k}_0 , est élevé. Pendant un temps de l'ordre de τ , les collisions sont assez nombreuses pour que l'on puisse effectuer une moyenne statistique sur l'ensemble de ces collisions et, en négligeant les corrélations, obtenir la variation par unité de temps de la matrice densité moyenne $\overline{\rho}_a$, soit $\frac{\delta \overline{\rho}_a}{\tau}$. Il suffit dans (I.20) de remplacer ρ_a par $\overline{\rho}_a$. Mais les constantes de temps d'évolution de $\overline{\rho}_a$ sont de l'ordre du temps de vol τ_v . Le temps τ étant supposé petit devant τ_v , la vitesse moyenne de variation $\frac{\delta \overline{\rho}_a}{\tau}$ ainsi calculée peut être considérée alors comme une vitesse instantanée et prise comme valeur de la dérivée $\frac{d\overline{\rho}_a}{dt}$ dans l'équation pilote de $\overline{\rho}_a$.

Enfin, nous avons supposé que l'angle polaire de l'atome incident était bien défini : Ω_0 . En phase gazeuse, toutes les directions sont également probables, et pour obtenir l'évolution de la matrice densité moyenne ρ_A de tous les atomes A, nous devons prendre la moyenne par rapport à Ω_0 :

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega_0 \dots$$

d'où l'expression :

$$(I.21) \quad \left(\frac{d\rho_A}{dt} \right)_{\text{coll.}} = n v_0 \cdot \frac{\pi}{k_0^2} \iint d\Omega d\Omega_0 \left[\langle \Omega | S(E_0) | \Omega_0 \rangle \rho_A \langle \Omega_0 | S^\dagger(E_0) | \Omega \rangle - \langle \Omega | \Omega_0 \rangle \rho_A \langle \Omega_0 | \Omega \rangle \right]$$

(n v₀ est la densité de courant atomique).

Si les vitesses des atomes incidents obéissent à une certaine loi de distribution $dn = N f(v_0) dv_0$, avec $\int_0^\infty f(v_0) dv_0 = 1$ et N : densité totale d'atomes par unité de volume, il faut ensuite prendre la moyenne de l'expression (I.21) sur cette distribution de vitesses.

4) Décomposition en ondes partielles

Pour faire apparaître les propriétés du moment cinétique, décomposons l'état correspondant à l'onde plane $|\Omega\rangle$ en ondes partielles $|\ell m\rangle$. Les coefficients de passage d'une représentation à l'autre sont bien connus :

$$\langle \Omega | \ell m \rangle \equiv Y_\ell^m(\Omega), \quad \langle \ell m | \Omega \rangle \equiv Y_\ell^{*m}(\Omega)$$

d'où

$$\langle \Omega | S(E_0) | \Omega_0 \rangle = \sum_{\ell, m} \sum_{\ell_0, m_0} Y_\ell^m(\Omega) Y_{\ell_0}^{*m_0}(\Omega_0) \langle \ell m | S(E_0) | \ell_0 m_0 \rangle$$

$$\langle \Omega_0 | S^\dagger(E_0) | \Omega \rangle = \sum_{\ell', m'} \sum_{\ell'_0, m'_0} Y_{\ell'}^{m'}(\Omega) Y_{\ell'_0}^{*m'_0}(\Omega_0) \langle \ell'_0 m'_0 | S^\dagger(E_0) | \ell' m' \rangle$$

Les intégrations sur Ω et Ω_0 se réduisent à :

$$\int d\Omega Y_\ell^m(\Omega) Y_{\ell'}^{*m'}(\Omega) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

$$\int d\Omega_0 Y_{\ell_0}^{*m_0}(\Omega_0) Y_{\ell'_0}^{m'_0}(\Omega_0) = \delta_{\ell_0\ell'_0} \delta_{m_0 m'_0}$$

L'expression (I.21) devient alors :

$$(I.22) \left(\frac{d\rho_A}{dt} \right)_{\text{coll.}} = n v_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0} \sum_{m_0} \sum_{\ell} \left[\langle \ell m | S(E_0) | \ell_0 m_0 \rangle \rho_A \langle \ell_0 m_0 | S^\dagger(E_0) | \ell m \rangle - \delta_{\ell \ell_0} \delta_{m m_0} \cdot \rho_A \right]$$

Décomposons l'opérateur $S(E_0)$ en opérateurs ${}^{\ell} \ell_0 S(E_0)$ définis par :

$$\langle \ell' m' | {}^{\ell} \ell_0 S(E_0) | \ell_0' m_0' \rangle = \delta_{\ell_0 \ell_0'} \delta_{\ell \ell'} \langle \ell m | S(E_0) | \ell_0 m_0 \rangle$$

c'est-à-dire que, par définition, l'opérateur ${}^{\ell} \ell_0 S(E_0)$ n'a d'éléments de matrice qu'entre les états ℓ_0 et ℓ .

$$-S(E_0) = -\sum_{\ell} \sum_{\ell_0} {}^{\ell} \ell_0 S(E_0)$$

nous obtenons :

$$(I.23) \left(\frac{d\rho_A}{dt} \right)_{\text{coll.}} = n v_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0} \sum_{\ell} \left\{ \text{Tr}_{\ell} \left[{}^{\ell} \ell_0 S(E_0) \cdot \rho_A \left({}^{\ell} \ell_0 S(E_0) \right)^\dagger \right] - (2\ell_0 + 1) \delta_{\ell \ell_0} \cdot \rho_A \right\}$$

L'opérateur ${}^{\ell} \ell_0 S(E_0)$ est un opérateur agissant sur l'état interne de l'atome A; c'est la projection de l'opérateur $S(E_0)$ sur l'espace des opérateurs qui connectent l'onde partielle entrante ℓ_0 avec l'onde partielle sortante ℓ . Nous pouvons faire remarquer que ℓ peut être différent de ℓ_0 .

C - MATRICE ET COEFFICIENTS DE RELAXATION

1) Matrice de relaxation

La matrice densité ρ_A peut être considérée comme un vecteur dans l'espace des opérateurs linéaires agissant sur le sous-espace des états du système physique. Cet espace d'opérateurs est appelé : espace de Liouville. Les propriétés de cet espace ont été étudiées par FANO (²⁶), BARANGER (²⁰), BEN-REUVEN (²¹). Il possède toutes les propriétés d'un espace de Hilbert. On peut y définir des bases orthonormées et tout vecteur de cet espace peut être décomposé suivant la base choisie. Une des bases classiques est l'ensemble $\{ | m \rangle \langle m' | \}$. La décomposition de la matrice densité ρ_A suivant cette base donne :

$$\rho_A = \sum_{m m'} \rho_{A, m, m'} | m \rangle \langle m' |$$

En utilisant la notation de BARANGER (²⁰) et BEN-REUVEN (²¹), on désignera par $| j m, (j m')^\dagger \rangle \rangle$ le vecteur de l'espace de Liouville associé à l'opérateur $| j m \rangle \langle j m' |$. Le deuxième membre de l'équation (I.23) peut être considéré comme un opérateur linéaire agissant dans cet espace de Liouville sur $| \rho_A \rangle \rangle$ considéré comme vecteur de cet espace. Soit $\{ \Gamma \}$ cet opérateur. Il est défini, d'après (I.23), par :

$$(I.24) \left(\frac{d}{dt} \right) | \rho_A \rangle \rangle = - \{ \Gamma \} \cdot | \rho_A \rangle \rangle$$

Pour en connaître le résultat, il suffit de connaître son action sur les vecteurs de base de cet espace. Or, cet opérateur est obtenu après une moyenne sur toutes les directions incidentes Ω_0 , la répartition des vitesses en phase gazeuse étant supposée isotrope.

Cet opérateur $\{ \Gamma \}$ doit donc être invariant par rotation dans l'espace de Liouville et est, par suite, un opérateur scalaire dans cet espace. On ne fait tourner que le "réseau" et l'invariance par rotation est de nature statistique. Si on prend comme base les opérateurs tensoriels irréductibles par rapport au groupe des rotations, que nous avons déjà introduits en (I.A.6), $\{ \Gamma \}$ n'a d'éléments de matrice qu'entre des opérateurs de même k et de même q .

$$(I.25) \quad \langle\langle \alpha'; k' q' \mid \{ \Gamma \} \mid \alpha ; k q \rangle\rangle = \gamma_{\alpha\alpha'}^{(k)} \delta_{kk'} \delta_{qq}$$

Dans cette expression, α et α' désignent les nombres quantiques autres que k et q (par exemple les moments cinétiques des niveaux entre lesquels sont définis les opérateurs tensoriels).

La signification physique est simple : la relaxation, représentée par $\{ \Gamma \}$, est un processus invariant par rotation. Elle conserve l'ordre tensoriel et l'orientation de toute grandeur physique, par exemple tous les moments multipolaires qui suffisent à caractériser le système. On peut encore dire que tous les groupes irréductibles d'observables qui se transforment les uns dans les autres par rotation doivent avoir la même évolution.

Dans notre problème, à l'intérieur du niveau considéré (\vec{J} fixé), il y a un seul opérateur d'ordre k et de composante q ; d'où :

$$(I.26) \quad \{ \Gamma \} T_q^{(k)} = \gamma^{(k)} \cdot T_q^{(k)}$$

Si on décompose la matrice densité ρ_A suivant cette base :

$$\rho_A = \sum_{k, q} \rho_A^k \cdot T_q^{(k)}$$

Les coefficients du développement ρ_A^k peuvent être facilement obtenus par :

$$\rho_A^k = \langle T_q^{(k)\dagger} \rangle = \text{Tr} (\rho_A \cdot T_q^{(k)\dagger}).$$

Les opérateurs $T_q^{(k)}$ étant orthonormés :

$$\langle T_q^{(k)} \cdot T_{q'}^{(k')\dagger} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{qq'}, \quad \text{et} \quad \langle J \parallel T_q^{(k)} \parallel J \rangle = \sqrt{2k+1}$$

L'équation (I.24) se sépare :

$$(I.27) \quad \frac{d}{dt} (\rho_A^k) = -\gamma^{(k)} (\rho_A^k)$$

On peut dire que les composantes des moments multipolaires ρ_A^k sont les "vecteurs propres" de la matrice de relaxation. Les coefficients $\gamma^{(k)}$ ne dépendent que de l'ordre du tenseur et non de la composante. Leur signification est très simple :

$k = 0$. $T_0^{(0)}$ est proportionnel à l'opérateur identité II :

$$(I.28) \quad T_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \text{II}.$$

ρ_0^0 est donc proportionnel à la population du niveau étudié et $\gamma^{(0)}$ est égal à l'inverse du temps de relaxation de cette population. Dans notre hypothèse où il n'y a pas de transfert par collisions à un autre niveau (absence de quenching) : $\gamma^{(0)} = 0$.

k = 1. Il y a trois composantes $T_q^{(1)}$, ($q = 0, \pm 1$). En fonction des composantes de l'opérateur \vec{J} , ils s'expriment sous la forme :

$$(I.29) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_0^{(1)} = \left[\frac{3}{J(J+1)(2J+1)} \right]^{1/2} J_z \\ T_{\pm 1}^{(1)} = \mp \left[\frac{3}{2J(J+1)(2J+1)} \right]^{1/2} J_{\pm} \end{array} \right.$$

Les trois composantes $\rho_{Aq}^{(1)}$ ($q = 0, \pm 1$) sont les composantes du moment dipolaire atomique dans l'état \vec{J} , appelé "orientation".

$\gamma^{(1)}$ est l'inverse du temps de relaxation des trois composantes de l'orientation.

k = 2. Il y a cinq composantes $T_q^{(2)}$ ($q = 0, \pm 1, \pm 2$). On peut aussi les expliciter en fonction des composantes de l'opérateur \vec{J} .

$$(I.30) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_0^{(2)} = \left[\frac{3.4.5}{(2J-1)2J(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2} \left(J_z^2 - \frac{J(J+1)}{3} \text{II} \right) \\ T_{\pm 1}^{(2)} = \mp \left[\frac{5.6}{(2J-1)2J(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2} (J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z) \\ T_{\pm 2}^{(2)} = + \left[\frac{5.6}{(2J-1)2J(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right]^{1/2} J_{\pm}^2 \end{array} \right.$$

Les cinq composantes $\rho_{Aq}^{(2)}$ ($q = 0, \pm 1, \pm 2$) sont les cinq composantes du moment multipolaire d'ordre 2 (quadrupolaire), appelé "alignement".

$\gamma^{(2)}$ est l'inverse du temps de relaxation de ces cinq composantes.

k = 3. Le moment multipolaire d'ordre 3 peut être décrit à l'aide de sept composantes, relaxant avec la même constante de temps $\gamma^{(3)}$.

De manière générale, la relaxation d'un niveau de moment cinétique \vec{J} , par un processus à symétrie sphérique, est décrite à l'aide de (2J + 1) constantes de temps correspondant aux (2J + 1) ordres tensoriels d'opérateurs que l'on peut y définir. S'il n'y a pas de transfert de population par collision vers un autre niveau, $\gamma^{(0)} = 0$ et seulement 2J constantes de temps suffisent.

Par exemple, pour $J = 1$, la relaxation en l'absence de quenching est entièrement décrite à l'aide de deux constantes de temps $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$.

2) Opérateurs tensoriels. Degrés de liberté externes

Les opérateurs tensoriels irréductibles que nous avons utilisés jusqu'à présent "opéraient" à l'intérieur d'un état de moment cinétique \vec{J} donné. De manière plus générale, on peut définir des opérateurs $\left(\begin{array}{c} j' j \\ \alpha' \alpha \end{array} \right) T_q^{(k)}$ n'ayant des éléments de matrice qu'entre les états de moments cinétiques j et j' , par

les relations : (FANO et RACAH (26), RACAH (29))

$$(I.31) \quad j' j_T(k)_{\alpha' \alpha q} = \sum_{mm'} (-)^{j-m} \langle j' j m' -m | k q \rangle | \alpha' j' m' \rangle \langle \alpha j m |$$

α' et α étant l'ensemble des autres nombres quantiques nécessaires pour caractériser les niveaux. L'élément de matrice réduit vaut :

$$(I.32) \quad \langle \beta' f' || j' j_T(k)_{\alpha' \alpha} || \beta f \rangle = \delta_{\alpha' \beta'} \delta_{\alpha \beta} \delta_{f' j'} \delta_{f j} \sqrt{2k+1}$$

Ils sont orthonormés et vérifient

$$(I.33) \quad \text{Tr} \left[\left(j' j_T(k)_{\alpha' \alpha q} \right)^\dagger \left(f' f_T(k')_{\alpha' \alpha q'} \right) \right] = \delta_{\alpha' \beta'} \delta_{\alpha \beta} \delta_{j' f'} \delta_{j f} \delta_{k k'} \delta_{q q'}$$

$$(I.34) \quad j' j_T(k)_{\alpha' \alpha q} = (-)^{j-j'} (-)^q \left(j j_T(k)_{\alpha \alpha' -q} \right)^\dagger$$

On peut ainsi, en appliquant ces définitions, définir entre les états de moments cinétiques orbitaux ℓ et ℓ' considérés en (I-B-4) des opérateurs tensoriels irréductibles que nous désignerons par $\ell' \ell_U(k)_q$:

$$(I.35) \quad \langle \ell' m' | \ell' \ell_U(k)_q | \ell m \rangle = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m} (-)^{\ell'-m'} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell \\ -m' & q & m \end{Bmatrix} \langle \ell' || \ell' \ell_U(k) || \ell \rangle$$

$$\text{Tr} \left\{ \left(\ell' \ell_U(k)_q \right)^\dagger \left(\ell' \ell_U(k)_q \right) \right\} = 1 \quad \langle \ell' || \ell' \ell_U(k) || \ell \rangle = \sqrt{2k+1}$$

L'opérateur $\ell' \ell_U(k)_q$ n'a d'éléments de matrice qu'entre les états $|\ell m\rangle$ et $|\ell' m'\rangle$.

3) Invariance par rotation du potentiel effectif

Nous avons vu, en (I-A-6), que le potentiel effectif se met sous la forme (éq. (I.6))

$$V(\vec{R}; \vec{J}) = V_0(\vec{R}) \mathbb{I} + \sum_{k \text{ pair}} V^{(k)}(R) J J_{\vec{R} 0}^{(k)}$$

Exprimons $V(\vec{R})$ dans un repère fixe quelconque. $J J_{\vec{R} 0}^{(k)}$ est obtenu à partir de l'opérateur $J J_{T 0}^{(k)}$ par une rotation amenant \vec{Oz} , axe de quantification, sur la direction \vec{R} . Désignons par Θ l'angle (θ, ϕ) de la direction \vec{R} . En appliquant la loi de transformation des opérateurs tensoriels irréductibles (MESSIAH (25), appendice C-14) :

$$(I.36) \quad J J_{\vec{R} 0}^{(k)} = \mathcal{R}(\Theta) \cdot J J_{T 0}^{(k)} \cdot \mathcal{R}^\dagger(\Theta) = \sum_{q=-k}^{+k} J J_{T q}^{(k)} \cdot R_{q0}^{(k)}(\Theta)$$

$R^{(k)}$ matrice de rotation. En utilisant (MESSIAH (25), appendice C, éq. 80 a)

$$R_{q0}^{(k)}(\Theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2k+1)}} Y_k^q(\Theta) \quad \text{et} \quad Y_k^q(\Theta) = (-)^q Y_k^{-q}(\Theta)$$

nous obtenons :

$$(I.37) \quad J J_{T_{\vec{R} \ 0}}(k) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_q (-)^q J J_T(k)_q \cdot Y_k^{-q} (\ominus)$$

et

$$(I.38) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = V_0(\vec{R}) \text{II} + \sum_{k \text{ pair}} v^{(k)}(R) \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_q (-)^q J J_T(k)_q \cdot Y_k^{-q} (\ominus)$$

Ceci est l'expression du hamiltonien ou potentiel effectif dans la représentation $|\vec{R}\rangle$:

$$V(\vec{R}; \vec{J}) \delta(\vec{R} - \vec{R}') = \langle \vec{R}' | v_{\text{eff}} | \vec{R} \rangle.$$

Pour mettre en évidence les propriétés de transformation par rotation, il faut passer en représentation $|\ell m\rangle$. Les coefficients de changement de représentation sont (pour la partie angulaire seulement) :

$$(I.39) \quad \langle \ominus | \ell m \rangle = Y_{\ell}^m (\ominus) \quad \text{et} \quad \langle \ell m | \ominus \rangle = Y_{\ell}^{*m} (\ominus)$$

Soit U l'opérateur, dépendant de k et q, ayant comme élément de matrice en représentation

$$|\ominus\rangle : \langle \ominus' | U | \ominus \rangle = Y_k^q (\ominus) \cdot \delta(\ominus, \ominus').$$

(Cet élément de matrice correspond au $(-)^q Y_k^{-q} (\ominus)$ de l'équation (I.38)).

Passons en représentation $|\ell m\rangle$ en utilisant les équations (I.39) :

$$(I.40) \quad \langle \ell' m' | U | \ell m \rangle = \int d\ominus Y_{\ell'}^{m'} (\ominus) Y_k^q (\ominus) Y_{\ell}^m (\ominus) = (-)^{m'+q} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)(2k+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ -m' & -q & m \end{pmatrix}$$

Nous avons utilisé : MESSIAH (⁽²⁵⁾, app. C, éq. 16). En comparant à (I.35), nous pouvons mettre U sous la forme :

$$(I.41) \quad U = \sum_{\ell \ell'} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{4\pi} \right]^{1/2} (-)^{\ell'} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-)^q \ell' \ell_{U^{-q}}(k)$$

d'où :

$$(I.42) \quad V_{\text{eff}} = V_0(R) \cdot \text{II} + \sum_{k \text{ pair}} \sum_{\ell \ell'} v^{(k)}(R) (-)^{\ell'} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{(2k+1)} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left[\sum_q (-)^q J J_T(k)_q \cdot \ell' \ell_{U^{-q}}(k) \right]$$

Remarque : le coefficient (3j) : $\begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ n'est différent de zéro que pour :

$\ell'+k+\ell$ pair. Ceci peut se voir directement sur l'intégrale des harmoniques sphériques de l'équation (I.40).

Si de plus, comme ici, k est pair, ℓ étant entier, le potentiel efficace n'aura des éléments de matrice qu'entre des états de moments orbitaux différant d'un nombre pair :

$$\Delta \ell \equiv \ell' - \ell = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$$

Au deuxième membre de l'équation (I.42), nous reconnaissons l'expression d'un produit scalaire de deux opérateurs tensoriels d'ordre k :

$$(I.44) \quad \left(\text{JJ}_T(k) \cdot \ell' \ell_U(k) \right) = \sum_q (-)^q \text{JJ}_T(k)_q \cdot \ell' \ell_U(-q)$$

Ce produit scalaire peut encore s'écrire (MESSIAH (25), app. C) :

$$(I.45) \quad \left(\text{JJ}_T(k) \cdot \ell' \ell_U(k) \right) \equiv (-)^k \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} \ell' \ell_{W_k}^{(0)} \\ \text{JJ}_{k0} \end{pmatrix}$$

où nous désignons par $\ell' \ell_{W_k}^{(0)}$ le produit tensoriel d'ordre 0 des deux opérateurs précédents :

$$(I.46) \quad \ell' \ell_{W_k}^{(0)} \equiv \left[\text{JJ}_T(k) \bullet \ell' \ell_U(k) \right]_0^{(0)} \quad (\text{MESSIAH (25), app. C. éq. 87})$$

Le hamiltonien (ou potentiel) effectif : V_{eff} étant une somme de produits scalaires est invariant par rotation de tout le système en collision. Ceci est la conséquence du fait qu'aucune direction de l'espace n'est privilégiée; l'espace est isotrope. Il n'en serait plus de même si l'approximation soudaine n'était plus valable, V_{eff} devrait, dans certains cas, tenir compte d'un hamiltonien extérieur au système.

Remarque : Il ne faut pas confondre cette invariance par rotation globale qui est une propriété fondamentale de chaque collision avec l'invariance par rotation de la matrice de relaxation qui n'est qu'une propriété statistique.

Remarque : Le potentiel (I.42) n'est évidemment pas le potentiel le plus général invariant par rotation. Il est déduit de $T_R^{(k)}$ par rotation du système d'axes. (On peut trouver un système d'axes où il est invariant par symétrie cylindrique).

4) Moment angulaire total

Le potentiel efficace étant invariant par rotation globale, le moment angulaire total du système en collision est conservé. Désignons ce moment angulaire par \vec{Q} :

$$\vec{Q} = \vec{L} + \vec{J}$$

La conservation du moment cinétique s'exprime par l'équation :

$$[V_{\text{eff}}, \vec{Q}] = 0$$

L'expression (I.42) de V_{eff} nous montre que tout changement dans l'orientation de \vec{J} ($\delta \langle J_z \rangle = q\hbar$) est compensé par une variation en sens opposé de \vec{L} ($\delta \langle L_z \rangle = m_\ell \hbar$, $-m_\ell \hbar = -q\hbar$).

Le moment cinétique total \vec{Q} étant conservé, passons de la représentation "découplée" $| \ell m_\ell, J m_J \rangle$ à la représentation "couplée" standard : $| \ell J Q m_Q \rangle$. Les coefficients de couplage sont

des coefficients de CLEBSCH-GORDAN :

$$(I.47) \quad | \ell J Q m_Q \rangle = \sum_{m_\ell m_J} \langle \ell J m_\ell m_J | Q m_Q \rangle | \ell J m_\ell m_J \rangle$$

Dans cette représentation, le potentiel d'interaction V_{eff} est diagonal en Q et en m_Q ; il n'a d'éléments de matrice qu'entre des éléments de mêmes Q et m_Q qui sont indépendants de m_Q .

$$(I.48) \quad \langle \ell' J Q' m'_Q | V_{\text{eff}} | \ell J Q m_Q \rangle = \delta_{QQ'} \delta_{m_Q m'_Q} \cdot V_{\ell' \ell}^{QJ}$$

Il en sera de même pour la matrice S qui représente l'effet de ce potentiel sur le système en collision :

$$(I.49) \quad \langle \ell' J Q' m'_Q | S(E) | \ell J Q m_Q \rangle = \delta_{QQ'} \delta_{m_Q m'_Q} \cdot S_{\ell' \ell}^{QJ}(E)$$

Les $S_{\ell' \ell}^{QJ}(E)$ sont des nombres, fonctions de l'énergie, et caractérisant entièrement la collision. Nous rappelons ci-après quelques propriétés de la matrice S dans cette représentation (GOLDBERGER et WATSON (24)).

Le passage d'une représentation à l'autre étant obtenu à l'aide d'une transformation unitaire, la matrice $S_{\ell' \ell}^{QJ}(E)$ est encore unitaire, c'est-à-dire :

$$\sum_{\ell} \left(S_{\ell' \ell''}^{QJ} \right)^* \left(S_{\ell' \ell}^{QJ} \right) = \delta_{\ell \ell''}$$

De plus, on montre (24) que par renversement du temps

$$S_{\ell' \ell}^{QJ} = S_{\ell \ell'}^{QJ}$$

donc la matrice S est symétrique dans cette représentation et sa diagonalisation est possible.

5) Coefficients de relaxation

D'après l'équation (I.23), le calcul des coefficients $\gamma^{(k)}$ est simple si la matrice S est exprimée dans la base découplée $| \ell m_\ell J m_J \rangle$. Le passage d'une base à l'autre est facile : S étant un opérateur invariant par rotation se décompose suivant les produits tensoriels d'ordre 0 vus précédemment (Eq. I.46)

$$S(E) = \sum_{\ell' \ell} \sum_x \sum_{\ell'' \ell'''} S_{\ell' \ell''}^{JJ}(x) S_{\ell'' \ell'''}^{JJ}(x) \left[JJ_T(x) \otimes \ell' \ell_U(x) \right]^{(0)}$$

(il faut noter que la sommation sur x ne comprend qu'un nombre limité de termes, x ne pouvant pas dépasser $2J$).

Le calcul des coefficients du développement $S_{\ell' \ell}^{JJ}(x)(E)$ à partir des éléments de matrice $S_{\ell' \ell}^{QJ}(E)$ est simple. On trouve (appendice A) :

$$(I.50) \quad \begin{matrix} J & J \\ \ell' & \ell \end{matrix} S^{(x)}(E) = \sqrt{2x+1} \sum_Q (-)^{Q+J+\ell+x} (2Q+1) \left\{ \begin{matrix} \ell' & J & Q \\ J & \ell & x \end{matrix} \right\} S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E)$$

en utilisant les coefficients de couplage 6-j de RACA. Notons la propriété :

$$(I.51) \quad \begin{matrix} J & J \\ \ell' & \ell \end{matrix} S^{(x)}(E) = (-)^{\ell'-\ell} \begin{matrix} J & J \\ \ell \ell' \end{matrix} S^{(x)}(E)$$

L'opérateur $\begin{matrix} \ell' & \ell \\ & S(E) \end{matrix}$ utilisé dans l'équation (I.23) est simplement :

$$(I.52) \quad \begin{matrix} \ell' & \ell \\ & S(E) \end{matrix} = \sum_x \begin{matrix} J & J \\ \ell' & \ell \end{matrix} S^{(x)}(E) \left[\begin{matrix} JJ_T(x) & \bullet & \ell' \ell_U(x) \\ & & 0 \end{matrix} \right]^{(0)}$$

En reportant cette expression dans (I.23), le calcul des traces sur ℓ_0 et ℓ s'effectue aisément (appendice B) en remplaçant dans (I.23) ρ_A par $JJ_T(k)$ et nous obtenons :

$$(I.53) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0 \ell} \left[(2\ell_0+1) \delta_{\ell \ell_0} - \sum_x (-)^{2J+x+k} \left| \begin{matrix} JJ \\ \ell \ell_0 \end{matrix} S^{(x)}(E_0) \right|^2 \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

On peut noter immédiatement sur l'expression (I.53) que les coefficients $\gamma^{(k)}$ sont réels, il y a relaxation sans déplacement de niveaux.

Cette équation est à comparer à celle obtenue par OMONT ((16), éq. (32)), qui combinée avec ((16), éq. (38)) et ((16), éq. (39)) s'écrit :

$$(I.54) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 2\pi \int_0^\infty bdb \left[1 - \sum_{\chi \sigma} (-)^{2J+\chi+k} \left| A_{\chi \sigma}^\sigma \right|^2 \left\{ \begin{matrix} J & J & \chi \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

Rappelons que cette expression est obtenue pour une trajectoire classique, indépendante de l'anisotropie du potentiel. Nous reviendrons plus en détail sur cette comparaison au chapitre II-d.

A partir de l'expression (I.53), on peut bien sûr définir des "sections efficaces de relaxation" σ_k par la relation :

$$(I.55) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \cdot \sigma_k(v_0)$$

Comme nous l'avons indiqué en I-B-3, une moyenne sur la distribution de vitesses est ensuite à effectuer s'il y a lieu. Les constantes de temps de relaxation sont alors égales à :

$$(I.56) \quad \gamma^{(k)} = N \cdot \overline{v_0 \cdot \sigma_k(v_0)}$$

6) Matrice de transition

Dans ce paragraphe, nous allons remplacer l'opérateur "matrice S" par son expression en fonction de la "matrice de transition T", utilisée en théorie des collisions (25). D'une part, ceci nous permettra de relier le résultat obtenu à ceux de BEN REUVEN (21) et de BARANGER (20) qui ont appliqué au calcul de relaxation moléculaire le formalisme de la théorie des collisions. D'autre part,

la "matrice T" est reliée plus directement au potentiel d'interaction V_{eff} que la matrice S.

La matrice de transition T est reliée à la matrice S par la relation liant les deux opérateurs S et T ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

$$(I.57) \quad S = II - 2\pi i. T \delta(E - H_0)$$

où E est l'énergie de l'état final, H_0 le hamiltonien non perturbé du système. Dans une représentation où l'indice i désigne l'état initial et l'indice f l'état final, la relation (I.57) s'écrit pour les éléments de matrice :

$$(I.58) \quad S_{fi} = \delta_{fi} - 2\pi i. T_{fi} \delta(E_f - E_i)$$

Comme nous l'avons déjà effectué en II-B, en utilisant le fait que la collision est supposée être élastique, nous prenons une trace partielle sur $k = |\vec{k}|$ dans les deux membres de l'équation (I.57). On obtient une relation entre les opérateurs $S(E_0)$ et $T(E_0)$ qui n'agissent que sur les variables angulaires du système. En utilisant l'équation (I.15) et en effectuant le changement de variables $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ nous obtenons :

$$(I.59) \quad S(E_0) = II - 2\pi i. \frac{mk_0}{\hbar^2} T(E_0)$$

L'opérateur unité agit ici uniquement sur les variables angulaires (ℓ et J). La relation (I.59) étant une relation entre opérateurs est valable quelle que soit la base choisie. En particulier, nous pouvons prendre la base où les moments cinétiques \vec{L} et \vec{J} sont couplés ($\vec{Q} = \vec{L} + \vec{J}$) pour obtenir ainsi :

$$(I.60) \quad S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E_0) = \delta_{\ell', \ell} - 2\pi i. \frac{mk_0}{\hbar^2} \cdot S_{\ell', \ell}^{Q, J} T(E_0)$$

Aux propriétés de la matrice S données plus haut, on peut obtenir celles qui leur correspondent pour T :

- par renversement du temps :
$$S_{\ell', \ell}^{Q, J} T(E_0) = S_{\ell \ell'}^{Q, J} T(E_0)$$

- Unitarité de la matrice S :

$$(I.61) \quad \left[S_{\ell', \ell''}^{Q, J} T \right] - \left[S_{\ell'' \ell'}^{Q, J} T \right]^* = - 2\pi i. \frac{mk_0}{\hbar^2} \sum_{\ell} \left[S_{\ell', \ell}^{Q, J} T \right] \cdot \left[S_{\ell'' \ell}^{Q, J} T \right]^*$$

ce qui donne en particulier :

$$(I.62) \quad I_m \left[S_{\ell \ell'}^{Q, J} T(E_0) \right] = - \pi \frac{mk_0}{\hbar^2} \sum_{\ell} \left| S_{\ell \ell'}^{Q, J} T(E_0) \right|^2$$

ce qui n'est autre que l'expression du théorème optique ⁽²⁴⁾.

Nous remplaçons $S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E_0)$ en fonction de $Q_{\ell', \ell}^J T(E_0)$ dans l'expression (I.50) qui donne $J_{\ell', \ell} S^{(x)}(E_0)$. En utilisant la règle de somme des coefficients 6-j de BIEDENHARN et ELLIOT (MESSIAH ⁽²⁵⁾), app. C, éq. 35 c) (ROTENBERG ⁽³⁰⁾, éq. 28) et la relation (I.62), nous obtenons pour $\gamma^{(k)}$ l'expression (appendice C) :

$$(I.63) \quad \gamma^{(k)} = n v_0 \frac{\pi}{k_0^2} \frac{1}{2} \left(2 \pi \frac{m k_0}{\hbar^2} \right)^2 \cdot \sum_{\ell \ell'} \sum_{Q Q'} (2Q+1)(2Q'+1) \left| \left\{ \begin{matrix} Q & Q' & k \\ J & J & \ell \end{matrix} \right\} \cdot Q_{\ell', \ell}^J T(E_0) - (-)^{\ell-\ell'} \left\{ \begin{matrix} Q & Q' & k \\ J & J & \ell' \end{matrix} \right\} \cdot Q_{\ell', \ell}^J T(E_0) \right|^2$$

Il est apparent sur cette expression que $\gamma^{(k)}$ est toujours positif, donc que le processus de relaxation, quel qu'en soit le processus détaillé, tend toujours à détruire les "orientations multipolaires" qui caractérisent l'état angulaire du niveau étudié. Il n'en serait pas de même si les collisions n'étaient pas isotropes.

L'expression précédente (I.63) est analogue à celle obtenue par BEN REUVEN ⁽²¹⁾, éq. (38), en utilisant le formalisme de la résolvante, suivant les travaux théoriques de BARANGER ⁽²⁰⁾ et FANO ⁽³¹⁾, et en l'appliquant à l'étude des raies moléculaires de résonance hertzienne.

Rappelons que l'opérateur T est relié au potentiel V par l'équation intégrale (MESSIAH ⁽²⁵⁾, chap. XIX, éq. (102 b)) :

$$(I.64) \quad T = V + V \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} T$$

(H_0 hamiltonien non perturbé, E énergie du système).

L'équation intégrale (I.64) permet, en reportant la valeur de T dans le deuxième membre, d'avoir un développement de T en puissance de V. Au premier ordre, nous obtenons l'approximation de BORN :

$$T_{(BORN)} = V.$$

7) Relations entre les coefficients de relaxation

- L'unitarité de la matrice S est liée à la conservation de la population du niveau atomique dont on étudie la relaxation; on vérifie immédiatement qu'en posant $k = 0$ dans l'expression (I.63), nous obtenons $\gamma^{(0)} = 0$. En effet, le terme dont on prend le module devient, en utilisant la relation (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. 37) :

$$(I.65) \quad \left\{ \begin{matrix} j & j' & 0 \\ J & J' & g \end{matrix} \right\} = (-)^{j+J+g} \frac{\delta_{jj'} \delta_{JJ'}}{\sqrt{2j+1} \sqrt{2J+1}}$$

$$\frac{(-)^{J+Q}}{\sqrt{(2Q+1)} \sqrt{2J+1}} \left[\delta_{QQ'} (-)^{\ell} Q_{\ell', \ell}^J T(E_0) - (-)^{\ell-\ell'} \delta_{QQ'} (-)^{\ell'} Q_{\ell', \ell}^J T(E_0) \right] = 0$$

- Posons $a_{\ell_0}^{(x)}(E_0) = \sum_{\ell} \left| \begin{matrix} J & J \\ \ell & \ell_0 \end{matrix} S^{(x)}(E_0) \right|^2$; l'expression (I.53) qui donne $\gamma^{(k)}$ s'écrit :

$$(I.66) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0} \left[(2\ell_0+1) - \sum_x (-)^{2J+k+x} a_{\ell_0}^{(x)}(E_0) \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

Dans l'expression entre crochets, nous ne pouvons pas séparer les deux termes et les sommer indépendamment sur ℓ_0 . En effet, ils divergent tous les deux, mais leur différence converge. Plus précisément : ℓ_0 est sommé de 0 à l'infini, pour de grandes valeurs de ℓ_0 (donc de grand paramètre d'impact dans une théorie semi-classique, puisque E_0 est fixée), la collision devient faible, et ses effets négligeables. La matrice S devient alors voisine de la matrice unité : $S_{\ell \ell_0}^{QJ} \xrightarrow{\ell_0 \rightarrow \infty} \delta_{\ell \ell_0}$.

L'équation (I.50) donne alors (MESSIAH (25), app. C, éq. (37)) :

$$\begin{matrix} J & J \\ \ell & \ell_0 \end{matrix} S^{(x)}(E_0) \xrightarrow{\ell_0 \rightarrow \infty} \sqrt{2\ell_0+1} \sqrt{2J+1} \delta_{x0} \delta_{\ell \ell_0}$$

et

$$a_{\ell_0}^{(x)} \xrightarrow{\ell_0 \rightarrow \infty} (2\ell_0+1)(2J+1) \delta_{x0}$$

Nous voyons donc que seule la sommation sur le terme $a_{\ell_0}^{(0)}$ diverge. Séparons-le des autres dans (I.66) :

$$(I.67) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0} \left[(2\ell_0+1) - (-)^{2J+k} \left\{ \begin{matrix} J & J & 0 \\ J & J & k \end{matrix} \right\} a_{\ell_0}^{(0)}(E_0) - \sum_{x \neq 0} (-)^{2J+x+k} a_{\ell_0}^{(x)}(E_0) \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

En utilisant (I.65) :

$$(I.68) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0} \left[\left\{ (2\ell_0+1) - \frac{1}{2J+1} a_{\ell_0}^{(0)}(E) \right\} - \sum_{x \neq 0} (-)^{2J+k+x} a_{\ell_0}^{(x)}(E_0) \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

Si $\ell_0 \rightarrow \infty$, le terme entre crochets { } tend vers 0 et la sommation sur ℓ_0 de ce terme converge, ainsi que celle des autres termes $a_{\ell_0}^{(x)}(E_0)$, à condition bien sûr que le potentiel d'interaction décroisse assez rapidement en fonction de R , en particulier si le potentiel décroît plus vite que $1/R$ (MESSIAH (25), chap. XIX).

Utilisons le fait que $\gamma^{(0)} = 0$ pour éliminer le terme entre crochets. En effet, pour $k = 0$ l'équation (I.68) donne :

$$\gamma^{(0)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \left[\sum_{\ell_0} \left\{ (2\ell_0+1) - \frac{1}{2J+1} a_{\ell_0}^{(0)}(E) \right\} - \sum_{x \neq 0} \sum_{\ell_0} a_{\ell_0}^{(x)}(E_0) \frac{1}{2J+1} \right] \equiv 0$$

d'où :

$$(I.69) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{x=1}^{2J} a_x(E_0) \left[\frac{1}{2J+1} - (-)^{2J+k+x} \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

expression dans laquelle nous avons posé : $a_x(E_0) = \sum_{\ell_0} a_{\ell_0}^{(x)}(E_0)$.

Remarque : Explicitons $a_x(E_0)$:

$$a_x(E_0) = \sum_{\ell} \sum_{\ell_0} \left| \begin{matrix} J & J \\ \ell & \ell_0 \end{matrix} S^{(x)}(E_0) \right|^2$$

Cette expression n'est autre que le carré de la norme de la projection de l'opérateur $S(E_0)$ dans le sous-espace des opérateurs tensoriels d'ordre "x" de l'espace de Liouville.

- Bien sûr, une moyenne reste à effectuer sur la répartition d'énergie cinétique.

L'expression obtenue (I.66) est extrêmement générale. Rappelons que les hypothèses sont :

- . un seul niveau de moment cinétique J.
- . symétrie sphérique de la relaxation.
- . collisions élastiques, c'est-à-dire que les transferts d'énergie sont négligeables devant l'énergie cinétique de translation.

8) Conclusions

Pour un niveau de J donné, il y a donc 2J constantes de relaxation $\gamma^{(k)}$ qui suffisent à déterminer la relaxation (en enlevant $\gamma^{(0)}$). Il y a aussi le même nombre de paramètres $a_x(E_0)$. La relation (I.69) entre les deux groupes de paramètres est linéaire et symétrique. La moyenne à effectuer éventuellement sur la répartition des vitesses ne change pas la forme de cette relation. Cette propriété nous sera extrêmement utile lorsque nous voudrons comparer, aux chapitres IV et VI les résultats expérimentaux de relaxation relatifs aux isotopes pairs et impairs du mercure.

En posant : $A_x = \int_0^\infty n(v_0) \frac{\pi}{k_0^2} v_0 \cdot f(v_0) a_x(E_0) dv_0$, nous obtenons :

$$(I.70) \quad \gamma^{(k)} = \sum_{x \neq 0} \left[\frac{1}{2J+1} - (-)^{2J+k+x} \begin{Bmatrix} J & J & x \\ J & J & k \end{Bmatrix} \right] A_x = g_{kx}^J \cdot A_x$$

Les coefficients g_{kx}^J vérifient la relation : $g_{kx}^J = g_{xk}^J$.

Cas particuliers

J = 1. Nous obtenons ainsi pour les deux constantes de temps $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$:

$$(I.71) \quad \begin{cases} \gamma^{(1)} = \frac{1}{6} A_1 + \frac{1}{2} A_2 \\ \gamma^{(2)} = \frac{1}{2} A_1 + \frac{3}{10} A_2 \end{cases}$$

Pour $J = 2$.

$$(I.72) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma^{(1)} = \frac{1}{30} A_1 + \frac{1}{10} A_2 + \frac{1}{5} A_3 + \frac{1}{3} A_4 \\ \gamma^{(2)} = \frac{1}{10} A_1 + \frac{17}{70} A_2 + \frac{11}{35} A_3 + \frac{1}{7} A_4 \end{array} \right.$$

En utilisant les expressions explicites de coefficients 6-j données par EDMONDS (³²)

on peut expliciter, pour J quelconque :

$$(I.73) \quad g_{1,k}^J = \frac{k(k+1)}{2J(J+1)(2J+1)} = g_{k,1}^J$$

$$(I.74) \quad g_{2,k}^J = \frac{6k(k+1) [4J(J+1) - k(k+1) - 1]}{(2J-1)(2J)(2J+1)(2J+2)(2J+3)} = g_{k,2}^J$$

A - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, les relations générales obtenues dégagent clairement l'aspect angulaire du problème. Le calcul explicite des temps de relaxation, donc des coefficients A_x que nous avons définis en dernier lieu (I-C-8), est un problème extrêmement difficile. Les difficultés sont de deux ordres. D'une part le potentiel $V(\vec{R}; \vec{J})$ étant supposé connu, la résolution de l'équation de Schrödinger, qui permet d'obtenir la matrice S, nécessite soit l'emploi d'ordinateurs puissants, soit des approximations plus ou moins importantes, ou les deux à la fois. D'autre part, la détermination du potentiel $V(\vec{R}; \vec{J})$, c'est-à-dire de sa forme en fonction de R, de son intensité, de son anisotropie, pose même dans les cas expérimentaux simples de difficiles problèmes d'évaluation.

Dans ce chapitre (chapitre II), après avoir posé le problème quantique, nous évoquerons diverses approximations couramment utilisées dans ce type de problèmes : approximation de l'"onde déformée" approximation des deux potentiels, approximation adiabatique. Nous effectuerons ensuite des calculs plus explicites dans l'approximation de trajectoire classique (en II-C), pour certaines formes analytiques simples du potentiel : potentiel en R^{-n} (II-D) et potentiel du type LENNARD-JONES (II-E).

Nous discuterons au chapitre III l'évaluation de ce potentiel et de son anisotropie et appliquerons nos résultats au cas expérimental de relaxation du niveau 6^3P_1 du mercure par collisions contre des atomes de gaz rare.

B - TRAITEMENT QUANTIQUE DE LA COLLISION. APPROXIMATIONS

1) Fonctions radiales. Equation de Schrödinger

Le problème des variables angulaires peut être considéré comme résolu au chapitre I. Le calcul explicite des éléments de matrice $S_{\lambda, \lambda}^{Q, J}(E)$ (ou de $T_{\lambda, \lambda}^{Q, J}(E)$) exige la connaissance de la fonction d'onde radiale du système en collisions.

S'il n'y a pas d'interaction, ou si le potentiel est isotrope, ($V_{eff} = V_0(R)$), la "particule réduite", équivalente au système en collision, caractérisée par le moment orbital relatif \vec{L} , et le moment angulaire total \vec{Q} , conserve non seulement \vec{Q} mais aussi \vec{L} . Dans ce cas simple, l'état angulaire $| J \ell Q M_Q \rangle$ est un état propre de l'évolution du système. La fonction d'onde radiale correspondante $\psi_{\lambda}(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger :

$$(II.1) \quad \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 \right] \psi_\ell(r) = V_0(r) \psi_\ell(r)$$

Si $V_0(R) = 0$, la solution normalisée, c'est-à-dire la fonction radiale représentant la particule relative libre est (en prenant la normalisation correspondant à celle adoptée pour l'onde plane au chapitre II) :

$$(II.2) \quad \chi_{k\ell}(r) = i^\ell \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_\ell(kr)$$

- $j_\ell(kr)$ est une fonction de Bessel sphérique, régulière à l'origine :

$$j_\ell(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho} \right)^{1/2} J_{\ell + 1/2}(\rho)$$

Si le potentiel d'interaction possède une partie anisotrope, le système entrant en collision avec le moment orbital ℓ , peut sortir avec un moment orbital ℓ' différent de ℓ . En désignant par $\mathcal{Y}(\ell' J Q M)$ la partie angulaire de la fonction d'onde, on peut développer la fonction d'onde totale du système en collision $\psi^+(r; \ell' J Q M)$ sur cette base de façon à séparer la coordonnée radiale des coordonnées angulaires.

On pose donc :

$$(II.3) \quad \psi^+(r; \ell' J Q M) = \sum_{\ell} \psi_{\ell' \ell}^{+ QJ}(r) \cdot \mathcal{Y}(\ell' J Q M)$$

En utilisant ce développement, l'équation de Schrödinger du système :

$$\left[\frac{\hbar^2 \vec{P}^2}{2m} + V(\vec{R}, \vec{J}) - E_0 \right] \psi = 0$$

se sépare en un système d'équations, un système pour chaque moment cinétique total Q :

$$(II.4) \quad \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell'(\ell'+1)}{r^2} + k^2 \right] \psi_{\ell' \ell}^{+ QJ}(r) = \sum_{\ell''} \frac{2m}{\hbar^2} V_{\ell' \ell''}^{QJ}(r) \cdot \psi_{\ell'' \ell}^{+ QJ}(r)$$

où nous avons posé :

$$(II.5) \quad V_{\ell' \ell''}^{QJ}(r) = \langle \ell' J Q M | V_{\text{eff}} | \ell'' J Q M \rangle$$

Ce système d'équations couplées peut s'écrire en posant :

$$(II.6) \quad \begin{cases} \psi_{\ell' \ell}^{+ QJ}(r) = \frac{1}{kr} \cdot u_{\ell' \ell}^{QJ}(r) \\ v_{\ell' \ell}^{QJ}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V_{\ell' \ell}^{QJ}(r) \end{cases}$$

$$(II-7) \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell'(\ell'+1)}{r^2} + k^2 \right] u_{\ell',\ell}^{Q,J}(r) = \sum_{\ell''} v_{\ell',\ell''}^{Q,J} \cdot u_{\ell'',\ell}^{Q,J}(r)$$

Remarque : Certains auteurs (GOLDBERGER et WATSON (24)) prennent pour les coefficients de $\psi(\ell' J Q M)$ la forme suivante :

$$\psi_{\ell',\ell}^{+ Q,J}(r) \equiv i^{\ell'} \frac{1}{kr} w_{\ell',\ell}^{Q,J}(r)$$

La fonction $w_{\ell',\ell}^{Q,J}(r)$ ainsi définie diffère de $u_{\ell',\ell}^{Q,J}(r)$ par le facteur $(i^{\ell'})$. De même pour le potentiel, leurs éléments de matrice $v_{\ell',\ell}^{Q,J}(r)$ diffèrent des nôtres par le facteur : $i^{(\ell'-\ell)}$.

2) Expression des coefficients de couplage

Les coefficients de couplage $v_{\ell',\ell''}^{Q,J}$ du deuxième membre de l'équation (II.7) s'obtiennent facilement à partir de leur définition (éq. (II.5) et (II.6)).

L'élément de matrice du produit scalaire $(JJ_T(k) \cdot \ell_2 \ell_1 U(k))$ s'obtient aisément (MESSIAH (25), app. C, éq. 91) :

$$(II.8) \quad \langle \ell' J Q M | (JJ_T(k) \cdot \ell_2 \ell_1 U(k)) | \ell'' J Q M \rangle = \delta_{\ell',\ell_2} \delta_{\ell'',\ell_1} (-)^{Q+J+\ell''} (2k+1) \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ J & Q & J \end{Bmatrix}$$

Or, selon (I.42) :

$$V_{\text{eff}} = V_0(R) II + \sum_{k \neq 0} \sum_{\ell_1 \ell_2} V^{(k)}(R) (-)^{\ell_2} \left[\frac{(2\ell_2+1)(2\ell_1+1)}{(2k+1)} \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} \ell_2 & k & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} (JJ_T(k) \cdot \ell_2 \ell_1 U(k))$$

On en déduit :

$$(II.9) \quad v_{\ell',\ell''}^{Q,J}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V_0(R) \cdot \delta_{\ell',\ell''} + \sum_{k \neq 0} (-)^{Q+J+(\ell''-\ell')} \left[(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2k+1) \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ J & Q & J \end{Bmatrix} \left(\frac{2m}{\hbar^2} V^{(k)}(R) \right)$$

Remarque : Le coefficient de $V^{(k)}(R)$ dans l'expression (II.9) peut s'exprimer facilement en fonction des coefficients z définis par BIEDENHARN, BLATT et ROSE (MESSIAH (25), app. C, éq. 31 a).

$$z(\ell' J \ell'' J; Qk) = (-)^{2J+\frac{1}{2}(\ell''-\ell'+k)} (2J+1) \left[(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2k+1) \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ J & Q & J \end{Bmatrix}$$

Ces coefficients, utilisés en Physique nucléaire pour les études des distributions angulaires de rayonnement, ont été tabulés en partie par BIEDENHARN et SIMON (Une liste de tables est donnée dans l'ouvrage de la référence (30)).

3) Eléments de la matrice S

Les éléments de la matrice S : $S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E)$ sont alors obtenus à partir des fonctions $u_{\ell', \ell}^{Q, J}(r)$ par la condition asymptotique que doit satisfaire la fonction $\psi_{\ell', \ell}^{+ Q, J}(r)$:

$$(II.10) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{\ell', \ell}^{+ Q, J}(r) \cong \frac{1}{i \sqrt{2\pi}} \frac{1}{kr} \left\{ -(-)^{\ell} \delta_{\ell', \ell} e^{-ikr} + S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E) \cdot e^{ikr} \right\}$$

le premier terme représente l'onde sphérique incidente de moment orbital ℓ , le deuxième terme l'ensemble des ondes sphériques sortantes de moments orbitaux ℓ' .

Une autre expression peut être obtenue en utilisant la matrice de transition T :

$$(II.11) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{\ell', \ell}^{+ Q, J}(r) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{\ell'} \left\{ j_{\ell}(kr) \delta_{\ell \ell'} - \frac{e^{ikr}}{kr} (-i)^{\ell'} \frac{\pi m k_0}{\hbar^2} \cdot S_{\ell', \ell}^{Q, J T}(E_0) \right\}$$

avec la relation (I.60)

- $S_{\ell', \ell}^{Q, J T}(E)$ peut être obtenu encore par une intégration (24)

$$(II.12) \quad S_{\ell', \ell}^{Q, J T}(E_0) = \sum_{\ell''} \int_0^{\infty} \chi_{k \ell'}^*(r) \cdot v_{\ell', \ell''}^{Q, J}(r) \cdot \psi_{\ell', \ell}^{+ Q, J}(r) r^2 dr$$

en posant $\chi_{k \ell'}(r) \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{\ell} j_{\ell}(kr)$.

- Il faut aussi noter la condition aux limites : $u_{\ell', \ell}^{Q, J}(0) = 0$ (24).

Remarque : Les éléments de matrice $S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E)$ ainsi obtenus permettent de calculer la section efficace totale de diffusion, moyennée sur les orientations du moment cinétique interne de l'atome (24) :

$$(II.13) \quad \sigma_t = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_Q \frac{2Q+1}{2J+1} \sum_{\ell, \ell'} \left| S_{\ell', \ell}^{Q, J}(E_0) - \delta_{\ell', \ell} \right|^2$$

- Même pour un potentiel $V(R; J)$ de forme simple, la résolution du système d'équations couplées (II.7) est impossible analytiquement. Diverses méthodes d'approximation ont été essayées pour résoudre ce problème, du moins un problème formellement identique que nous avons déjà cité : celui de la diffusion d'un atome par une molécule homonucléaire, ou celui de l'excitation rotationnelle de la molécule lors des collisions.

Les ordinateurs modernes rapides peuvent apporter une solution au problème. La résolution numérique du système différentiel a été effectuée dans certaines conditions par BERNSTEIN (33), son but étant l'évaluation précise de sections efficaces d'excitation rotationnelle de molécules diatomiques par collisions. Le potentiel $V(R)$ utilisé était un potentiel du type LENNARD-JONES avec une partie anisotrope. Les résultats actuels sont seulement partiels. Leur intérêt est de pouvoir servir ensuite de références pour les différentes approximations telles que les approximations d'onde déformée ("distorted wave"), de

couplage dominant (dominant coupling), couplage soudain ("sudden coupling"), etc...

4) Approximation. Onde déformée

Cette approximation classique (BATES ⁽³⁴⁾) a été utilisée pour des problèmes de relaxation moléculaire par ARTHURS et DALGARNO ⁽³⁵⁾, BERNSTEIN ⁽³⁶⁾. Elle consiste à ne garder, dans le système d'équations couplées (II.7), que les termes diagonaux du potentiel : $v_{\ell' \ell}^{Q J}$ et à négliger les termes de couplage.

On obtient ainsi un système d'équations découplées :

$$(II.14) \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell'(\ell'+1)}{r^2} + k^2 - v_{\ell' \ell}^{Q J}(r) \right] \tilde{u}_{\ell' \ell}^{Q J}(r) = 0$$

Une fois les fonctions radiales \tilde{u} calculées (ordre 0), on tient compte des termes de couplage par un calcul de perturbation au premier ordre. Cela suppose que, bien que la particule puisse être fortement déviée par le potentiel, les termes de couplage eux soient faibles. Le point important est que, par rapport au potentiel anisotrope, cette approximation n'est que du premier ordre. Or, si les probabilités de transfert (ou de désorientation) par collisions ne sont pas faibles pour une collision, l'approximation n'est plus valable et son application peut conduire à des évaluations erronées. Ainsi MOSKOWITZ et THORSON ⁽³⁷⁾, dans l'étude de la dépendance des sections efficaces de relaxation moléculaire avec une trajectoire déterminée par un potentiel de sphère dure, obtiennent une variation beaucoup trop importante avec le rayon de ce potentiel; ceci a d'ailleurs été remarqué par E.E. NIKITIN ⁽³⁸⁾ (foot note 7). Il est indispensable pour ces collisions fortes de résoudre un système d'équations couplées au moins pour l'évolution de l'état interne de la molécule ou de l'atome, c'est-à-dire ne pas se limiter au premier ordre de perturbation pour la partie anisotrope du potentiel. D'autres cas où les termes de couplage donnent des effets importants sont donnés par R. MARRIOTT ⁽³⁹⁾ ⁽⁴⁰⁾.

Dans le cas que nous étudions, où le moment cinétique de l'atome est petit, le nombre d'équations couplées est faible. Etudions en particulier le cas où J = 1, qui est celui de l'état 6^3P_1 du mercure sur lequel nous avons effectué nos expériences.

- Le potentiel effectif ne peut comporter que deux termes $V_0(R)$ et $V^{(2)}(R)$, les termes magnétiques étant supposés négligeables. Pour un moment cinétique total Q donné, ℓ et ℓ' ne peuvent prendre que les valeurs $\ell, \ell' = Q, Q \pm 1$. Or la conservation de la parité ne permet un couplage entre ℓ' et ℓ que si $\ell' = \ell$ ou $\ell' = \ell \pm 2$. (Eq. (I.43)). On en déduit que l'état $\ell = Q$ n'est couplé à aucun autre et que l'équation radiale correspondante est découplée des autres. Mais pour les états incidents $\ell = Q \pm 1$, le système, après collision, peut se retrouver dans les deux états $\ell' = Q \pm 1$, qui sont donc couplés entre eux et nous avons à résoudre un système de deux équations couplées. Le calcul des éléments de matrice $v_{\ell' \ell}^{Q J}$ est effectué en appendice D.

$$(II.15) \quad v_Q^Q = v_0(r) + \frac{1}{\sqrt{6}} v_2(r) \quad \left(v_k(r) = \frac{2m}{\hbar^2} v^{(k)}(r) \right)$$

$$(II.16) \quad \left\{ \begin{array}{l} v_{Q-1, Q-1}^Q = v_0(r) - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{Q-1}{2Q+1} v_2(r) \\ v_{Q+1, Q+1}^Q = v_0(r) - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{Q+2}{2Q+1} v_2(r) \\ v_{Q-1, Q+1}^Q = v_{Q+1, Q-1}^Q = \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{Q(Q+1)}}{2Q+1} v_2(r) \end{array} \right.$$

conduisant au système d'équations :

$$(II.17) \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{Q(Q+1)}{r^2} \right] u_Q^Q(r) = \left[v_0(r) + \frac{1}{\sqrt{6}} v_2(r) \right] u_Q^Q(r)$$

$$(II.18) \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{Q(Q-1)}{r^2} \right] u_{Q-1, \ell}^Q = \left[v_0(r) - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{Q-1}{2Q+1} v_2(r) \right] u_{Q-1, \ell}^Q + \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{Q(Q+1)}}{2Q+1} v_2(r) \cdot u_{Q+1, \ell}^Q$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{(Q+1)(Q+2)}{r^2} \right] u_{Q+1, \ell}^Q = \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{Q(Q+1)}}{2Q+1} v_2(r) u_{Q-1, \ell}^Q + \left[v_0(r) - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{Q+2}{2Q+1} v_2(r) \right] u_{Q+1, \ell}^Q$$

Les solutions du système des deux équations couplées (II.18) dépendent en général de quatre constantes. La condition aux limites $u_{\ell, \ell}^Q(0) = 0$ réduit ce nombre à deux; par exemple, on peut prendre les valeurs des dérivées à l'origine de façon à obtenir deux solutions linéairement indépendantes, correspondant aux deux valeurs possibles de ℓ du système avant la collision : ($\ell = Q \pm 1$) (³³).

La résolution numérique d'un tel système pour un potentiel du type LENNARD-JONES ou de BUCKINGHAM (exp-6) avec une partie anisotrope serait extrêmement intéressante pour étudier ainsi de façon systématique l'influence des différents paramètres physiques qui caractérisent ces potentiels : amplitude du creux d'énergie et sa position, largeur de ce creux, amplitude de l'anisotropie, énergie cinétique relative des atomes en collision. Cette étude sur ordinateur serait plus simple que celle amorcée par LESTER et BERNSTEIN (³³) pour les molécules où le nombre d'équations couplées est considérable.

- Notons enfin que dans l'étude de la diffusion par un potentiel isotrope certaines approximations sont très classiques. La section efficace totale de diffusion s'exprime en fonction du déphasage η_ℓ de chaque onde partielle. Ce déphasage peut être estimé à l'aide de l'approximation de MASSEY-MOHR (random-phase approximation) pour $\ell < \ell_0$, ℓ_0 étant un paramètre de coupure, et à l'aide de l'approximation semi-classique de JEFFREYS-BORN (J.B. approximation) pour $\ell > \ell_0$. Dans le cas de systèmes couplés des essais ont été tentés afin de généraliser ces approximations. Citons REUSS (⁴¹), BERNSTEIN, DALCARNO, MASSEY et PERCIVAL (³⁶).

Remarque : Si, non seulement les termes de couplage sont faibles, mais aussi les termes diagonaux, le système est presque libre et un calcul de perturbation au premier ordre peut suffire même pour la partie isotrope du potentiel; on obtient alors l'approximation de BORN qui se présente donc ici comme un cas particulier de l'approximation d'onde déformée (³⁵).

5) Approximation des deux potentiels. Applications

Dans ce paragraphe, nous allons supposer que dans l'expression du potentiel effectif, il n'y a qu'un seul type tensoriel d'interaction (autre que la partie scalaire). Le potentiel est donc de la forme :

$$(II.19) \quad V_{\text{eff}} = V_0(R) + V^{(\chi)}(R) \sum_{\ell\ell'} (-)^{\ell'} \left[\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)}{2k+1} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell' & \chi & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (JJ_T(\chi) \cdot \ell' \ell_U(\chi))$$

comme l'équation (I.42), ou de la forme plus générale :

$$(II.20) \quad V_{\text{eff}} = V_0(R) + V^{(\chi)}(R) \sum_{\ell\ell'} f_{\ell\ell'}^{\chi} (JJ_T(\chi) \cdot \ell' \ell_U(\chi))$$

Si l'interaction tensorielle (χ) est faible devant $V_0(R)$, dans l'approximation à l'ordre 0 (1^{re} étape) de l'onde déformée, on peut considérer $V_0(R)$ seulement; chaque onde partielle subit un déphasage, pour ℓ donné indépendant de Q , mais il n'y a aucun couplage à cet ordre entre les diverses ondes. La matrice de transition T , comme la matrice S , sont à ce stade diagonales en ℓ (et en J). Les opérateurs S et T sont alors "scalaires", c'est-à-dire que dans le développement de l'équation (I.52), seuls les termes $x = 0$ ne sont pas nuls. L'introduction des termes de couplage (en $V^{(\chi)}(R)$) par calcul de perturbation au premier ordre, en prenant comme fonctions de base les solutions stationnaires $w_{\ell}(r)$ du potentiel $V_0(R)$, va modifier T (et S) en leur ajoutant un terme correctif; pour T , il s'écrit simplement (MESSIAH (²⁵), chap. XIX, éq. 129-130)

$$(II.21) \quad \ell' \ell_T^J = \int_0^{\infty} w_{\ell'}^* \cdot V_{\ell' \ell}^{QJ} \cdot w_{\ell} \cdot r^2 dr$$

Cette correction du premier ordre par rapport à la partie anisotrope de V a la même dépendance angulaire que la partie anisotrope du potentiel; donc le développement de S selon (I.52) ne comportera que deux types de termes $x = 0$ et $x = \chi$.

Les termes $x \neq \chi$ n'apparaissent qu'aux ordres supérieurs du calcul de perturbation, les opérateurs tensoriels d'ordre x et χ se combinant pour donner des opérateurs d'ordres : 0, 1, 2 ... 2χ . Aussi dans cette "approximation de BORN généralisée", les coefficients $\gamma^{(k)}$ s'expriment alors selon (I.70) en fonction d'un seul terme A_{χ} .

$$(II.22) \quad \gamma^{(k)} = g_k^J \cdot A_\chi = \left[\frac{1}{2J+1} - (-)^{2J+k+\chi} \begin{Bmatrix} J & J & \chi \\ J & J & k \end{Bmatrix} \right] A_\chi$$

Le terme A_χ est proportionnel au carré de l'amplitude du potentiel d'interaction et dépend bien sûr de J.

Applications

S'il n'y a qu'un seul type d'interaction relaxante, faible, les temps de relaxation des diverses observables d'un même atome sont proportionnels entre eux. Le rapport est indépendant du détail de la cinétique de la collision.

Exemple 1 - Les résultats précédents sont valables quel que soit l'ordre tensoriel de l'interaction relaxante. En particulier, la validité de l'équation (II.22) n'est pas limitée aux interactions électrostatiques (χ pair) seules considérées au chapitre précédent; le résultat est valable aussi pour une interaction d'ordre tensoriel impair (χ impair) lorsque celle-ci prédomine la relaxation. Ainsi, pour une interaction magnétique ($\chi = 1$), c'est-à-dire un champ magnétique faible agissant durant la collision, nous obtenons :

$$(II.23) \quad \gamma^{(k)} = k(k+1) \frac{1}{2J(J+1)(2J+1)} A_1$$

Les constantes de relaxation (inverses des temps de relaxation) sont proportionnelles à $k(k+1)$ quel que soit J :

$$(II.24) \quad \frac{\gamma^{(k)}}{\gamma^{(k')}} = \frac{k(k+1)}{k'(k'+1)} \quad ; \quad \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{1}{3} = \frac{T_{al}}{T_{or}}$$

ainsi le temps de relaxation de l'orientation est égal à trois fois celui de l'alignement; ce dernier relaxe donc trois fois plus vite que l'orientation.

Exemple 2 - Pour une interaction électrostatique quadrupolaire : $\chi = 2$

$$(II.25) \quad \gamma^{(k)} = g_k^J \cdot A_2 = \frac{6k(k+1)}{(2J-1)2J(2J+1)} \frac{[4J(J+1) - k(k+1) - 1]}{(2J+2)(2J+3)} A_2$$

d'où

$$(II.26) \quad \frac{\gamma^{(k)}}{\gamma^{(k')}} = \frac{k(k+1)}{k'(k'+1)} \frac{[4J(J+1) - k(k+1) - 1]}{[4J(J+1) - k'(k'+1) - 1]}$$

Dans ce cas, le rapport de deux constantes de relaxation dépend non seulement des ordres tensoriels k et k', mais aussi de J.

Par exemple :

$$(II.27) \quad \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{1}{3} \frac{4J(J+1) - 3}{4J(J+1) - 7}$$

$$J = 1 \rightarrow \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{5}{3}$$

$$J = 2 \rightarrow \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{7}{17}$$

Inversement, connaissant le rapport expérimental $\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}}$, on peut essayer de déterminer l'ordre de l'interaction responsable de la relaxation. C'est ce qu'a effectué COHEN-TANNOUJJI (⁴²) pour montrer, à partir du rapport expérimental $\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}}$ de la relaxation du spin nucléaire ($I = 3/2$) de l'isotope ²⁰¹Hg du mercure dans l'état fondamental, que cette relaxation à la température ordinaire était d'origine quadrupolaire électrique. Dans ce cas, en effet : $I = 3/2$, donc $\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{1}{2}$.

On peut de même pour $\chi = 3, \chi = 4, \text{ etc...}$ écrire le rapport $\gamma^k / \gamma^{k'}$. Mais nous n'avons pas à notre disposition de formule explicite pour les coefficients $6-j$ et chaque cas particulier peut être facilement résolu à partir de l'équation générale (II.22).

Nous avons réuni dans un tableau (tableau I) les valeurs du rapport $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ pour les moments cinétiques J les plus bas et en fonction de l'ordre χ de l'interaction relaxante

$$(II.28) \quad \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{g_{1,\chi}^J}{g_{2,\chi}^J} = \frac{(2J-1)(2J+3)}{3 [4J(J+1) - \chi(\chi+1) - 1]} = f(J, \chi)$$

Ces résultats sont donc applicables lorsque l'interaction anisotrope est faible, quel que soit le potentiel isotrope; pour les collisions fortes, où la probabilité de désorientation est grande pour une collision, ces résultats ne s'appliquent pas. Pour les grands paramètres d'impact, au contraire, ils s'appliquent; en effet, l'approximation de BORN est valable, les collisions devenant faibles.

Enfin, on peut remarquer sur le tableau I que lorsque J croît, pour un type donné du processus de relaxation, le rapport $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)} \rightarrow 1/3$. Ceci a pour conséquence que ce rapport devient moins important pour déterminer le processus de relaxation, car il est moins sensible en fonction de χ .

TABLEAU I

J \ X	1	2	3	4	5	6	7
1	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{3}$					
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	2				
2	$\frac{1}{3}$	$\frac{7}{17}$	$\frac{7}{11}$	$\frac{7}{3}$			
$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{8}{21}$	$\frac{16}{33}$	$\frac{16}{21}$	$\frac{8}{3}$		
3	$\frac{1}{3}$	$\frac{15}{41}$	$\frac{9}{21}$	$\frac{5}{9}$	$\frac{15}{17}$	3	
$\frac{7}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{14}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{10}{21}$	$\frac{5}{8}$	1	$\frac{10}{3}$
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	$\frac{2J+3}{3}$
∞	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	

$$\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{T_{al}}{T_{or}} = f(J, \chi)$$

6) Approximation adiabatique

La partie anisotrope du potentiel se diagonalise dans une représentation liée aux deux atomes en collision, en supposant le système figé à un instant donné. Etant donnée la forme supposée du potentiel, (éq. I-4), cette diagonalisation est effectuée en prenant l'axe Oz de quantification selon l'axe internucléaire. L'approximation adiabatique consiste d'abord à prendre ces états propres comme états propres de collision et à développer la fonction d'onde atomique sur ces états. On peut l'appeler approximation moléculaire car ce sont les états propres de la base liée au système moléculaire formé par les deux atomes. Elle est appelée "perturbed stationary states approximation" (PSS approximation) par MOTT et MASSEY (⁴³) et BATES, MASSEY et STEWART (⁴⁴), (THORSON (⁴⁵)). L'approximation consiste alors à négliger les termes de couplage entre ces divers états qui sont dus au mouvement des noyaux, c'est-à-dire à la rotation de l'ensemble. Elle veut tenir compte du fait que lorsque l'interaction est très forte, les couplages sont relativement faibles entre ces états, l'amplitude d'un état de nombre quantique m défini par rapport à cet axe internucléaire qui tourne reste à peu près constante.

L'effet de la collision se réduit à un déphasage, pour chacun de ces états propres, calculé dans le référentiel tournant. Physiquement, elle signifie que la distorsion électronique est assez importante pour suivre la rotation du système. C'est le cas extrême opposé à celui de l'approximation d'onde déformée.

Une telle description n'est pas du tout réaliste au début et à la fin de la collision ($R \rightarrow \infty$), car alors les états de base physiquement appropriés sont ceux liés à un repère fixe dans l'espace; cette approximation (PSS) même pour les grands paramètres d'impact fait tourner les états moléculaires alors que la distorsion électronique est faible. Cette objection a été élevée depuis longtemps par SPITZER (⁴⁶); de même BATES rejette l'approximation PSS dans ses travaux plus récents (⁴⁷)(⁴⁸).

Mathématiquement, cette hypothèse découple le système d'équations couplées (avec une autre base bien sûr que l'approximation d'onde déformée) et est valable pour les très fortes interactions anisotropes. Nous l'appliquerons plus loin car elle existe que la trajectoire soit traitée classiquement ou quantiquement.

7) Grandes valeurs de ℓ . Approximation

Dans ce paragraphe, nous allons donner une expression de l'équation (I.53) (qui donne les constantes de relaxation) dans le cas où le moment cinétique orbital est élevé. Cela est presque toujours le cas pour les collisions atomiques aux énergies thermiques, un grand nombre d'ondes partielles devant être considéré.

Nous avons déjà noté (en I-8) que dans l'équation (I.53), nous avons l'expression

$\sum_{\ell_0} \sum_{\ell} \left| \sum_{JJ} S^{(x)}(E_0) \right|^2$ qui est le carré d'une norme. Rappelons que l'opérateur $S(E_0)$ s'écrit (éq. I.52) :

$$(II.29) \quad S(E_0) = \sum_{\ell\ell_0} \sum_x \sum_{JJ} S^{(x)}(E_0) \cdot \left[\sum_{JJ} T_q(x) \cdot \sum_{\ell\ell_0} U_q(x) \right]^{(0)}$$

Explicitons le produit tensoriel d'opérateurs (éq. (I.45)) :

$$(II.30) \quad S(E_0) = \sum_{\ell\ell_0} \sum_x \sum_{JJ} S^{(x)}(E_0) \sum_q \frac{(-)^{x+q}}{\sqrt{2x+1}} \left[\sum_{JJ} T_q(x) \cdot \sum_{\ell\ell_0} U_{-q}(x) \right]$$

Pour une valeur de x fixée, l'ensemble des opérateurs du type $\sum_{JJ} T_q(x) \cdot \sum_{\ell_1\ell_2} U_{q'}(x')$ forment une base orthonormée d'un sous-espace de l'espace des opérateurs linéaires agissant sur l'ensemble des variables internes et externes. La projection $S^{(x)}(E_0)$ de $S(E_0)$ sur cet espace est simplement :

$$(II.31) \quad S^{(x)}(E_0) = \sum_{\ell\ell_0} \sum_q \sum_{JJ} S^{(x)}(E_0) \frac{(-)^{x+q}}{\sqrt{2x+1}} \left[\sum_{JJ} T_q(x) \cdot \sum_{\ell\ell_0} U_{-q}(x) \right]$$

et le carré de la norme de cette projection est donc :

$$(II.32) \quad |S^{(x)}(E_0)|^2 = \sum_{\ell\ell_0} \sum_q | \begin{matrix} JJ \\ \ell\ell_0 \end{matrix} S^{(x)}(E_0) |^2 \frac{1}{2x+1} = \sum_{\ell\ell_0} | \begin{matrix} JJ \\ \ell\ell_0 \end{matrix} S^{(x)}(E_0) |^2$$

A l'hypothèse de grandes valeurs du moment orbital, nous ajoutons celle d'un moment cinétique interne J petit (quelques unités de \hbar au plus) ($\ell_0 \gg J$). L'interaction anisotrope agit sur ce moment cinétique en changeant son orientation. Les transitions correspondantes sont caractérisées par des variations Δm_J du nombre quantique magnétique m_J et ces variations sont limitées et restent inférieures à 2J en valeur absolue.

Le moment cinétique total \vec{Q} est conservé; or il est la somme des moments cinétiques orbital $\vec{\ell}$ et interne \vec{J} ; donc la valeur absolue de la variation $|\Delta\ell| = |\ell - \ell_0|$ reste inférieure à 2J.

De même, m_Q étant conservé : $\Delta m_\ell = -\Delta m_J$ d'où $|\Delta m_\ell| < 2J$.

Comme nous avons supposé $\ell_0 \gg J$, nous obtenons :

$$\frac{|\Delta\ell|}{\ell_0} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{|\Delta m_\ell|}{\ell_0} \ll 1$$

Ainsi les modifications apportées par l'interaction anisotrope au mouvement orbital sont faibles en valeurs relatives. On peut donc donner, pour chaque ℓ_0 , une expression approchée de l'opérateur S, en supposant que son effet sur les variables angulaires orbitales est nul, donc qu'il est proportionnel dans cet espace à l'opérateur unité II_{ℓ_0} . Ce dernier peut s'écrire (cf. éq. (I.28)) :

$$(II.33) \quad II_{\ell_0} = \sqrt{2\ell_0+1} \cdot \ell_0 \ell_0 U_0^{(0)}$$

et l'opérateur S prend la forme approchée :

$$(II.34) \quad S(E_0) = \sum_{\ell_0} \sum_x \sum_q s_q^{(x)}(\ell_0, E_0) \cdot \sqrt{2\ell_0+1} \begin{matrix} JJ \\ \ell\ell_0 \end{matrix} S_q^{(x)} \cdot \ell_0 \ell_0 U_0^{(0)}$$

(A un déphasage près : $e^{i\eta(\ell_0, E_0)}$ dû à la partie isotrope du potentiel et ne dépendant que de (ℓ_0, E_0) , $\sum_x \sum_q s_q^{(x)}(\ell_0, E_0) \cdot \begin{matrix} JJ \\ \ell\ell_0 \end{matrix} S_q^{(x)}$ apparaît comme un opérateur n'agissant que sur l'espace des variables internes).

Comme précédemment, il suffit de calculer le carré de la norme de la projection de cet opérateur $S(E_0)$ sur le sous-espace construit avec x fixé et nous obtenons :

$$(II.35) \quad |S^{(x)}(E_0)|^2 = \sum_{\ell_0} (2\ell_0+1) \sum_q |s_q^{(x)}(\ell_0, E_0)|^2$$

d'où l'expression approchée de (I.53) :

$$(II.36) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell_0} (2\ell_0+1) \left[1 - \sum_{xq} (-)^{2J+x+k} |s_q^{(x)}(\ell_0, E_0)|^2 \times \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right]$$

Si maintenant nous effectuons l'hypothèse d'une trajectoire classique, déterminée par l'énergie E_0 et le paramètre d'impact b (tel que $\ell_0 = k_0 b$), ℓ est considéré comme une variable continue et non plus discrète; on peut remplacer :

$$(II.37) \quad \sum_{\ell_0} \frac{\pi}{k_0^2} (2\ell_0+1) \dots \quad \text{par} \quad 2\pi \int b db \dots$$

et nous obtenons :

$$(II.38) \quad \gamma^{(k)} = nv_0 \cdot 2\pi \int_0^\infty \left[1 - \sum_{xq} (-)^{2J+x+k} |s_q^{(x)}(\ell_0, E_0)|^2 \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ J & J & k \end{matrix} \right\} \right] b db$$

qui est la forme obtenue directement par A. OMONT (¹⁶) dans l'hypothèse d'une trajectoire classique.

Rappelons que dans cette approximation le moment cinétique orbital de la collision n'est pas modifié. La trajectoire est supposée être déterminée uniquement par la partie à symétrie sphérique du potentiel, la partie anisotrope ne jouant un rôle important que sur le moment cinétique interne. Bien entendu, le moment cinétique total du système n'est plus conservé.

C - TRAJECTOIRE CLASSIQUE

1) Introduction

Cette approximation consiste, dans le problème de collisions où le nombre d'ondes partielles à considérer est élevé, à traiter classiquement le mouvement des noyaux. De plus, on supposera que cette trajectoire classique est déterminée uniquement par la partie à symétrie sphérique du potentiel; on néglige donc les variations du moment cinétique orbital. C'est donc l'approximation discutée au paragraphe précédent à laquelle on ajoute l'hypothèse de trajectoire classique. Pour calculer celle-ci, on néglige donc le couplage avec le moment cinétique atomique. Le mouvement de ce dernier est alors déterminé à l'aide de l'équation de Schrödinger, le hamiltonien d'interaction $V(\vec{R}; \vec{J})$ étant fonction du temps par l'intermédiaire des coordonnées nucléaires relatives $\vec{R}(t)$ représentant la trajectoire classique.

$$(II.39) \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = V(\vec{R}(t); \vec{J}) \cdot \psi$$

On peut noter que dans cette équation la partie scalaire du potentiel $V_0(\vec{R})$ introduit un déphasage égal pour tous les niveaux et n'introduit aucune transition à l'intérieur de la multiplicité $(2J+1)$ de l'état atomique (elle modifie cependant les cohérences optiques). Cet effet est facilement éliminé en passant en représentation d'interaction :

$$\psi(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_0(t') dt' \right] \psi_I(t)$$

Si on désigne par $\vec{A}(t)$ le vecteur à $(2J+1)$ composantes représentant l'état interne de l'atome, en représentation d'interaction, (II.39) s'écrit :

$$(II.40) \quad \frac{d\vec{A}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_I(t) \cdot \vec{A}(t)$$

où $V_I(t)$ désigne la partie anisotrope du potentiel et est représenté par une matrice carrée d'ordre $(2J+1)$ ($V_0(t)$ étant proportionnel à la matrice unité commute avec toute la partie anisotrope du potentiel V_I).

2) Symétries du potentiel

Comme nous l'avons vu en (I-A-6), $V_I(\vec{R}; \vec{J})$ est de la forme :

$$V_I(\vec{R}(t); \vec{J}) = \sum_{\substack{k \\ \text{pair}}} V^{(k)}(R(t)) \cdot T_{R_0}^{(k)}$$

Nous avons décomposé ce potentiel au chapitre I en faisant apparaître le moment cinétique orbital ℓ des atomes en collisions (I-b-2), et nous avons remarqué que seules les transitions $\Delta\ell = 0, \pm 2, \pm 4, \text{etc.}$ étaient possibles. Cela n'était autre que l'expression de la conservation de la parité. Nous allons voir que, dans l'hypothèse de trajectoire classique, une propriété semblable découlera de ce principe de conservation et d'expression simple si on prend comme axe de quantification la direction du moment cinétique orbital (classique).

La trajectoire classique étant déterminée par le potentiel à symétrie sphérique est plane (conservation du moment cinétique orbital $\vec{\ell}$). Soit Oz l'axe perpendiculaire au plan de la collision. La trajectoire classique est celle de la particule réduite (cf. I-b-1) dans le potentiel $V_0(R)$ centré à l'origine. Nous prendrons comme axe \vec{Ox} l'axe dirigé vers la direction de la particule incidente, \vec{Oy} l'axe directement perpendiculaire. On désignera par \vec{Ou} l'axe internucléaire dirigé de C vers la particule. Il est dans le plan xOy et sera repéré par l'angle $(\vec{Ox}, \vec{Ou}) = \theta$ (figure 1). La collision est déterminée d'autre part par le paramètre d'impact b et l'énergie cinétique du système.

La matrice représentant $T_{R_0}^{(k)}$ est obtenue à partir de celle représentant $T_0^{(k)}$ d'abord par une rotation autour de \vec{Oy} d'angle $\beta = \pi/2$ suivie d'une rotation α autour de \vec{Oz} d'angle θ .

$$(II.41) \quad \begin{aligned} T_{R_0}^{(k)} &= e^{-i\theta J_z} e^{-i\pi/2 J_y} T_0^{(k)} e^{i\pi/2 J_y} e^{i\theta J_z} \\ &= \sum_q T_q^{(k)} \cdot R_{q0}^{(k)} \left(\theta, \frac{\pi}{2}, 0 \right) \end{aligned}$$

$$\text{Or} \quad R_{q0}^{(k)} \left(\theta, \frac{\pi}{2}, 0 \right) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_k^q \left(\frac{\pi}{2}, \theta \right)$$

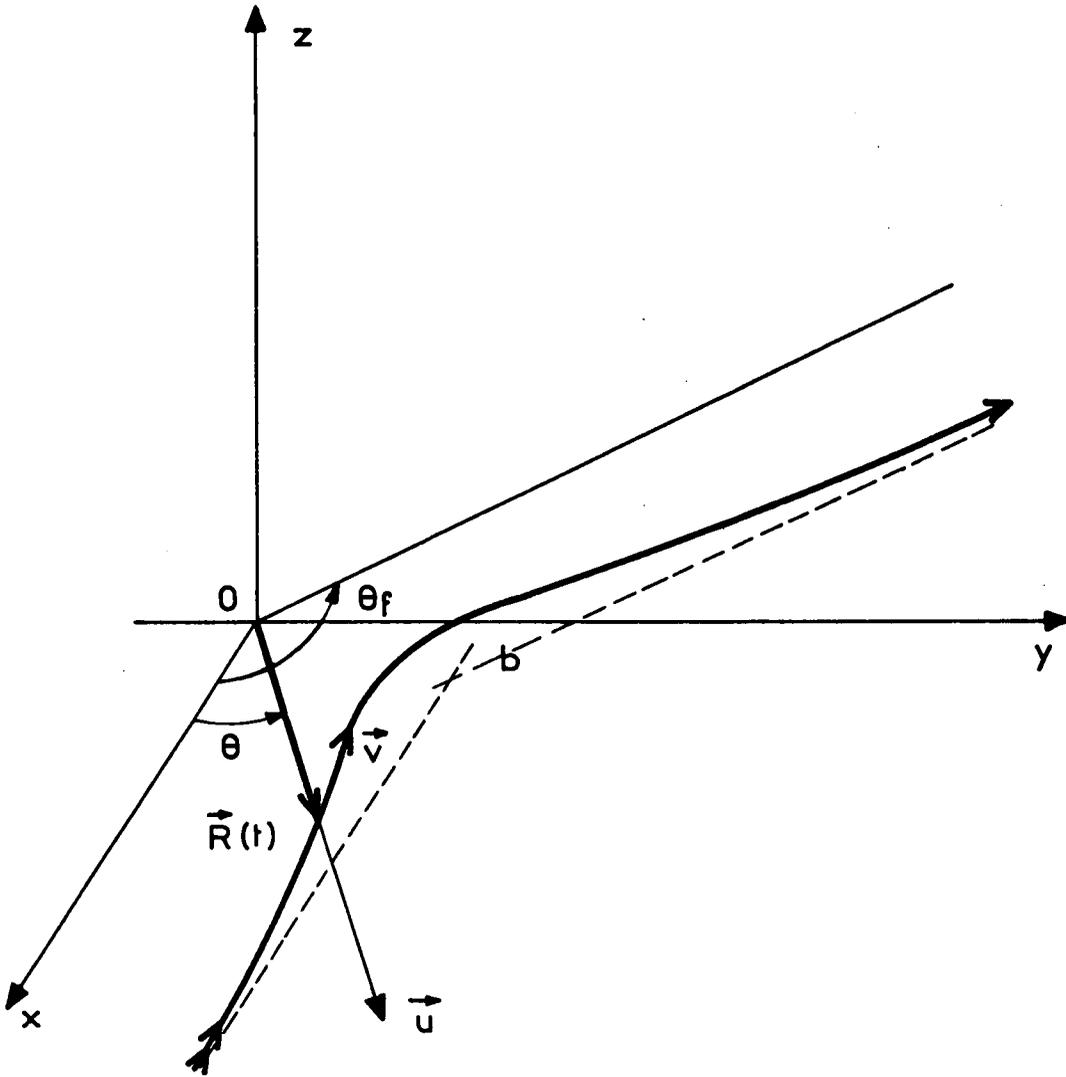


Fig. 1

et $Y_k^q \left(\frac{\pi}{2}, \theta \right)$ est nul si $k-q$ est impair (MESSIAH (²⁵), app. B, éq. 93 et 81), donc si q est impair dans notre problème.

$T_{R_0}^{(k)}$ pour k pair ne connecte donc que des niveaux de Δm_J pair. La matrice représentant V_I se décompose donc en deux sous-matrices carrées et l'équation de Schrödinger en deux équations séparées. Si J est entier, l'une connecte les $(J+1)$ états de même parité que J , l'autre les J états de parité opposée. Si J est demi-entier, les deux sous-matrices carrées sont de dimensions égales $(J + \frac{1}{2})$ et connectent l'une les états $m_J = \frac{1}{2} + 2n$ (n entier > 0), l'autre les états $m_J = -\frac{1}{2} + 2n'$ ($n' > 0$).

Remarque : Cette décomposition ne se produit que si l'axe de quantification est perpendiculaire au plan de la collision. Pour des collisions de directions quelconques, si on prend un axe de quantification fixe dans l'espace (le même pour toutes les collisions), cette propriété disparaît et par rapport à cet axe, des transitions de Δm_J impair ($\pm 1, \pm 3$) apparaissent.

Cette "règle de sélection" $\Delta m_J = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ a été remarquée par différents auteurs dans des calculs similaires (³⁷)(³⁸)(⁴⁵)(⁵⁰) en utilisant un référentiel lié aux paramètres de la collision. L'oubli de la moyenne angulaire à effectuer sur toutes les directions pour exprimer les résultats dans un référentiel fixe dans l'espace conduit à des prévisions erronées (¹⁰⁸).

3) Solution formelle. Développement de MAGNUS

L'équation de Schrödinger (II.40) admet comme solution formelle le développement :

$$(II.42) \quad \vec{A}(t) = \left[II - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_I(t') dt' + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') + \dots \right] \vec{A}(-\infty)$$

En définissant l'opérateur s par :

$$(II.43) \quad \vec{A}(+\infty) = s. \vec{A}(-\infty)$$

nous obtenons :

$$(II.44) \quad s = II - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} V_I(t') dt' + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') + \dots$$

$$= \mathcal{L} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} V_I(t') dt' \right]$$

où \mathcal{L} désigne l'opérateur d'ordre par rapport au temps. Sa présence est nécessaire car les valeurs du hamiltonien d'interaction prises à deux instants différents ne commutent pas. Le développement (II.44) présente l'inconvénient suivant : si on le tronque à un ordre quelconque en V_I , la matrice s obtenue n'est pas unitaire.

Un autre développement qui garantit automatiquement l'unitarité de s utilise la formule de MAGNUS (⁴⁹)

$$\begin{aligned}
 & s = e^M \quad \text{avec } M = M_1 + M_2 + M_3 + \dots \\
 & \text{En posant } \chi_t = \frac{1}{i\hbar} V_I(t) \\
 (II.45) \quad & \left\{ \begin{aligned}
 M_1 &= \int_{-\infty}^t dt_1 \chi_{t_1} \\
 M_2 &= -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 [\chi_{t_1}, \chi_{t_2}] \\
 M_3 &= \frac{1}{6} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \{ [\chi_{t_1}, [\chi_{t_2}, \chi_{t_3}]] + [[\chi_{t_1}, \chi_{t_2}], \chi_{t_3}] \} \\
 M_4 &= -\frac{1}{12} \int_{-\infty}^t dt_4 \int_{-\infty}^{t_4} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^t dt_1 \times \\
 & \quad \left\{ [\chi_{t_1}, [[\chi_{t_2}, \chi_{t_3}], \chi_{t_4}]] + [[\chi_{t_1}, \chi_{t_2}], [\chi_{t_3}, \chi_{t_4}]] + [[\chi_{t_1}, [\chi_{t_2}, \chi_{t_3}]], \chi_{t_4} \right\}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

pour les premiers termes du développement.

Ce développement met bien en évidence le rôle des commutateurs. De plus, tronqué à quelque terme du développement de M que ce soit, l'opérateur reste unitaire. Enfin, un développement suivant l'ordre du potentiel de l'opérateur e^M tronqué à l'ordre n ($M_1 + \dots + M_n$) donne les n premiers termes du développement (II.44).

4) Cas particulier J = 1. Mercure niveau 6^3P_1

Nous allons expliciter l'équation de Schrödinger dans le cas où $J = 1$. Dans ce cas, l'état $m_J = 0$ n'est relié à aucun autre état et les deux états $m_J = \pm 1$ sont couplés. Seule une interaction tensorielle d'ordre 2 les couple. L'opérateur $T_0^{(2)}$ est représenté par la matrice 3×3 :

$$(II.46) \quad T_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

et $T_{\pm}^{(2)}$ en explicitant (II.41) s'écrit :

$$(II.47) \quad T_{\pm}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & \frac{3}{2} e^{-2i\theta} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{3}{2} e^{2i\theta} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

d'où l'équation de Schrödinger :

$$(II.48) \quad \frac{d\vec{A}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} v^{(2)}(t) (R(t)) \cdot \frac{3}{\sqrt{6}} \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{6} & 0 & \frac{1}{2} e^{-2i\theta(t)} \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} e^{2i\theta(t)} & 0 & -\frac{1}{6} \end{pmatrix} \vec{A}(t)$$

Avant de résoudre ce système, nous allons chercher quelle est la forme a priori de la matrice s. Posons :

$$(II.49) \quad \vec{A}(t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2\sqrt{6}} \int_{-\infty}^t v^{(2)}(t_1) dt_1 \right] \vec{B}(t) = \exp \left(i \frac{1}{3} \omega(t) \right) \vec{B}(t)$$

$$(II.50) \quad \text{avec} \quad \omega(t) = \frac{3}{2\sqrt{6}} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t v^{(2)}(t_1) dt_1.$$

Le système (II.48) s'écrit :

$$(II.51) \quad \frac{d\vec{B}}{dt} = -i \frac{3}{2\sqrt{6}} \frac{v^{(2)}(t)}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e^{-2i\theta} \\ 0 & 1 & 0 \\ e^{2i\theta} & 0 & 0 \end{pmatrix} \vec{B}(t)$$

qui se décompose en :

$$(II.52) \quad \begin{cases} \frac{dB_0(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \frac{3}{2\sqrt{6}} v^{(2)}(t) \cdot B_0(t) \end{cases}$$

$$(II.53) \quad \begin{cases} \frac{dB_{\pm}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \frac{3}{2\sqrt{6}} v^{(2)}(t) \cdot e^{\mp 2i\theta(t)} B_{\pm}(t) \end{cases}$$

L'équation (II.52) admet comme solution :

$$(II.54) \quad B_0(+\infty) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3}{2\sqrt{6}} v^{(2)}(t) dt \right] B_0(-\infty) = \exp(-i\omega_f) B_0(-\infty) \\ = \delta \cdot B_0(-\infty)$$

où $\omega_f = \omega(+\infty)$

et $\delta = \delta_1 + i \delta_2 = \exp(-i\omega_f)$

Les équations (II.53) sont couplées. Définissons une matrice $s_B(t)$ par :

$$\vec{B}_{\pm}(t) = s_B(t) \cdot \vec{B}_{\pm}(-\infty). \quad \det(s_B) = 1.$$

Cette matrice s_B est une matrice 2×2 , unitaire. De plus, elle est unimodulaire. En effet, pour une matrice carrée M diagonalisable, $\det(e^M) = e^{\text{Tr} \cdot M}$. En utilisant les équations (II.45) et en notant que $\text{Tr}(V_I) = 0$, on obtient :

$$\text{dét } (s_B(t)) = 1$$

Notons qu'un système analogue a été étudié par CALLAWAY et BARTLING (⁵⁰). Elle est donc de la forme :

$$(II.55) \quad s_B = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta^* \\ \beta & \alpha^* \end{pmatrix} \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \alpha_1 + i \alpha_2 \quad \text{et} \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \\ -\beta = \beta_1 + i \beta_2 \end{array} \right.$$

d'où s :

$$(II.56) \quad s = \exp\left(i \frac{\omega_f}{3}\right) \begin{pmatrix} \alpha(+\infty) & 0 & -\beta^*(+\infty) \\ 0 & 0 & 0 \\ \beta(+\infty) & 0 & \alpha^*(+\infty) \end{pmatrix}$$

- Renversement du temps

Prenons l'origine des temps ($t = 0$) au point de la trajectoire de distance minimum au centre

O. La trajectoire est symétrique par rapport à l'axe joignant O à ce point.

Changeons t en $-t$, nous poserons $t_i = -t$. Les paramètres de la collision deviennent :

$$(II.57) \quad \left\{ \begin{array}{l} R(t_i) = R(-t) = R(t) \\ \theta(t_i) = \theta(-t) = \theta_f - \theta(t) \end{array} \right.$$

en appelant θ_f l'angle $\theta(+\infty)$, c'est-à-dire l'angle dont on a tourné le vecteur \vec{R} pendant la collision.

Effectuons le changement de variable $t_i = -t$ dans l'équation de Schrödinger (éq. (II.40)) :

$$\frac{d\vec{A}(t_i)}{dt_i} = + \frac{i}{\hbar} V_I(t) \cdot \vec{A}(t_i)$$

Exprimons $V_I(t)$ en fonction de t_i : (éq. (II.48)) :

$$V_I(t) = \frac{3}{2\sqrt{6}} v^{(2)} (R(t)) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & e^{-2i\theta(t)} \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ e^{2i\theta(t)} & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Utilisons les relations (II.57)

$$V_I(t) = \frac{3}{2\sqrt{6}} v^{(2)} (R(t_i)) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & e^{-2i\theta_f} \cdot e^{2i\theta(t_i)} \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ e^{2i\theta_f} \cdot e^{-2i\theta(t_i)} & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

d'où, en comparant avec l'expression de $V_I(t)$:

$$V_I(t) = \mathcal{R} V_I^*(t_i) \cdot \mathcal{R}^{-1} \quad \text{avec} \quad \mathcal{R} = e^{-i\theta_f J_z}$$

Nous obtenons alors l'équation :

$$(II.58) \quad \frac{d\vec{A}(t_i)}{dt_i} = + \frac{i}{\hbar} \mathcal{R} V_I^*(t_i) \mathcal{R}^{-1} \vec{A}(t_i)$$

En multipliant à gauche par \mathcal{R}^{-1} et en prenant le complexe conjugué de l'éq. (II.58), nous obtenons :

$$\frac{d}{dt_i} (\mathcal{R}^{-1} \vec{A}(t_i))^* = - \frac{i}{\hbar} V_I(t_i) \cdot (\mathcal{R}^{-1} \vec{A}(t_i))^*$$

En comparant avec l'équation (II.40), nous constatons que $(\mathcal{R}^{-1} \vec{A}(t_i))^*$ est solution de l'équation de Schrödinger (II.40).

D'où :

$$(\mathcal{R}^{-1} \vec{A}(t_i = +\infty))^* = s (\mathcal{R}^{-1} \vec{A}(t_i = -\infty))^*$$

En prenant le complexe conjugué et en multipliant à gauche par \mathcal{R} , nous obtenons :

$$\vec{A}(t_i = +\infty) = \mathcal{R} s^+ \mathcal{R}^{-1} \cdot \vec{A}(t_i = -\infty)$$

(ce qui donne la "matrice S" du système (II.58)).

$$\text{Or} \quad \begin{aligned} \vec{A}(t_i = +\infty) &= \vec{A}(t = -\infty) \\ \vec{A}(t_i = -\infty) &= \vec{A}(t = +\infty) \end{aligned}$$

d'où la relation :

$$(II.59) \quad \mathcal{R} s^* \mathcal{R}^{-1} = s^+$$

En posant :

$$(II.60) \quad \Sigma = \exp \left(i \frac{\theta_f}{2} J_z \right) s \cdot \exp \left(-i \frac{\theta_f}{2} J_z \right)$$

l'égalité (II.59) devient :

$$(II.61) \quad \Sigma = \Sigma^T$$

où Σ^T désigne la matrice transposée de Σ . Σ représente la matrice s après une rotation des axes de référence de $\theta_f/2$ (ou $\frac{\theta_f}{2} + \frac{\pi}{2}$), c'est-à-dire que les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} ont été amenés à coïncider avec les axes bissecteurs de la direction initiale et de la direction finale. Σ est donc, d'après (II.61),

de la forme :

$$(II.62) \quad \Sigma = \exp \left(\frac{i\omega_f}{3} \right) \begin{pmatrix} \alpha & 0 & i\gamma \\ 0 & \delta & 0 \\ i\gamma & 0 & \alpha^* \end{pmatrix} \quad \gamma \text{ réel}$$

et

$$(II.63) \quad s = \exp\left(\frac{i\omega_f}{3}\right) \begin{pmatrix} \alpha & 0 & i\gamma e^{-i\theta_f} \\ 0 & \delta & \\ i\gamma e^{i\theta_f} & 0 & \alpha^* \end{pmatrix}$$

et par identification : $\beta = \beta_1 + i\beta_2 = i\gamma e^{i\theta_f}$

Notons aussi que $\alpha\alpha^* + \gamma^2 = 1$.

Remarque : On peut exprimer \sum et s sous forme d'opérateurs constitués à partir des composantes de \vec{J} :

$$(II.64) \quad \sum = (\alpha_1 J_z^2 + i\alpha_2 J_z + i\gamma(J_x^2 - J_y^2) + \delta(II - J_z^2)) \exp\left(i\frac{\omega_f}{3}\right)$$

avec $\delta = \exp(-i\omega_f)$

$$(II.65) \quad s = \exp\left(i\frac{\omega_f}{3}\right) (\alpha_1 J_z^2 + i\alpha_2 J_z - i\beta_1(J_x J_y + J_y J_x) + i\beta_2(J_x^2 - J_y^2) + \delta(II - J_z^2))$$

ou

$$(II.66) \quad s = \exp\left(\frac{i\omega_f}{3}\right) \left[\frac{1}{\sqrt{3}} (2\alpha_1 + \delta) T_0^{(0)} + \sqrt{2} \cdot \alpha_2 \cdot T_0^{(1)} + \sqrt{\frac{2}{3}} (\alpha_1 - \delta) T_0^{(2)} + \beta T_{-2}^{(2)} - \beta^* T_{+2}^{(2)} \right]$$

Ce dernier développement nous sera très utile pour le calcul des constantes de relaxation.

- Calcul de α et β

Ils sont obtenus à partir de $B_+(+\infty)$ et $B_-(+\infty)$. En effet :

$$(II.67) \quad \begin{cases} \alpha = B_+(+\infty) \\ \beta = B_-(-\infty) \end{cases} \quad \text{avec les conditions initiales} \quad \begin{cases} B_+(-\infty) = 1 \\ B_-(-\infty) = 0 \end{cases}$$

- Constantes de relaxation

L'équation (II.66) donne immédiatement :

$$(II.68) \quad \begin{cases} |s_0^0|^2 = \frac{1}{3} (4\alpha_1^2 + 4\alpha_1 \delta_1 + 1) \\ |s_0^1|^2 = 2\alpha_2^2 \\ |s_0^2|^2 = \frac{2}{3} (\alpha_1^2 - 2\alpha_1 \delta_1 + 1) \\ |s_{+2}^2|^2 = |s_{-2}^2|^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2 \end{cases}$$

$$\sum_q |s_q^2|^2 = \frac{4}{3} (2 - \alpha_1 \delta_1 - \alpha_1^2) - 2\alpha_2^2$$

en utilisant $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 = 1$.

L'équation (II.38) où nous remplaçons $\sum \frac{\pi}{k_0^2} (2+l) \dots$ par $2\pi \int b db \dots$ et l'utilisation des coefficients g_{kx}^1 (éq. I.71) nous donnent :

$$(II.69) \quad \begin{cases} P_1 = \frac{2}{3} (2 - \alpha_1 \delta_1 - \alpha_1^2 - \alpha_2^2) \\ P_2 = \frac{2}{5} (2 - \alpha_1 \delta_1 - \alpha_1^2 + \alpha_2^2) \end{cases}$$

$$(II.70) \quad \begin{cases} \sigma_1(v_0) = \int_0^{\infty} 2\pi b db \cdot P_1(b, v_0) \\ \sigma_2(v_0) = \int_0^{\infty} 2\pi b db \cdot P_2(b, v_0) \end{cases}$$

$$(II.71) \quad \begin{cases} \gamma^{(1)} = \int_0^{\infty} N v_0 \cdot \sigma_1(v_0) f(v_0) dv_0 \\ \gamma^{(2)} = \int_0^{\infty} N v_0 \cdot \sigma_2(v_0) f(v_0) dv_0 \end{cases}$$

- P_1 et P_2 représentent respectivement les taux de désorientation et de désalignement pour les collisions d'énergie et de paramètre d'impact donnés, après une moyenne sur toutes les directions incidentes.

Remarque : Ces taux moyens de désorientation et de désalignement ne sont pas des probabilités.

Ils peuvent prendre des valeurs supérieures à 1. Ceci s'explique facilement. Les grandeurs qui évoluent (orientation, alignement) peuvent changer de sens, donc les valeurs de certaines observables changer de signe. Si $P_1 > 1$, cela signifie simplement que, en moyenne, pour une énergie et un paramètre d'impact donnés, l'orientation n'est pas complètement détruite (ce serait $P = 1$), mais a, en partie, été renversée, contribuant ainsi plus fortement à la relaxation.

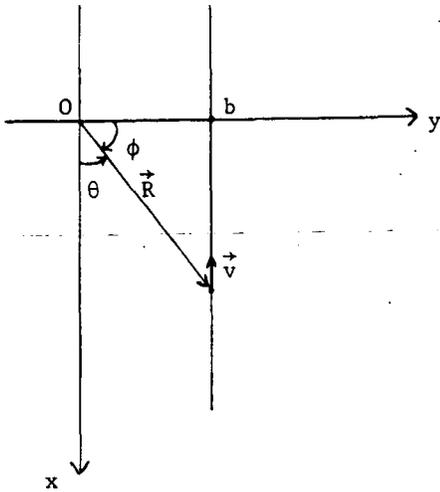
- σ_1 et σ_2 proportionnels à des surfaces représentent des sections efficaces moyennes de désorientation et de désalignement. Elles dépendent bien sûr de l'énergie cinétique des particules en collision.

Nous allons, dans les paragraphes suivants, pour certaines formes simples de potentiel, calculer σ_1 et σ_2 avec diverses approximations de trajectoire et de calcul.

D - CALCUL DES SECTIONS EFFICACES

1) Trajectoire rectiligne

C'est l'hypothèse la plus simple que l'on peut faire sur la trajectoire. Elle consiste à considérer comme négligeable l'influence du potentiel sur la trajectoire. Pour les petits paramètres d'impact, des approximations plus réalistes seront nécessaires mais la solution pour une trajectoire rectiligne est intéressante pour juger ensuite de l'importance des paramètres.



- Choix du potentiel. Nous prendrons un potentiel anisotrope dont la dépendance en R est en R^{-n} (n entier). Cette forme de potentiel est choisie d'une part pour sa forme analytique simple, d'autre part, il est classique, comme nous le verrons au chapitre III, de développer le potentiel d'interaction en puissances de R^{-1}

$$V(\vec{R}) = v^{(2)}(R) \cdot T_{R 0}^{(2)}$$

$$\text{avec } v^{(2)}(R) = \frac{c}{R^n}$$

La trajectoire dans le plan xOy est déterminée par la vitesse $v = \left| \frac{dx}{dt} \right|$ de la particule relative, par le paramètre d'impact b; la position de la particule sur cette trajectoire sera déterminée par l'angle $\theta = (\vec{Ox}, \vec{R})$. On utilisera $\phi = (\vec{Oy}, \vec{R})$. Notons que $\theta_f = \pi$.

Le système (II.52)(II.53) devient :

$$(II.72) \quad \begin{cases} \frac{dB_0}{d\phi} = -i \frac{q}{2} \cos^{n-2} \phi \cdot B_0 \\ \frac{dB_{\pm}}{d\phi} = +i \frac{q}{2} \cos^{n-2} \phi \cdot e^{\mp 2i\phi} \cdot B_{\mp} \end{cases} \quad q = \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{c}{v} \cdot \frac{1}{v b^{n-1}} = \frac{a}{v b^{n-1}}$$

d'où :

$$(II.73) \quad B_0 = \exp \left(-i \frac{q}{2} \cdot I_{n-2} \right)$$

$$(II.74) \quad \begin{cases} I_n = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^n \phi \, d\phi \\ n \text{ impair} : \quad I_n = 2 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{4}{5} \cdot \frac{6}{7} \dots \frac{n-1}{n} \\ n \text{ pair} : \quad I_n = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{5}{6} \dots \frac{n-1}{n} \end{cases}$$

La résolution du système couplé n'est pas possible analytiquement. Nous allons calculer les deux premiers termes du développement de Magnus (éq. (II.45)).

$$(II.75) \quad M_1 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} i \frac{q}{2} \cos^{n-2} \phi (\cos 2\phi \cdot \sigma_x + \sin 2\phi \cdot \sigma_y) \, d\phi = i \frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \sigma_x$$

en utilisant les matrices 2×2 : σ_x et σ_y de Pauli pour condenser l'écriture.

Le deuxième terme du développement va comporter des commutateurs qui ne sont pas nuls :

$$M_2 = \frac{1}{2} \frac{q^2}{4} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi_2 \int_{-\pi/2}^{\phi_2} (f(\phi_1) g(\phi_2) - g(\phi_1) f(\phi_2)) (\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x) d\phi_1$$

$$\text{avec } f(\phi) = 2 \cos^n \phi - \cos^{n-2} \phi$$

$$g(\phi) = 2 \sin \phi \cos^{n-1} \phi$$

M_2 est facilement calculable :

$$(II.76) \quad M_2 = i \frac{q^2}{n} (2I_n - I_{n-2}) \cdot \sigma_z$$

On voit ainsi apparaître à partir du 2e ordre d'interaction des termes en σ_z qui donnent lieu dans le développement de la matrice s en opérateurs tensoriels à un terme non nul en $T_0^{(1)}$ et cela à partir d'une interaction tensorielle d'ordre 2.

Les commutateurs d'ordre supérieur ne sont jamais nuls et le calcul par cette méthode n'est utile que si $q \ll 1$ pour pouvoir tronquer la série. On peut remarquer que l'invariance par renversement du temps entraîne dans ce cas particulier qu'il n'y a aucun terme en σ_y .

- Solution scalaire

Pour des problèmes analogues, certains auteurs, ANDERSON ⁽⁵¹⁾, TSAO et CURNUTTE ⁽⁵²⁾, CALLAWAY et BARTLING ⁽⁵⁰⁾, BYRON et FOLEY ⁽¹⁵⁾, négligent les commutateurs et obtiennent ainsi une solution "scalaire". Elle a aussi été utilisée par OMONT ⁽¹⁶⁾. Dans cette hypothèse, on ne garde que le premier terme du développement de Magnus :

$$(II.77) \quad s_B = e^{M_1} = e^{i \frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \sigma_x} = \cos \left[\frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \right] II + i \sin \left[\frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \right] \sigma_x$$

En combinant ceci avec (II.73) :

$$\begin{cases} \alpha_1 = \cos \frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \\ \alpha_2 = 0 \\ \delta_1 = \cos \frac{q}{2} I_{n-2} \end{cases}$$

d'où (II.69) :

$$(II.78) \quad P_1 = \frac{5}{3} P_2 = \frac{2}{3} \left\{ \sin^2 \left(\frac{q}{2} I_n \right) + \sin^2 \left[\frac{q}{2} (I_n - I_{n-2}) \right] + \sin^2 \left[\frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \right] \right\}$$

- Pour $n = 6$, ce résultat a été donné par OMONT ⁽¹⁶⁾.

Si q devient très grand, pour les faibles paramètres d'impact, les fonctions périodiques oscillent rapidement en fonction de b et, en moyenne, nous obtenons :

$$(II.79) \quad q \gg 1 \quad P_1 \approx 1 \quad P_2 \approx \frac{3}{5}$$

Les sections efficaces sont calculables à l'aide d'intégrales définies connues (appendice E) pour $n > 3$:

$$(II.80) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 = \frac{\pi^2}{-6 \sin(\frac{\pi}{n-1}) \Gamma(\frac{2}{n-1})} \left[I_n^{\frac{2}{n-1}} + (I_{n-2} - I_n) \frac{2}{n-1} + (2I_n - I_{n-2}) \frac{2}{n-1} \right] \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{2}{n-1}} \\ \sigma_2 = \frac{3}{5} \sigma_1 \quad a = \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{c}{\hbar} \end{array} \right.$$

Pour $n = 6$

$$(II.81) \quad \sigma_1 = 3,07 \left(\frac{a}{v}\right)^{2/5} = \frac{5}{3} \sigma_2 \quad \text{ou encore } \sigma_1 = 3,32 \left(\frac{c}{\hbar v}\right)^{2/5}$$

Pour $n = 12$

$$\sigma_1 = 2,84 \left(\frac{a}{v}\right)^{2/11} = \frac{5}{3} \sigma_2 \quad \text{ou encore } \sigma_1 = 2,95 \left(\frac{c}{\hbar v}\right)^{2/11}$$

Les commutateurs étant négligés, le rapport γ_1/γ_2 est égal à 5/3, la matrice s ne comportant pas de termes tensoriels d'ordre 1 (éq. (I.71)).

- Solution adiabatique. $q \gg 1$

Dans ce cas, le potentiel d'interaction est supposé fort et on peut appliquer l'approximation adiabatique qui consiste à prendre comme axe de quantification l'axe internucléaire. Pour cela, on fait une rotation d'angle θ et on va décrire le système dans le référentiel tournant en amenant \vec{Ox} sur \vec{R} autour de Oz .

$$\text{Posons :} \quad \vec{C}(\phi) = e^{i\theta J_z} \vec{B}(\phi)$$

Le système (II.72) couplé devient :

$$(II.82) \quad \frac{dC_{\pm}(\phi)}{d\phi} = i \left(\sigma_z - \frac{q}{2} \cos^{n-2} \phi \cdot \sigma_x \right) C_{\pm}(\phi) \quad \phi = \theta - \frac{\pi}{2}$$

(les facteurs $e^{\mp 2i\phi}$ ont été éliminés par cette transformation).

L'approximation adiabatique consiste à négliger le 1er terme devant l'évolution due au deuxième. La solution est alors :

$$(II.83) \quad \begin{aligned} C_{\pm}(\frac{\pi}{2}) &= \exp \left[-i \frac{q}{2} I_{n-2} \cdot \sigma_x \right] C_{\pm}(-\frac{\pi}{2}) \\ &= \left[\cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \mathbb{I} - i \sin \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \sigma_x \right] C_{\pm}(-\frac{\pi}{2}). \end{aligned}$$

en notant que $B_{\pm}(\pm \frac{\pi}{2}) = -C_{\pm}(\pm \frac{\pi}{2})$

$$B_{\pm}(-\frac{\pi}{2}) = C_{\pm}(-\frac{\pi}{2})$$

$$(II.84) \quad \left\{ \begin{array}{lll} \alpha_1 = -\cos(\frac{q}{2} I_{n-2}) & \beta_1 = 0 & \delta_1 = \cos(\frac{q}{2} I_{n-2}) \\ \alpha_2 = 0 & \beta_2 = \sin(\frac{q}{2} I_{n-2}) & \end{array} \right.$$

On en déduit, en utilisant les équations (II.69) :

$$(II.85) \quad P_1 = \frac{4}{3} \quad \text{quel que soit } q \quad P_2 = \frac{4}{5}$$

Physiquement, le résultat (II.85) signifie que les deux composantes de l'orientation perpendiculaire à \vec{Ox} (direction incidente) sont détruites, car elles précèdent rapidement autour de l'axe internucléaire; quant à la composante suivant Ox , elle suit "adiabatement" la rotation du système en collision et se retrouve à la fin de la collision retournée de 180° , donc de signe opposé et sa contribution à la désorientation est plus forte que pour les deux autres composantes qui, elles, ont seulement disparu en moyenne.

En ce qui concerne l'alignement, une explication physique semblable peut être donnée. L'axe de quantification étant pris suivant l'axe internucléaire, la composante $q = 0$, après rotation de 180° , n'a pas été modifiée; les deux composantes $q = \pm 1$ précèdent lors de l'interaction autour de l'axe internucléaire et s'annulent en moyenne; le cas des deux composantes $q = \pm 2$, reliées aux éléments de la matrice densité $\Delta m_J = \pm 2$, c'est-à-dire aux cohérences entre les niveaux $m_J = +1$ et $m_J = -1$, est légèrement plus compliqué; en effet, l'interaction de type électrostatique ne lève pas la dégénérescence entre ces deux niveaux de même $|m_J|$, donc les cohérences entre ces 2 niveaux ne précèdent pas. Cependant, si on prend les composantes réelles lors de la rotation de l'axe internucléaire, une des composantes ne change pas et l'autre change de signe; en moyenne, il y a une perte équivalente à deux composantes. Bien entendu cela n'est valable que pour un moment cinétique $J = 1$ (pour des $J > 1$, les composantes $|q| = 2$ sont reliées aux cohérences entre niveaux de $|m_J|$ différents).

Les conditions de validité de cette approximation ne sont évidemment pas bien remplies car, pour une collision donnée, même si le paramètre d'impact est faible, lorsque $t \rightarrow \pm \infty$, le potentiel tend vers 0 et le couplage entre les deux atomes n'est alors pas assez fort.

Un calcul approché du type perturbation pour les grandes valeurs de q (appendice F) conduit à :

$$(II.86) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = -\cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \left(1 - 2\lambda^2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \right) \\ \alpha_2 = -\cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \cdot 2\lambda \\ \beta_1 = 0 \\ \beta_2 = \sin \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \left(1 - 2\lambda^2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \right) \end{array} \right.$$

$$\text{avec } \lambda = \left[\frac{(n-1) \pi}{2q} \right] \frac{1}{n-1} = \left[\frac{(n-1) \pi v}{2a} \right] \frac{1}{n-1} \cdot b$$

d'où :

$$(II.87) \quad \begin{array}{l} P_1 \cong \frac{4}{3} \left[1 + \lambda^2 \left(\cos^4 \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) - 2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \right) \right] \\ P_2 \cong \frac{4}{5} \left[1 + \lambda^2 \left(\cos^4 \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) + 2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2} \right) \right) \right] \end{array}$$

- Solution numérique

Pour $n = 6$, nous avons résolu le système d'équations (II.72) pour 32 valeurs de q comprises entre 0 et 24 par une méthode numérique sur ordinateur IBM 1620. On obtient ainsi les quatre paramètres réels, α_1 , α_2 , β_1 et β_2 . On vérifie numériquement que β_1 est toujours nul à la fin de la collision.

Sur la figure 2, nous avons représenté P_1 et P_2 en fonction de $q^{-2/5}$, qui est un paramètre sans dimensions et proportionnel à b^2 . Les sections efficaces σ_1 et σ_2 ainsi que les constantes de relaxation γ_1 et γ_2 sont proportionnelles aux surfaces comprises entre ces courbes et l'axe horizontal.

Celles-ci ont été évaluées graphiquement

$$\sigma_1 = \pi \int P_1(b) d(b^2) = \pi \int P_1(q) d(q^{-2/5}) \left(\frac{a}{v} \right)^{2/5}$$

Remarque

De façon plus générale, pour un potentiel en R^{-n} , nous obtiendrons : $\sigma_1 = \left(\frac{a}{v} \right)^{n-1} F(n)$, et toute la dépendance en fonction de la vitesse est contenue dans le facteur $\left(\frac{a}{v} \right)^{2/n-1}$.

- Pour les grandes valeurs de q , nous avons fait usage des relations asymptotiques précédentes (II.87). En prenant la moyenne sur quelques périodes en q , elles deviennent (avec

$$\lambda^2 = \left(\frac{5\pi}{2} \right)^{2/5} q^{-2/5} :$$

$$P_1 \cong \frac{4}{3} \left(1 - \frac{5}{8} \lambda^2 \right) \quad \text{et} \quad P_2 \cong \frac{4}{5} \left(1 + \frac{11}{8} \lambda^2 \right)$$

Nous constatons en particulier que l'approximation adiabatique n'est valable que pour les paramètres d'impact extrêmement faibles. Elle est très vite fautive.

Tous calculs effectués, pour $n = 6$, nous obtenons :

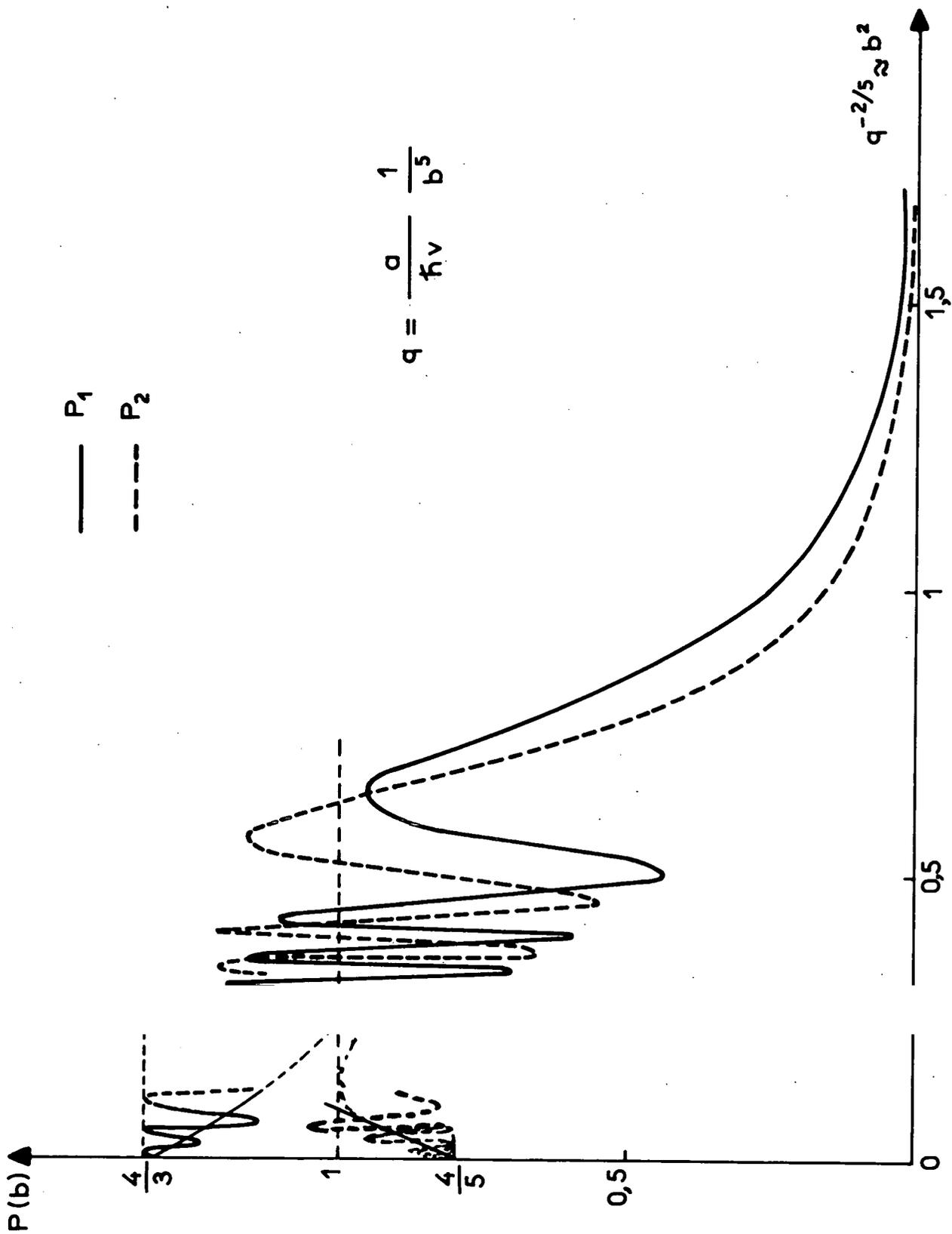


Fig. 2

$$(II.88) \quad \begin{aligned} \sigma_1 &= 2,86 \left(\frac{a}{v}\right)^{2/5} = 2,99 \left(\frac{c}{hv}\right)^{2/5} \\ \sigma_2 &= 2,55 \left(\frac{a}{v}\right)^{2/5} = 2,66 \left(\frac{c}{hv}\right)^{2/5} \end{aligned} \quad \sigma_1/\sigma_2 = 1,12$$

Le rapport σ_1/σ_2 est alors égal à 1,12, indépendant de la vitesse et de la force du potentiel.

- Moyenne sur les vitesses

Pour obtenir $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$, donc les temps de relaxation, il faut ensuite prendre la moyenne de σ_1 et σ_2 sur les vitesses. La distribution de celles-ci est difficile à connaître dans le cas général d'un atome excité. Aussi nous supposerons qu'elle est maxwellienne.

$$(II.89) \quad \rho(v) dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

$$\gamma^{(k)} = \int_0^\infty N v \sigma_k(v) \rho(v) dv$$

Pour n quelconque $\sigma_1 = F_1(n) \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{2}{n-1}}$ et :

$$(II.90) \quad \begin{aligned} \gamma^{(1)} &= N F_1(n) a^{\frac{2}{n-1}} \left\langle v^{\frac{n-3}{n-1}} \right\rangle \\ \gamma^{(1)} &= N F_1(n) a^{\frac{2}{n-1}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{2n-3}{n-1}\right) \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n-3}{2(n-1)}} \end{aligned}$$

De même pour $\gamma^{(2)}$ avec un facteur $F_2(n)$.

Nous voyons que la dépendance en fonction de la température pour une distribution maxwellienne est en $T^{\frac{n-3}{2(n-1)}}$. En particulier, pour $n = 6$, elle est en $T^{3/10}$. Ceci nous sera très utile pour tester, à partir des mesures expérimentales de la section efficace en fonction de la température, le modèle de potentiel choisi.

2) Approximation d'Anderson

Il est certain que le traitement précédent n'est plus valable physiquement pour les faibles paramètres. En effet, l'hypothèse de trajectoire rectiligne n'est plus justifiée, il faut tenir compte des déviations de la trajectoire. De plus, le potentiel d'interaction ne devient pas infini pour les faibles paramètres d'impact.

On peut effectuer l'approximation qui consiste, pour les grands paramètres d'impact, à utiliser les formules asymptotiques, pour les faibles paramètres d'impact, à admettre que les collisions sont totalement efficaces : l'orientation et l'alignement sont complètement détruits.

Pour les grands paramètres d'impact, donc pour la partie asymptotique, nous prendrons comme plus haut un potentiel de la forme :

$$V^{(2)}(R) = \frac{c}{R^n} \quad T_{R0}^{(2)}$$

et une trajectoire rectiligne.

Nous pouvons, bien sûr, utiliser la formule (II.75) obtenue pour $J = 1$. Mais nous pouvons sans difficulté la généraliser pour J quelconque. En effet, avec les mêmes rotations d'angle et de paramètres :

$$(II.91) \quad T_{R_0}^{(2)} = -\frac{1}{2} T_0^{(2)} - \sqrt{\frac{3}{8}} (T_{+2}^{(2)} \cdot e^{2i\phi} + T_{-2}^{(2)} \cdot e^{-2i\phi}) \quad \text{quel que soit } J.$$

L'expression asymptotique est donnée par le 1er terme du développement (II.44)

$$(II.92) \quad s = \left[1 - \frac{i}{\mathcal{H}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{c}{R^n} T_{R_0}^{(2)} dt + \dots \right]$$

$$s = 1 + \frac{i}{\mathcal{H}} \frac{c}{v b^{n-1}} \left[\frac{1}{2} I_{n-2} \cdot T_0^{(2)} + \sqrt{\frac{3}{8}} (2I_n - I_{n-2}) (T_{+2}^{(2)} + T_{-2}^{(2)}) \right]$$

$$\sum_q |s_q^{(1)}|^2 = 0 \quad \sum_q |s_q^{(2)}|^2 = \left[\frac{c I_{n-2}}{\mathcal{H} v b^{n-1}} \right]^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right)$$

On en déduit :

$$(II.93) \quad \begin{cases} P_1^{as} = g_{1,2}^J \left(\frac{c I_{n-2}}{\mathcal{H} v b^{n-1}} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) \\ P_2^{as} = g_{2,2}^J \left(\frac{c I_{n-2}}{\mathcal{H} v b^{n-1}} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) \end{cases}$$

Rappelons que pour $J = 1$, $g_{1,2}^{(1)} = \frac{1}{2}$ et $g_{2,2}^{(1)} = \frac{3}{10}$.

On choisit le paramètre de coupure b_k par la condition :

$$(II.94) \quad P_k^{as}(b_k) = 1.$$

Pour $b < b_k$, on prendra $P_k = 1$.

La courbe représentative de cette approximation est donnée, pour $J = 1$, sur la figure 3.

$$(II.95) \quad b_k = \left[\left(\frac{c I_{n-2}}{\mathcal{H} v} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) g_{k,2}^J \right]^{\frac{1}{2(n-1)}}$$

et

$$(II.96) \quad \sigma_k = \pi \frac{n-1}{n-2} \left[\left(\frac{c I_{n-2}}{\mathcal{H} v} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) g_{k,2}^J \right]^{\frac{1}{n-1}}$$

Après moyenne prise sur les vitesses :

$$(II.97) \quad \gamma^{(k)} = \pi \frac{n-1}{n-2} \left[\left(\frac{c I_{n-2}}{\mathcal{H}} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) g_{k,2}^J \right]^{\frac{1}{n-1}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma \left(\frac{2n-3}{n-1} \right) \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n-3}{2(n-1)}}$$

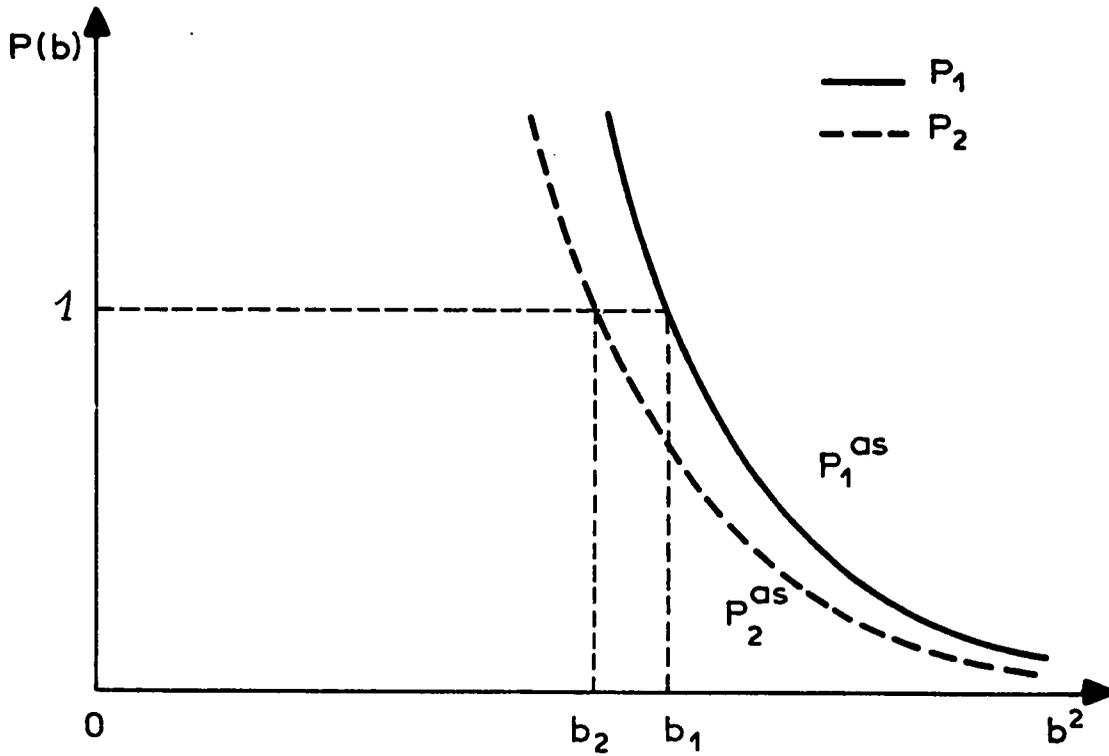


Fig. 3

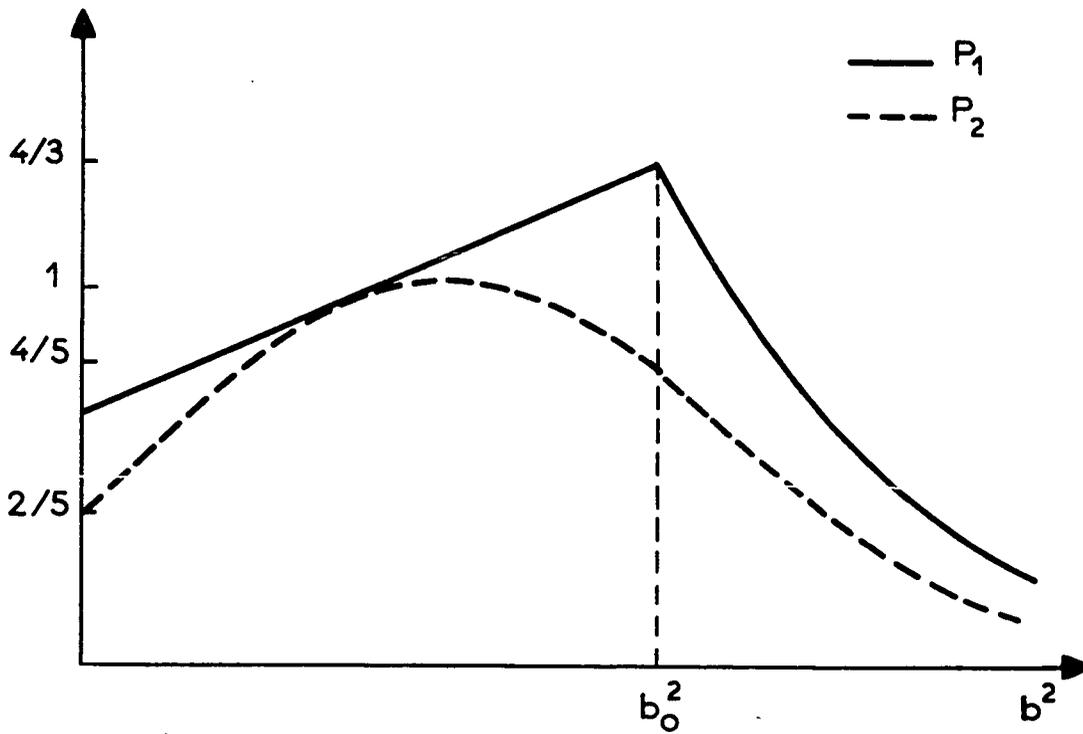


Fig. 4

De plus :

$$(II.98) \quad \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \left(\begin{array}{c} J \\ g_{1,2} \\ J \\ g_{2,2} \end{array} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

Ce rapport vaut pour

$$(II.99) \quad \begin{array}{c} J = 1 \\ J = 2 \end{array} \begin{array}{cc} n = 6 & n = 12 \\ \hline 1,115 & 1,048 \\ 0,837 & 0,934 \end{array}$$

La dépendance en fonction de la température est bien en $T^{\frac{n-3}{2(n-1)}}$ pour $\gamma^{(k)}$ et en $T^{-\frac{1}{n-1}}$ pour la section efficace.

En effectuant les calculs pour $J = 1$, nous obtenons :

$$(II.100) \quad \begin{array}{cc} n = 6 & n = 12 \\ \sigma_1 = 3,27 \left(\frac{c}{h\nu}\right)^{2/5} & \sigma_1 = 3,02 \left(\frac{c}{h\nu}\right)^{2/11} \\ \sigma_2 = 2,94 \left(\frac{c}{h\nu}\right)^{2/5} & \sigma_2 = 2,88 \left(\frac{c}{h\nu}\right)^{2/11} \end{array}$$

Ce modèle simple est plus réaliste que celui de trajectoire rectiligne. On peut cependant remarquer que cette approximation doit donner une limite supérieure, du moins pour l'alignement qui se détruit moins facilement. Pour l'orientation, elle doit être assez proche de la réalité.

3) Sphère dure et approximation adiabatique

Dans l'approximation d'Anderson, aucune hypothèse précise sur la trajectoire n'a été faite pour les paramètres d'impact inférieurs au paramètre de coupure. On peut tenir compte d'une déviation angulaire en même temps que l'on effectuera pour les faibles paramètres d'impact l'approximation adiabatique. Ceci permettra en particulier de corriger le retournement de 180° qui ne doit pas avoir lieu pour les faibles paramètres d'impact. Nous ferons ce calcul pour un niveau de moment cinétique égal à 1. En reprenant les notations utilisées déjà en (II-C-4) pour la trajectoire rectiligne, la première équation (II.52) a comme solution :

$$(II.101) \quad B_0(+\infty) = e^{-i\omega_f} B_0(-\infty)$$

avec
$$\omega_f = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3}{h \cdot 2 \sqrt{6}} v^{(2)}(t) dt$$

On effectue la transformation :

$$\vec{C}(t) = e^{i\theta J_z} \cdot \vec{B}(t)$$

Le système couplé (II.72) devient comme en (II-D-1) (éq. (II.82)) :

$$\frac{dC_{\pm}(t)}{dt} = i \left[\frac{d\theta}{dt} \sigma_z - \frac{1}{\hbar} \frac{3}{2\sqrt{6}} v^{(2)}(t) \cdot \sigma_x \right] C_{\pm}(t)$$

L'approximation consiste à négliger le 1er terme du second membre (en $d\theta/dt$) et à ne garder que le second, d'où la solution :

$$C_{\pm}(+\infty) = e^{-i\omega_f \sigma_x} C_{\pm}(-\infty)$$

et par la transformation inverse :

$$(II.102) \quad B_{\pm}(+\infty) = e^{-i\theta_f \sigma_z} \cdot e^{-i\omega_f \sigma_x} \cdot B_{\pm}(-\infty)$$

En développant les exponentielles, on obtient facilement :

$$(II.103) \quad \begin{aligned} \alpha_1 + i\alpha_2 &= \cos \theta_f \cdot \cos \omega_f - i \sin \theta_f \cdot \cos \omega_f \\ \beta_1 + i\beta_2 &= \sin \theta_f \cdot \sin \omega_f - i \cos \theta_f \cdot \sin \omega_f \\ \delta_1 + i\delta_2 &= \cos \omega_f - i \sin \omega_f \end{aligned}$$

On utilise les expressions (II.69) :

$$(II.104) \quad \begin{cases} P_1 = \frac{2}{3} \left[2 - \cos^2 \omega_f (1 + \cos \theta_f) \right] \\ P_2 = \frac{2}{5} \left[2 - \cos^2 \omega_f (\cos \theta_f + 2 \cos^2 \theta_f - 1) \right] \end{cases}$$

Si le potentiel anisotrope est important, ω_f varie rapidement avec le paramètre d'impact et on peut remplacer dans les équations (II.104) $\cos^2 \omega_f$ par sa valeur moyenne : $\frac{1}{2}$:

$$(II.105) \quad \begin{cases} \overline{P_1} = 1 - \frac{1}{3} \cos \theta_f \\ \overline{P_2} = 1 - \frac{1}{5} \cos \theta_f - \frac{2}{5} \cos^2 \theta_f \end{cases}$$

Ce résultat est analogue à celui obtenu par REBANE (⁵³), sous une forme et à partir d'un calcul légèrement différent.

Pour évaluer une section efficace, il faut connaître la relation entre le paramètre d'impact et l'angle de déviation. La relation la plus simple est celle d'une collision élastique sur une sphère dure de rayon b_0 :

$$\cos \theta_f = 1 - 2 \frac{b^2}{b_0^2} \quad \text{pour } b < b_0$$

$$(II.106) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{P_1} = \frac{2}{3} + \frac{2}{3} \frac{b^2}{b_0^2} \\ \overline{P_2} = \frac{2}{5} + 2 \frac{b^2}{b_0^2} - \frac{8}{5} \frac{b^4}{b_0^4} \end{array} \right.$$

Ces fonctions en fonction de b sont représentées sur la figure (4). Rappelons qu'elles représentent des moyennes sur un grand nombre de périodes de ω_f donc une moyenne sur un certain intervalle en b .

Pour $b = b_0$, les formules (II.106) donnent $P_1 = 4/3$ et $P_2 = 4/5$. Nous choisirons le paramètre de coupure b_0 en prenant la forme asymptotique (II.93) d'un potentiel en R^{-n} pour les valeurs de b supérieures à b_0 et en raccordant les deux systèmes de courbes. Ceci se produit pour le paramètre b_0 tel que $P_1^{as}(b_0) = 4/3$ (ou $P_2^{as}(b_0) = 4/5$).

Le calcul de la section efficace totale est alors simple :

$$2\pi \int_0^{b_0} \overline{P_1} b db = \pi b_0^2, \quad 2\pi \int_0^{b_0} \overline{P_2} b db = \pi \frac{13}{15} b_0^2$$

d'où, en utilisant (II.93) :

$$(II.107) \quad \begin{aligned} \sigma_1 &= \pi \frac{3n-2}{3(n-2)} \left[\frac{3}{8} \left(\frac{c}{\hbar v} I_{n-2} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) \right] \frac{1}{n-1} \\ \sigma_2 &= \pi \frac{13n-14}{15(n-2)} \left[\frac{3}{8} \left(\frac{c}{\hbar v} I_{n-2} \right)^2 \left(1 - \frac{3}{n} + \frac{3}{n^2} \right) \right] \frac{1}{n-1} \end{aligned}$$

D'où $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ en prenant comme plus haut les moyennes par rapport à v ; on obtient de même une dépendance de σ en $T^{-1/(n-1)}$. On en déduit de plus :

$$(II.108) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{5(3n-2)}{13n-14}$$

qui, pour les valeurs de n suivantes, vaut :

	$n = 6$	$n = 12$	$n = 18$
(II.109)	$\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = 1,25$	$1,195$	$1,18$

En explicitant les équations (II.107) pour $n = 6$ et $n = 12$, nous obtenons :

$$(II.110) \quad \left\{ \begin{array}{ll} n = 6 & n = 12 \\ \sigma_1 = 3,30 \left(\frac{c}{\hbar v} \right)^{2/5} & \sigma_1 = 3,03 \left(\frac{c}{\hbar v} \right)^{2/11} \\ \sigma_2 = 2,64 \left(\frac{c}{\hbar v} \right)^{2/5} & \sigma_2 = 2,53 \left(\frac{c}{\hbar v} \right)^{2/11} \end{array} \right.$$

Si nous comparons ces expressions à celles (II.100) obtenues par l'approximation d'Anderson, nous constatons que pour l'orientation le résultat global (σ_1) est le même. Seuls diffèrent, dans les deux approximations, les rapports $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$, la différence étant due à la section efficace de désalignement qui n'a pas la même valeur; elle est plus petite dans le deuxième modèle.

E - POTENTIEL DU TYPE LENNARD-JONES

1) Introduction. Anisotropie

Il est certain qu'un potentiel purement attractif en R^{-n} ou répulsif en R^{-12} représente mal la réalité physique. A grande distance, le potentiel est souvent attractif et à courte distance répulsif. Plusieurs formes analytiques de potentiel ont été utilisées pour divers problèmes liés aux collisions : citons les potentiels de LENNARD-JONES (n, 6), de BUCKINGHAM (α , 6), de KIHARA (12, 6), etc... On trouvera un résumé de leurs principales caractéristiques par HIRSFELDER (⁵⁴) ou PAULY et TOENNIES (⁵⁵) par exemple.

Nous allons, dans ce paragraphe, étudier ce que donne un potentiel de LENNARD-JONES (12, 6). De plus, nous supposerons qu'une anisotropie existe pour la partie attractive et une autre pour la partie répulsive. Nous prenons donc un potentiel de la forme :

$$(II.111) \quad \begin{cases} V(\vec{r}, \vec{J}) = V_0(r) + V^{(2)}(r) \cdot T_{R_0}^{(2)} \\ V_0(r) = \epsilon \left[\frac{r_m^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{r_m^6}{r^6} \right] \\ V^{(2)}(r) = \epsilon \left[a(12) \frac{r_m^{12}}{r^{12}} - 2 \cdot a(6) \frac{r_m^6}{r^6} \right] \end{cases}$$

En regroupant les termes le potentiel attractif est de la forme :

$$-\epsilon \frac{2r_m^6}{r^6} (1 + a(6) \cdot T_{R_0}^{(2)})$$

et le potentiel répulsif :

$$\epsilon \frac{r_m^{12}}{r^{12}} (1 + a(12) \cdot T_{R_0}^{(2)})$$

ϵ et r_m sont respectivement l'énergie et la position du minimum de potentiel; nous les prenons car ils ont une signification claire.

Avant d'étudier l'effet de cette anisotropie sur la relaxation, nous allons d'abord rappeler quelques résultats relatifs à la section efficace totale de diffusion élastique due à la partie à symétrie sphérique du potentiel.

2) Section efficace totale de diffusion élastique

Cette grandeur σ_0 a été très soigneusement étudiée en particulier par PAULY et TOENNIES ⁽⁵⁵⁾ et dans de nombreux articles par BERNSTEIN ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾. En particulier, sa dépendance avec la vitesse v (ou l'énergie E) des particules en collision a fait l'objet d'une étude extrêmement détaillée. Schématiquement, deux zones de vitesses sont à considérer, la vitesse de transition v_t qui les sépare étant donnée par :

$$(II.112) \quad v_t = \frac{2 \varepsilon r_m}{\hbar}$$

En effet, la grandeur $\frac{2r_m}{v}$ est le temps τ mis par la particule relative pour traverser la longueur $2r_m$; pendant ce laps de temps, où il y a interaction, le "flou" en énergie de la particule est égal à \hbar/τ . Si cette incertitude est bien supérieure au creux d'énergie caractérisé par ε ($\frac{\hbar}{\tau} \gg \varepsilon$ ou $v_t \ll v$), l'influence du potentiel répulsif sera prépondérante, la particule ne "s'apercevant" pas du creux de potentiel; inversement, si cette incertitude est bien inférieure au creux ($\frac{\hbar}{\tau} \ll \varepsilon$ ou $v \ll v_t$), ce creux aura un rôle très important et la partie attractive donnera des déviations notables; elle aura un rôle essentiel dans la section efficace totale de diffusion élastique.

Dans ces deux cas extrêmes, le potentiel est de la forme : $\frac{c^{(n)}}{R^n}$ et pour un tel potentiel, on peut utiliser la formule approchée donnée par LANDAU et LIFSHITZ ⁽⁵⁶⁾ (équivalente à celle de SCHIFF :

$$(II.113) \quad \sigma_0^{(n)} = p_{LL}^{(n)} \cdot \left(\frac{c^{(n)}}{\hbar v} \right)^{\frac{2}{n-1}}$$

avec

$$p_{LL}^{(n)} = \pi^2 \left[2 f(n) \right]^{\frac{2}{n-1}} / \sin \left(\frac{\pi}{n-1} \right) \Gamma \left(\frac{2}{n-1} \right)$$

et

$$f(n) = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \Gamma \left(\frac{n-1}{2} \right) / \Gamma \left(\frac{n}{2} \right)$$

On peut noter que, avec notre définition (II.74) :

$$I_{n-2} = 2 f(n)$$

ce qui permet d'écrire (II.113) sous la forme :

$$(II.114) \quad \sigma_0^{(n)} = \frac{\pi^2}{\sin \left(\frac{\pi}{n-1} \right) \Gamma \left(\frac{2}{n-1} \right)} \left(I_{n-2} \right)^{\frac{2}{n-1}} \left(\frac{c^{(n)}}{\hbar v} \right)^{\frac{2}{n-1}}$$

expression que l'on peut rapprocher de l'équation (II.80).

Pour $n = 6$	$p_{LL}(6) = 8,083$	$c^{(6)} = 2\varepsilon r_m$
$n = 12$	$p_{LL}(12) = 6,584$	$c^{(12)} = \varepsilon r_m$

On en déduit pour $v \ll v_t$ l'expression approchée :

$$(II.115) \quad \sigma_0 \approx \sigma_0^{(6)} = 2,57 \left(\frac{v_t}{v}\right)^{2/5} (\pi r_m^2)$$

et pour $v \gg v_t$, l'expression asymptotique vers laquelle tend la section efficace de diffusion :

$$(II.116) \quad \sigma_0 \approx \sigma_0^{(12)} = 1,84 \left(\frac{v_t}{v}\right)^{2/11} (\pi r_m^2)$$

La transition entre ces deux approximations se fait autour de $v = v_t$ par une fonction monotone du côté des $v > v_t$ et qui se raccorde à $\sigma_0^{(12)}$; mais elle a des oscillations pour $v < v_t$. Ces oscillations sont dues à l'influence dans cette zone proche de la zone de transition de la partie répulsive du potentiel. BERNSTEIN ⁽⁵⁶⁾ a étudié ce phénomène en détail et a montré que le nombre de maximums est relié au nombre d'états vibrationnels quasi-liés des deux atomes en collision. Si on moyenne pour $v \ll v_t$ la courbe sur une gamme de vitesses suffisantes, on obtient $\sigma_0^{(6)}$. La courbe de la figure (5) ⁽⁵⁶⁾ représente un exemple de variation de $\log \sigma_0$ en fonction de $\log (v/v_t)$. Les pentes des droites asymptotiques sont respectivement de $-2/5$ et $-2/11$.

- Si on désigne par E l'énergie cinétique relative, E_t celle correspondant à v_t , on peut exprimer (II.116) en fonction de E en utilisant $\left(\frac{E_t}{E}\right) = \left(\frac{v_t}{v}\right)^2$.

Remarque : Rappelons qu'en Mécanique classique, pour tout potentiel qui s'annule seulement quand $r \rightarrow \infty$ une particule, pour tout paramètre d'impact fini, même grand, subit une déviation angulaire qui, quoique faible, n'est pas nulle. Aussi la section efficace totale de diffusion élastique est infinie quelle que soit la loi de décroissance du potentiel. En Mécanique quantique, nous pouvons parler de diffusion d'un certain angle seulement si cet angle est grand comparé à l'indétermination de la direction du mouvement de la particule ⁽⁵⁵⁾.

3) Section efficace de relaxation

Nous pouvons utiliser la même approche asymptotique que celle qui a été faite dans le paragraphe précédent. Le résultat dépendra de l'approximation choisie. Mais il faut remarquer que toutes les approximations utilisées plus haut donnent des résultats identiques en ce qui concerne la variation de la section efficace de relaxation avec la vitesse relative des particules. La valeur absolue diffère légèrement d'une approximation à l'autre. La grandeur qui diffère le plus est, comme nous l'avons déjà signalé, le rapport entre les sections efficaces de désorientation et de désalignement, alors que les valeurs des sections efficaces de désorientation diffèrent peu d'une approximation à l'autre.

Aussi, pour étudier la variation avec la vitesse (donc avec la température), nous prendrons l'approximation d'Anderson qui a l'attrait de la simplicité et étudierons la relaxation de l'orientation.

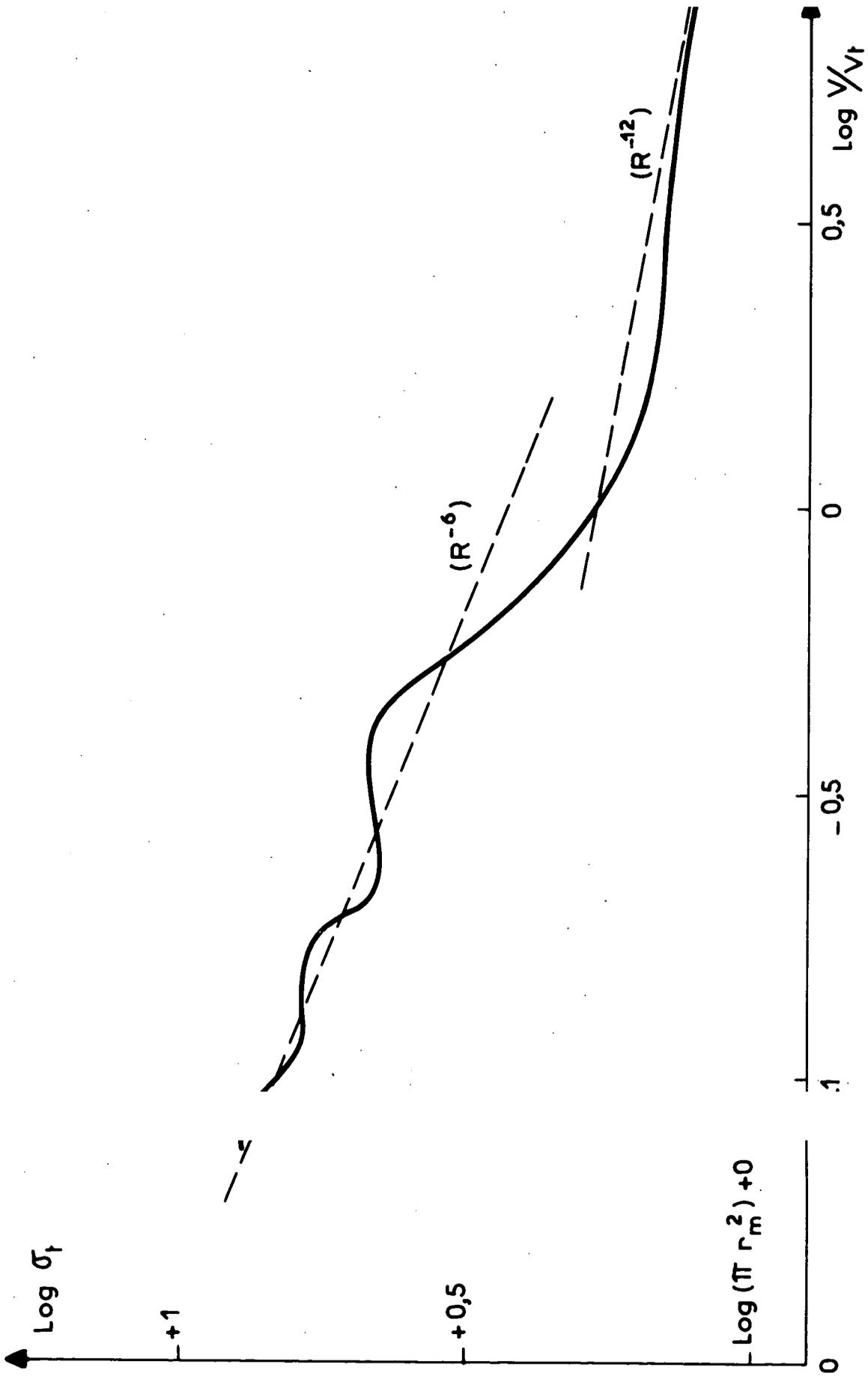


Fig. 5

Avec les notations ci-dessus, nous obtenons les formes asymptotiques suivantes en utilisant les formules (II.100)

$$(II.117) \quad \sigma_1^{(6)} = 1,045 \left(a(6) \frac{v_t}{v} \right)^{2/5} \cdot (\pi r_m^2)$$

$$(II.118) \quad \sigma_1^{(12)} = 0,85 \left(a(12) \frac{v_t}{v} \right)^{2/11} \cdot (\pi r_m^2)$$

A chacune de ces expressions correspond un paramètre d'impact de coupure, respectivement $b_1^{(6)}$ et $b_1^{(12)}$ donnés par les expressions :

$$(II.119) \quad b_1^{(6)} = 0,914 \left(a(6) \frac{v_t}{v} \right)^{1/5} \cdot r_m$$

$$(II.120) \quad b_1^{(12)} = 0,878 \left(a(12) \frac{v_t}{v} \right)^{1/11} \cdot r_m$$

La zone de transition entre les deux formes asymptotiques va dépendre des valeurs des coefficients d'anisotropie $a(6)$ et $a(12)$. Pour faciliter la discussion et étudier l'importance de ces facteurs, nous allons étudier d'abord le cas particulier : $a(6) = a(12) = a$. Ceci signifie que la partie anisotrope du potentiel est proportionnelle à la partie isotrope. En particulier, elle s'annule pour la même valeur de r .

On peut supposer que la zone de transition, par analogie avec les sections efficaces totales, se fera autour du point caractérisé par :

$$(II.121) \quad \frac{v}{v_t} = a ; \quad \log \left(\frac{v}{v_t} \right) = \log (a).$$

Plus précisément, on peut prendre comme point de transition la vitesse pour laquelle les deux paramètres $b_1^{(6)}$ et $b_1^{(12)}$ sont égaux, c'est-à-dire le point où l'influence relative des potentiels attractifs et répulsifs change. D'après les expressions (II.119) et (II.120), on obtient :

$$(II.122) \quad \frac{v}{v_t} = 1,43 a ; \quad \log \left(\frac{v}{v_t} \right) = \log (a) + 0,156$$

De plus, nous avons $r_m < b_1^{(6)}$ pour $v/v_t < 0,635 \times a$ et on peut estimer que $\sigma_1^{(6)}$ donnera dans cette zone de basse vitesse la section efficace correcte.

D'autre part, pour $v/v_t > 3,05 a$, $b_1^{(12)} < r_0$ avec $r_0 = r_m \times (2)^{-1/6}$ est la distance pour laquelle $v_0(r) = 0$. Dans ce cas, le potentiel répulsif joue un rôle essentiel dans la collision et on peut estimer que $\sigma_1^{(12)}$ sera alors une bonne approximation.

Sur la figure 6, nous avons porté la variation de $\log(\sigma_1)$ en fonction de $\log\left(\frac{v}{v_t}\right)$ évaluée avec les approximations précédentes et pour plusieurs valeurs a du paramètre d'anisotropie. De plus, sur la même figure, nous avons reproduit à l'échelle l'allure d'une courbe de variation de section efficace totale ⁽⁵⁶⁾, les droites asymptotiques sont les droites obtenues à partir des expressions (II.115) et (II.116). Nous avons tracé en pointillé les ondulations de cette section efficace pour $v/v_t < 1$. Elles dépendent beaucoup du système étudié. Mais si on effectue une moyenne sur des vitesses thermiques avec une distribution maxwellienne, elles disparaissent pratiquement.

Si on fait varier le paramètre d'anisotropie a , la courbe représentant $\log \sigma_1$ subit une simple translation, vers la gauche si a diminue, vers la droite si a augmente. Notons que les sections efficaces de relaxation sont systématiquement plus faibles que celles de diffusion élastique (calculées à partir du même potentiel isotrope). De plus, pour la relaxation, la zone de transition se produit pour des vitesses plus faibles que pour la diffusion élastique, et ceci d'autant plus que l'anisotropie est plus faible, la partie anisotrope du potentiel attractif n'étant pas suffisante pour produire une désorientation totale alors que la partie isotrope joue encore un rôle important dans la diffusion. On peut remarquer par exemple pour $a = 0, 1$, que pour $\frac{v}{v_t} \approx \frac{1}{3}$ (ou $\frac{E}{E_t} \approx \frac{1}{10}$) la section totale de diffusion élastique est encore dominée par la partie attractive du potentiel tandis que la relaxation est déjà dominée par l'anisotropie de la partie répulsive.

Si maintenant on suppose que les anisotropies sont différentes, $a(6) \neq a(12)$, des modifications doivent naturellement être apportées aux résultats précédents. Les cas extrêmes où l'un des coefficients est nul peuvent être considérés comme déjà traités.

De façon générale, en fixant par exemple $a(12)$, on peut dire que si $a(6) < a(12)$, le point de transition sera déporté vers les faibles vitesses, et si $a(6) > a(12)$, il sera déporté vers les vitesses plus élevées, par rapport au cas où $a(12) = a(6)$. On peut concrétiser ce point de transition comme plus haut par la condition $b_1(6) = b_1(12)$, soit :

$$(II.123) \quad \frac{v}{v_t} = 1,435 [a(6)]^{1/6} [a(12)]^{-5/6}$$

Sur la figure 7, nous avons ainsi tracé les deux cas suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(6) = 0,1 \\ a(12) = 0,3 \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} a(6) = 0,3 \\ a(12) = 0,1 \end{array} \right.$$

Nous constatons que le point de transition se trouve dans le premier cas dans la région $\frac{v}{v_t} \approx \frac{1}{17}$, soit $\frac{E}{E_r} \approx \frac{1}{300}$, dans le deuxième cas vers $\frac{E}{E_t} \approx 1$. L'influence du rapport de ces deux

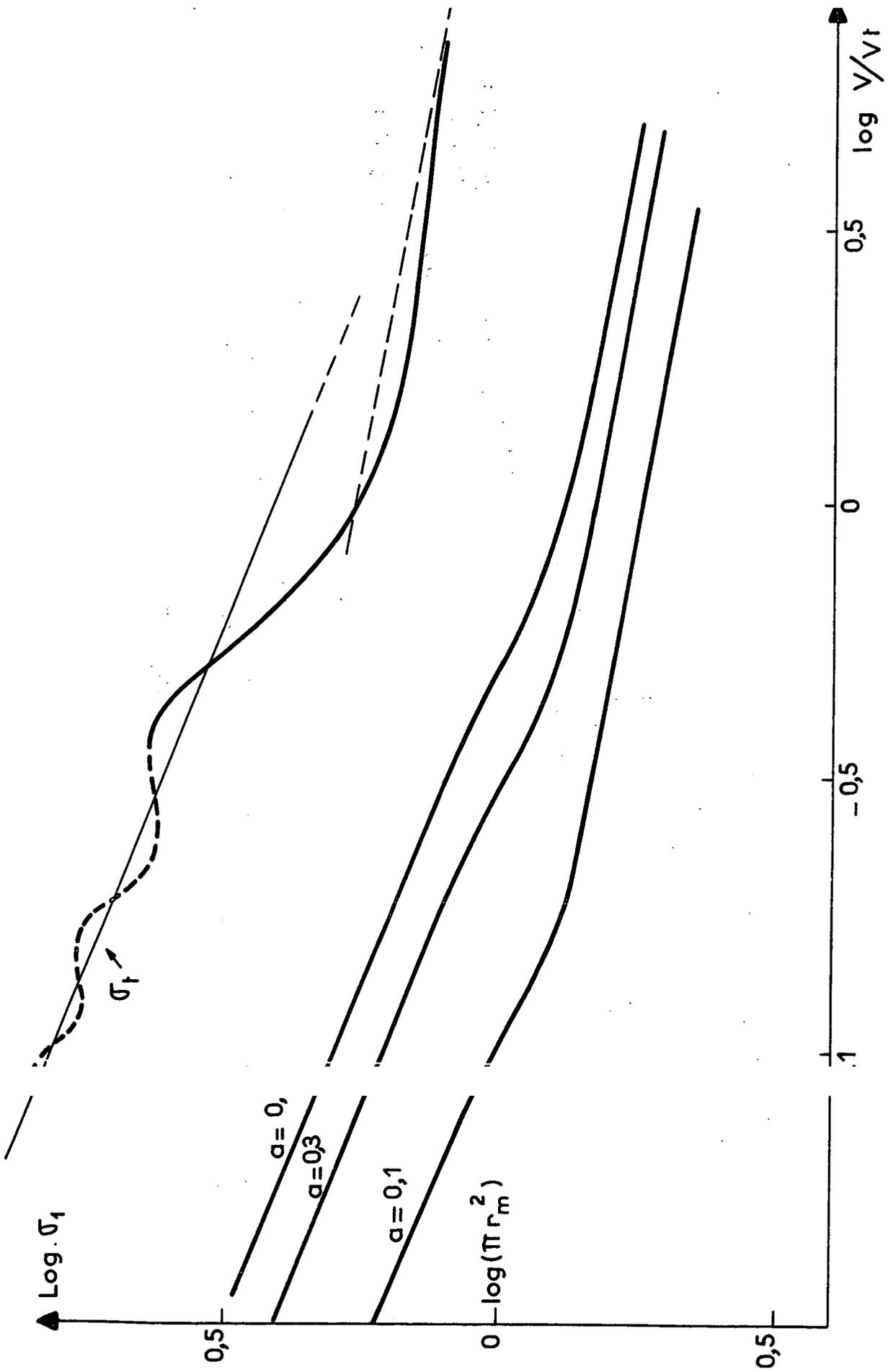


Fig. 6

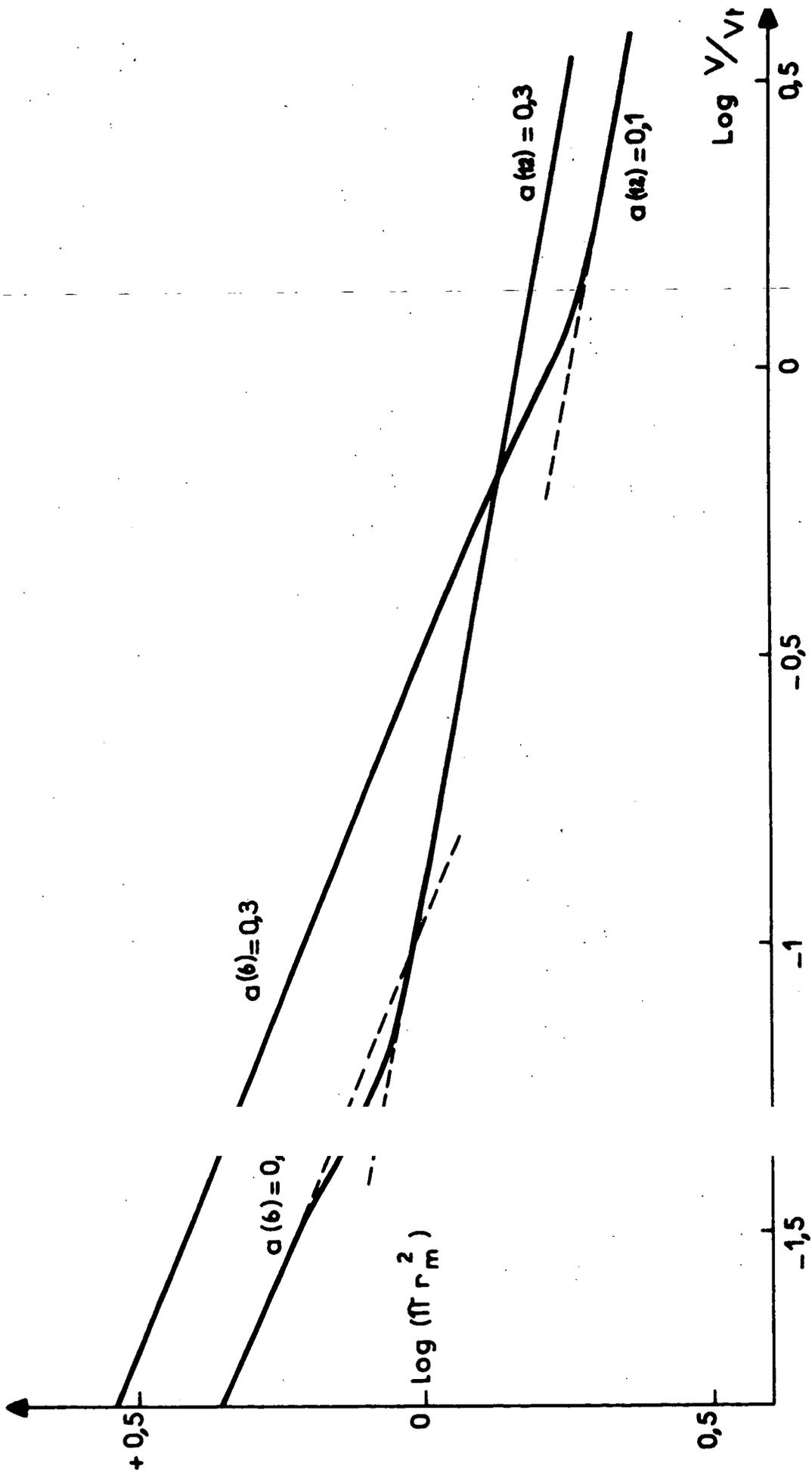


Fig. 7

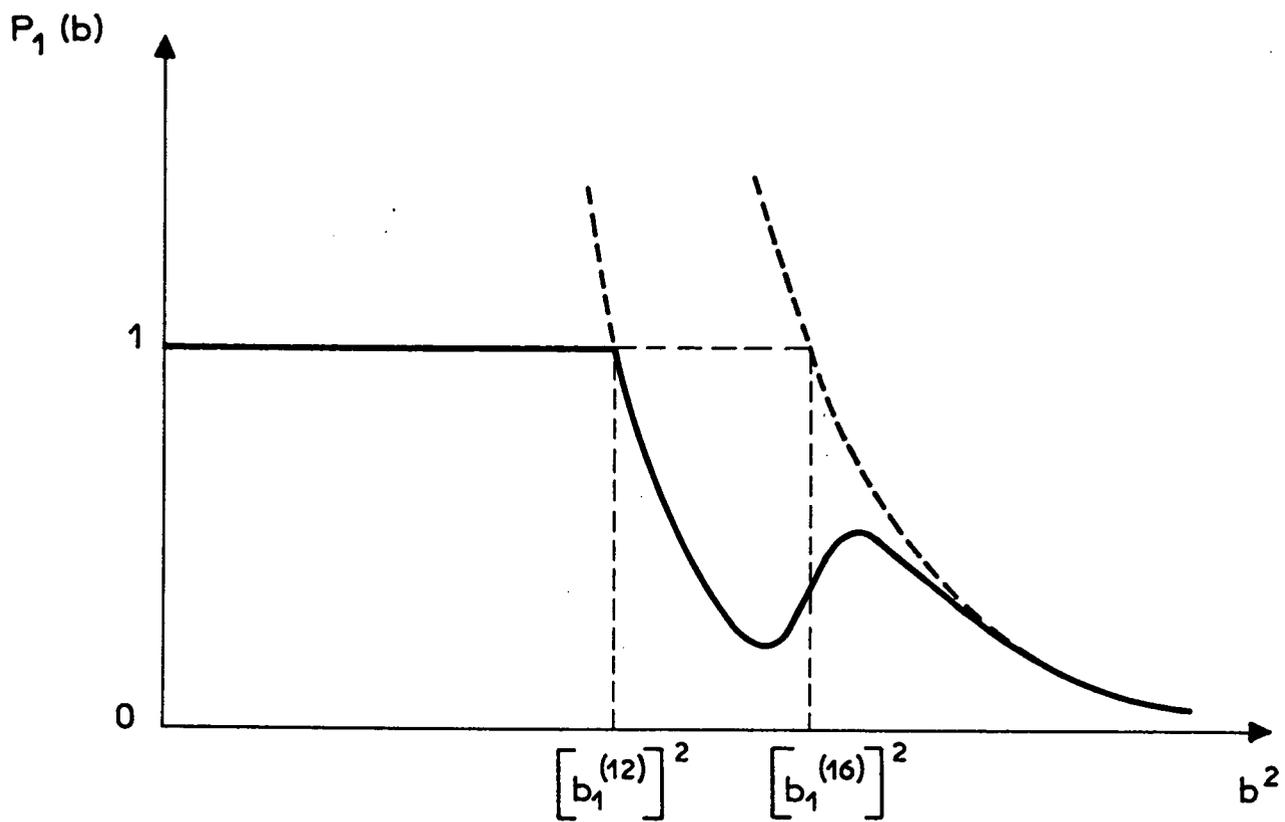


Fig. 8

anisotropies a donc un rôle considérable sur la position de cette zone de transition.

4) Remarques et discussions

L'étude que nous venons de faire ne tient pas compte du signe relatif des deux anisotropies. Les formes asymptotiques n'en dépendent pas. Le signe relatif aura une importance dans la zone où les deux termes du potentiel ont des effets du même ordre, c'est-à-dire dans la zone de transition. Selon le signe des anisotropies, les effets des deux termes peuvent soit se renforcer, soit se détruire. Avec les définitions précédentes, lorsqu'ils sont de même signe, la partie anisotrope s'annule pour une certaine valeur de r , comme le fait par ailleurs la partie isotrope. C'est la raison pour laquelle la section efficace totale de diffusion élastique devient, dans la zone de transition, inférieure à la valeur qu'elle aurait si la partie attractive était seule en cause (la courbe représentative a une pente plus forte en valeur absolue que $2/5$ et passe en-dessous de la droite asymptotique correspondant à σ_1 ⁽⁶⁾ (figure 6). Nous estimons qu'un phénomène analogue doit avoir lieu pour les sections efficaces de relaxation. Si les anisotropies sont de signes différents, le potentiel anisotrope est monotone croissant et alors il faudrait raccorder les droites asymptotiques des figures 6 et 7 par des courbes situées au-dessus de ces deux asymptotes.

Autre remarque : le choix de la condition b_1 ⁽⁶⁾ = b_1 ⁽¹²⁾ pour déterminer la zone de transition et que nous avons pris parce qu'il est simple, est cependant discutable. En effet, dans l'hypothèse où les anisotropies sont de même signe, on peut avoir la situation suivante :

Pour les grands paramètres d'impact, le potentiel attractif domine la relaxation; si on diminue le paramètre d'impact, le potentiel répulsif va jouer en sens inverse, la relaxation peut passer par un maximum puis par un minimum pour une certaine valeur du paramètre d'impact et ensuite croître avec l'influence du potentiel répulsif. Si ce maximum n'atteint pas l'unité, l'approximation d'Anderson, qui a tendance à surestimer la relaxation, sera encore plus mauvaise. La figure 8 montre une telle situation; en pointillé nous avons dessiné la courbe d'approximation d'Anderson correspondant au potentiel attractif; on est dans un domaine où b_1 ⁽⁶⁾ est nettement supérieur à b_1 ⁽¹²⁾, mais on ne peut dire que le potentiel attractif domine la relaxation.

D'autre part, pour les valeurs d'énergie cinétique E inférieure à $0,8 \epsilon$, il y a classiquement un paramètre d'impact pour lequel l'angle de déflexion devient infini (⁵⁴), les atomes tournent longtemps l'un autour de l'autre et même si l'anisotropie du potentiel attractif est faible, la désorientation dans cette zone de paramètre d'impact sera importante.

En conclusion, nous pensons que la condition b_1 ⁽⁶⁾ = b_1 ⁽¹²⁾ donne une limite supérieure en vitesse (ou énergie) à la position de la zone de transition et que celle-ci doit toujours être située

pour des vitesses plus faibles et peut-être même beaucoup plus faibles. Cette grande imprécision apparaît fortement si au lieu de prendre comme condition $b_1^{(6)} = b_1^{(12)}$, on prend $\sigma_1^{(6)} = \sigma_1^{(12)}$; la vitesse de transition ainsi définie doit alors être multipliée par 1,8 et l'énergie par 3,5; de même, si on prend comme condition $b_1^{(6)} = 1,1 \cdot b_1^{(12)}$ (au lieu de $b_1^{(6)} = b_1^{(12)}$), on obtient pour la zone de transition une vitesse divisée par un facteur 2,4 et une énergie par un facteur 6 !

L'étude de la section efficace de relaxation de l'alignement est naturellement identique à l'étude précédente, le rapport des deux sections efficaces étant seulement légèrement différent pour les deux parties asymptotiques.

Il faut aussi remarquer que la discussion qualitative ci-dessus peut être faite de façon analogue avec les autres formules approchées.

5) Calcul numérique

a) Pour pouvoir tester les diverses approximations précédentes et obtenir en particulier le rapport des sections efficaces d'orientation et d'alignement σ_1/σ_2 , nous avons réalisé un programme de calcul numérique en vue de résoudre le système d'équations différentielles, la trajectoire prise étant la trajectoire classique obtenue elle aussi dans le même calcul numérique.

Les paramètres sans dimensions utilisés sont (⁵⁴) :

$$E^* = \frac{E}{\epsilon} \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{1}{2} mv^2 : \text{énergie cinétique relative.} \\ \epsilon : \text{énergie du minimum de potentiel (en valeur absolue)} \end{array} \right.$$

$$b^* = \frac{b}{r_0} \quad \left\{ \begin{array}{l} b : \text{paramètre d'impact} \\ r_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/6} r_m : \text{distance pour laquelle } V_0(r) = 0 \end{array} \right.$$

$$y = \frac{b}{r} \text{ sert de paramètre d'intégration}$$

$$\Lambda^* = \frac{h}{r_0 \sqrt{2m\epsilon}} \text{ est le paramètre "quantique" ou longueur d'onde réduite. Il est égal au}$$

quotient de la longueur d'onde de de BROGLIE du mouvement relatif des deux atomes avec une énergie cinétique relative égale à ϵ , par la distance r_0 . Plus la particule est légère et ϵ faible et plus la longueur d'onde réduite est grande. L'énergie E_t du paragraphe précédent est reliée directement à Λ^* par la relation :

$$E_t^* = \frac{E_t}{\epsilon} = \frac{4\pi^2 (2)^{1/3}}{\Lambda^{*2}}$$

b) La validité de la trajectoire classique est déterminée essentiellement par le paramètre $\frac{r_m}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde de la particule relative ($\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$). La condition nécessaire est :

$$\frac{r_m}{\lambda} \gg 1 \quad \text{soit} \quad \frac{m v r_m}{2\pi \hbar} \gg 1$$

Le nombre d'ondes partielles à considérer doit être important.

De façon plus précise, la condition s'écrit pour un problème à une dimension ((¹⁰⁴), chap. VII, § 46)

$$|d(\lambda/2\pi)/dx| \ll 1$$

où $\lambda(x) = \frac{2\pi \hbar}{p(x)}$ est une fonction de la coordonnée x par l'intermédiaire de la fonction classique $p(x)$.

En appliquant cette condition à un problème de diffusion par un potentiel central, on obtient ((¹⁰⁴))

chap. VII, § 49), pour la partie angulaire : $\theta \ell \gg 1$ et $(\pi - \theta) \ell \gg 1$.

(la diffusion vers l'avant ou vers l'arrière ne peut être traitée classiquement).

$$\text{Pour la partie radiale : } \frac{\hbar}{p_r^2} \left| \frac{dp_r}{dr} \right| \ll 1$$

$$\text{avec } p_r = \left\{ 2m \left(E - V_0(R) - \hbar^2 \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 / 2mr^2 \right) \right\}^{1/2}$$

c) Les équations du mouvement classique sont facilement obtenues en écrivant la conservation du moment cinétique :

$$(II.124) \quad m b v = m r^2 \dot{\theta}$$

et celle de l'énergie :

$$(II.125) \quad E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + V_0(r) \right)$$

En portant dans l'équation (II.125) la valeur de $\dot{\theta}$ tirée de (II.124), on obtient :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + E \frac{b^2}{r^2} + V_0(r)$$

$$(II.126) \quad \dot{r}^2 = v^2 \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V_0(r)}{E} \right]$$

On effectue le changement de variable $r = \frac{b}{y}$ et en posant $F(y) = + \left\{ 1 - y^2 - V_0(y) / E \right\}^{1/2}$

l'équation du mouvement relatif (II.126) devient :

$$\frac{dy}{dt} = \mp \frac{v}{b} \cdot F(y) y^2 \quad \begin{array}{l} (-) \text{ pour } t < 0 \\ + \text{ pour } t > 0 \end{array}$$

et l'angle θ (voir figure 1) est obtenu par :

$$\theta(y) = \int_0^y \frac{dy}{F(y)} \quad (t < 0) \quad \text{et} \quad \theta(y) = \int_0^{y_m} \frac{dy}{F(y)} + \int_{y_m}^y \frac{dy}{F(y)} \quad (t > 0)$$

Le système d'équations différentielles (II.51) était alors résolu pour un lot de paramètres

choisis. L'étude que nous avons ainsi faite est très incomplète. En particulier, nous avons eu des difficultés pour traiter classiquement la trajectoire lorsque $E^* < 0,8$. En effet, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, il y a alors pour chaque valeur de E^* un paramètre d'impact pour lequel l'angle de déflexion devient infini, les atomes tournent longtemps l'un autour de l'autre. De plus, si l'angle de déflexion et le potentiel deviennent importants des conditions de convergence et de choix de pas d'intégration se posent.

Les figures (9 a, b, c) (⁵⁴) schématisent les types de collisions qui peuvent arriver pour $E^* < 0,8 \epsilon$; sur la figure (9-a), le paramètre d'impact est important, les forces d'attraction dominant et imposent la déviation; la figure (9-b) représente une collision où la force attractive et centrifuge se contrebalancent et plusieurs révolutions peuvent se produire; sur la figure (9-c) le paramètre d'impact est plus faible, les atomes s'approchent plus l'un de l'autre et les forces répulsives dominant.

Les figures 10 (⁵⁴) représentent, pour diverses valeurs de l'énergie réduite E^* , la quantité $(1 - \cos \chi)$ où χ est l'angle de déflexion ($\chi = \pi - \theta_f$). Nous avons reproduit cette quantité $(1 - \cos \chi)$ et non χ , car elle est importante; son intégrale : $Q^{(1)} = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos \chi) b db$ sert à calculer le coefficient de diffusion. Si $E^* < 0,8$ (figure 10-a), près de la valeur b_0 du paramètre d'impact, $(1 - \cos \chi)$ oscille un nombre infini de fois entre 0 et 2. Si $E^* > 0,8$, ces oscillations disparaissent, à l'extrémum de la courbe correspond le phénomène "d'arc en ciel" (⁵⁶). Si $E^* > 10$, on peut dire qu'en ce qui concerne la déflexion, seul le potentiel répulsif est important.

Nous allons donner quelques exemples des courbes représentant $P_1(b^{*2}, E^*)$ et $P_2(b^{*2}, E^*)$ ainsi obtenues.

La figure 11 représente P_1 et P_2 en fonction du paramètre réduit b^{*2} pour les valeurs des paramètres suivantes :

$$E^* = \frac{E}{\epsilon} = 0,5, \quad \Lambda^* = 0,056, \quad a(6) = 0,1, \quad a(12) = 0,3.$$

Il y a toute une zone où nous n'avons pu obtenir le détail de la courbe. Elle correspond à de grandes déflexions angulaires. Dans ce cas, il faut reprendre le calcul en modifiant dans cette zone le pas d'intégration. Si P_1 et P_2 oscillent de nombreuses fois, on peut essayer de prendre une moyenne. Si pour P_1 une moyenne égale à 1 semble raisonnable, il est sûr que pour P_2 cette valeur serait trop forte, on peut prendre par exemple 4/5 qui est la valeur obtenue à partir de l'approximation adiabatique après avoir pris une moyenne sur tous les angles possibles de déviation.

On remarque aussi que pour les faibles paramètres d'impact, d'une part le nombre des oscillations de P_1 et P_2 en fonction de b^* reste fini; leur fréquence ne croît pas indéfiniment comme cela se produit pour une trajectoire supposée rectiligne. Ceci se comprend aisément : la distance d'approche

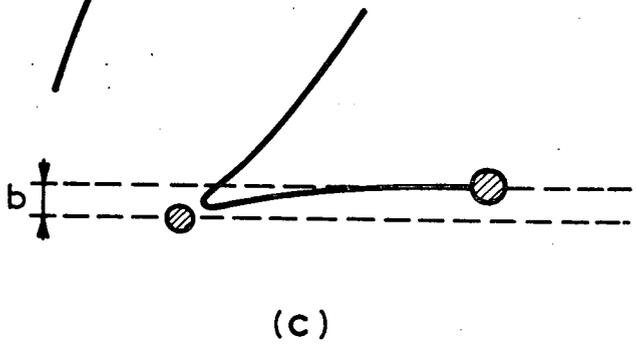
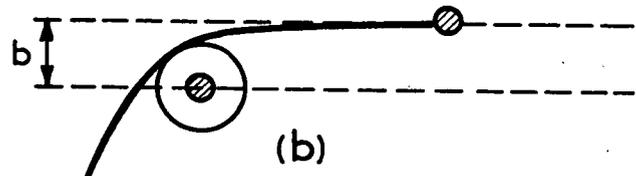
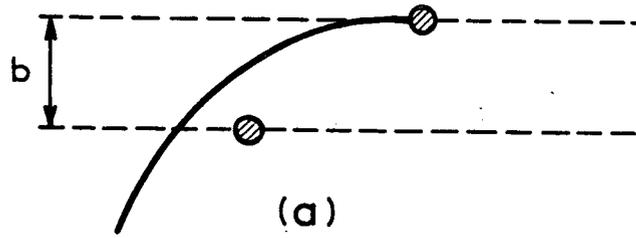


Fig. 9

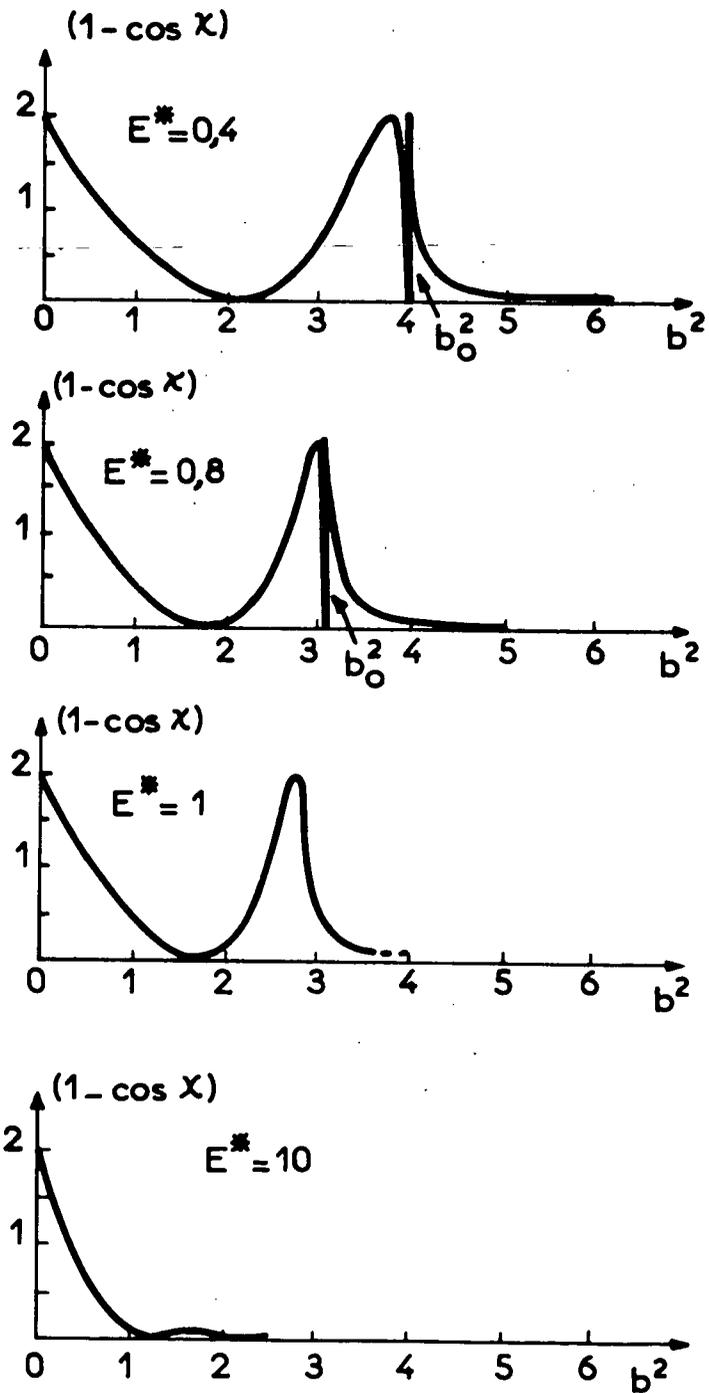


Fig.10

ig. 11

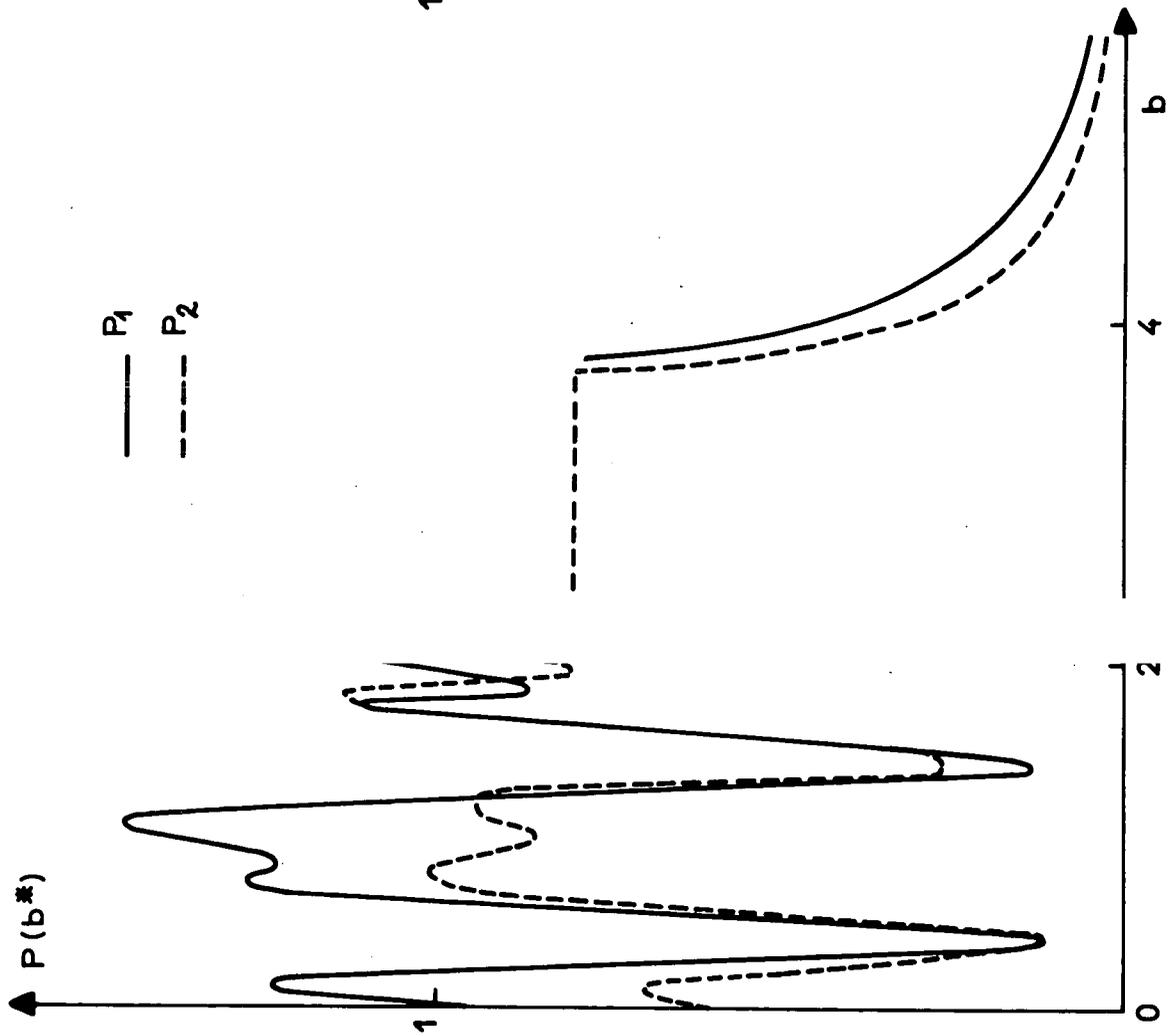
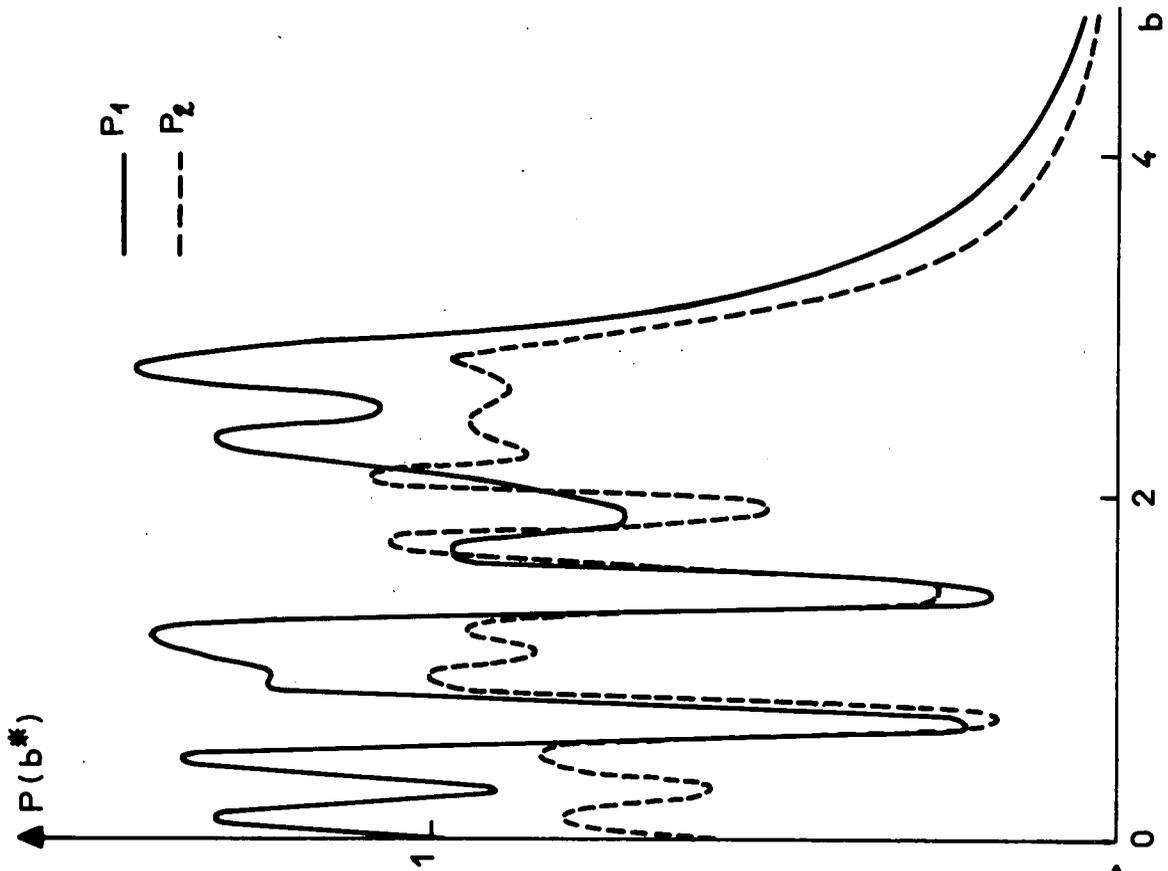


Fig. 12



minimum des atomes n'est pas nulle; pour $b = 0$, elle est déterminée par la distance à laquelle toute l'énergie cinétique est transformée en énergie potentielle. La première étant finie, la deuxième le reste aussi ainsi que la partie anisotrope correspondante. Si le nombre des oscillations de P est faible, elles ne se moyennent pas exactement; ceci peut entraîner une dépendance légèrement oscillatoire de la section efficace en fonction de l'énergie cinétique. Bien sûr, une moyenne ultérieure sur une distribution maxwellienne les ferait pratiquement disparaître.

De plus, on peut remarquer que prendre l comme valeur moyenne de P_1 pour les faibles paramètres d'impact n'apparaît pas comme une mauvaise approximation, justifiant ainsi l'approximation d'Anderson; au contraire, pour P_2 , nous constatons qu'il en est tout autrement et que la courbe représentative reste le plus fréquemment en-dessous de la droite $P = l$ et, dans ce cas, l'approximation d'Anderson doit donner une valeur surestimée de la constante de relaxation.

Pour la figure 12, seule l'énergie a été modifiée : $E^* = 1$. La déflexion reste finie. On peut faire exactement les mêmes remarques que précédemment concernant les oscillations et leurs moyennes.

Pour chacune de ces courbes, les propriétés générales de la matrice s (équ. (II.63)) ont été soigneusement vérifiées; en particulier $\text{tg } \theta_f = -\beta_1/\beta_2$; on vérifie aussi que pour les grands paramètres d'impact, on obtient $P_1/P_2 = 5/3$, ainsi que pour $b = 0$, trajectoire pour laquelle il n'y a pas de rotation du système des deux atomes et $V_I(t)$ commute à tous les instants avec $V_I(t')$.

En conclusion, il nous semble qu'une étude systématique par des méthodes numériques pour certaines valeurs des paramètres serait intéressante pour avoir des éléments de référence afin de pouvoir tester la validité des approximations couramment utilisées et décrites plus haut. En particulier, nous ne sommes pas capables actuellement de prédire sérieusement le rapport entre les constantes de relaxation de l'orientation et de l'alignement.

Une dizaine de cas avec des paramètres différents seulement ont été traités afin de mettre au point le programme de calcul, mais des perfectionnements doivent encore lui être apportés.

Remarque : Le traitement classique de la trajectoire fait disparaître les interférences quantiques qui peuvent se produire pour des chemins différents donnant le même angle de diffusion. Il faut cependant noter que la moyenne effectuée ensuite sur l'énergie les atténuerait notablement (⁵⁶).

C H A P I T R E III



EVALUATION DU POTENTIEL D'INTERACTION ET APPLICATION AU CAS DU MERCURE - GAZ RARE

A - POTENTIEL D'INTERACTION. DETERMINATION

1) Introduction

Dans ce chapitre, nous allons préciser l'origine du potentiel d'interaction et essayer de l'évaluer dans le cas particulier mercure (6^3P_1) - gaz rare (n^1S_0).

Il est pratique dans la discussion et le calcul des potentiels d'interaction atomiques de séparer les forces interatomiques en deux types : les forces à grandes distances (du type LONDON) et celles à courtes distances (forces de valence ou d'échange) (⁵⁴). La séparation est un peu artificielle; elle est justifiée par le fait que les forces à longue portée peuvent être correctement décrites à partir des propriétés des atomes séparés, alors que celles à courte portée ne le peuvent pas.

2) Forces à longue portée

On suppose que les atomes sont suffisamment éloignés pour que l'on puisse négliger le recouvrement de leurs fonctions d'onde, donc l'échange d'électrons entre les deux atomes. Une force interatomique provient de l'interaction électrostatique des moments des distributions de charge instantanées : le champ électromagnétique fluctuant associé aux électrons en mouvement dans un atome interagit avec les électrons du deuxième atome (⁵⁸). On supposera aussi que ces forces n'ont d'importance que pour des distances d'interaction pas trop grandes pour pouvoir négliger les effets de retard, dans cette interaction électro-magnétique.

Le problème correspondant à l'évaluation de ces forces a été traité par de nombreux auteurs, par exemple MARGENAU (⁵⁹), DALGARNO (⁶⁰). Le potentiel d'interaction tient compte de toutes les forces entre les particules chargées : $\mathcal{H}(\vec{r}_A^i, \vec{r}_B^j; \vec{R})$. Il est classique d'effectuer un développement en puissances croissantes de $1/R$. Son intérêt est, pour les premiers termes, de séparer les effets des divers moments des distributions de charges atomiques. Ainsi, pour des atomes neutres, le premier terme du développement est de la forme :

$$\frac{1}{R^3} \mathcal{H}^{1,1}(\vec{r}_A^i, \vec{r}_B^j)$$

Ce terme est l'interaction de dispersion de LONDON : dipôle-dipôle induit et s'écrit :

$$(III.1) \quad \frac{1}{R^3} \{ 3 (\vec{P}_A \cdot \vec{u}) (\vec{P}_B \cdot \vec{u}) - \vec{P}_A \cdot \vec{P}_B \}$$

avec $\vec{R} = R\vec{u}$; \vec{P}_A et \vec{P}_B sont respectivement les opérateurs dipôle électrique des atomes A et B :

$$(III.2) \quad \vec{P}_A = -e \sum_i \vec{r}_A^i, \quad \vec{P}_B = -e \sum_i \vec{r}_B^i$$

Le terme suivant, en R^{-4} , représente l'interaction dipôle-quadrupôle $\mathcal{H}^{1,2}$; le troisième terme est la somme des interactions quadrupôle-quadrupôle $\mathcal{H}^{(2,2)}$ et dipôle-octupôle $\mathcal{H}^{(1,3)}$, etc... qui peuvent aussi s'exprimer en fonction des opérateurs \vec{P}_A et \vec{P}_B .

L'utilisation du développement de Rayleigh-Schrödinger (I.1) nous donne le potentiel effectif. On remarque que dans notre problème l'un des atomes ayant la symétrie sphérique

$$(III.3) \quad \langle a, b | \mathcal{H} | a, b \rangle = 0$$

L'équation (I.1) nous donne, en se limitant au 2ème ordre :

$$(III.4) \quad V(\vec{k}; \vec{J}) = \sum_{\substack{a', b' \\ \neq ab}} \frac{1}{R^6} \frac{1}{E_{ab} - E_{a'b'}} P_{ab} \mathcal{H}^{11} P_{a'b'} \mathcal{H}^{11} P_{ab}$$

Rappelons que dans cette expression P_{ab} et $P_{a'b'}$ désignent les projecteurs sur les sous-espaces $| a, b \rangle$ et $| a', b' \rangle$.

C'est l'expression du terme de dispersion de LONDON. Les termes suivants du développement du potentiel efficace sont le terme dipôle-quadrupôle en R^{-8} et le terme dipôle-dipôle induit au 3ème ordre de perturbation en R^{-9} , puis le terme quadrupôle-quadrupôle plus dipôle-octupôle en R^{-10} , etc...

3) Evaluation du terme de dispersion. Anisotropie

Nous allons expliciter le terme $P_{ab} \mathcal{H}^{11} P_{a'b'} \mathcal{H}^{11} P_{ab}$. Soient j_a et j'_a les moments cinétiques des niveaux a et a', m_a et m'_a les nombres quantiques magnétiques correspondants; de même, pour l'état excité b' de l'atome B, nous prendrons j'_b et m'_b ; l'état fondamental b de l'atome B étant supposé être un état de moment cinétique nul : $j_b = 0$.

Avec ces notations, en supposant que l'écart d'énergie ne dépend pas des nombres quantique magnétiques et en explicitant la sommation sur eux

$$(III.5) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \sum_{\substack{a', b' \\ \neq a, b}} \frac{1}{R^6} \frac{1}{E_{ab} - E_{a'b'}} \sum_{m'_a m'_b} \langle b | P_{ab} \mathcal{H}^{11} P_{a'b'} \mathcal{H}^{11} P_{ab} | b \rangle$$

\mathcal{H}^{11} est donné par l'équation (III.1).

Prenons l'axe de quantification Oz suivant la direction interatomique \vec{R} . On obtient :

$$\mathcal{H}^{11} = 2P_{Az} \cdot P_{Bz} - P_{Ax} \cdot P_{Bx} - P_{Ay} \cdot P_{By}$$

Dans l'expression (III.5), \mathcal{H}^{11} est entre les projecteurs P_{ab} et $P_{a'b'}$. Posons

$$a'a \vec{P}_A = P_a, \vec{P}_A P_a \text{ et } b'b \vec{P}_B = \vec{P}_b, P_b P_b.$$

- Notons que, comme \vec{P}_A et \vec{P}_B sont hermitiques, il en est de même de $a'a \vec{P}_A$ et $b'b \vec{P}_B$. Avec ces notations, nous obtenons

$$(III.6) \quad \sum_{m'_a, m'_b} \langle b | P_{ab} \mathcal{H}^{11} P_{a'b'} \mathcal{H}^{11} P_{ab} | b \rangle = \langle b | (2 a'a P_{Az} b'b P_{Bz} - a'a P_{Ax} b'b P_{Bx} - a'a P_{Ay} b'b P_{By})^2 | b \rangle$$

En développant le terme carré, les termes croisés disparaissent. En effet, l'état $| b \rangle$ possède la symétrie sphérique; donc :

$$\langle b | b'b P_{Bx}^2 | b \rangle = \langle b | b'b P_{By}^2 | b \rangle = \langle b | b'b P_{Bz}^2 | b \rangle = \frac{1}{3} \langle b | b'b \vec{P}_B^2 | b \rangle$$

et

$$\langle b | b'b P_{Bx} b'b P_{By} | b \rangle = 0, \text{ etc...}$$

On obtient, à partir de (III.6) :

$$(III.7) \quad (a'a P_{Ax}^2 + a'a P_{Ay}^2 + 4 a'a P_{Az}^2) \cdot \frac{1}{3} \langle b | b'b \vec{P}_B^2 | b \rangle$$

$$\text{or : } \langle b | b'b \vec{P}_B^2 | b \rangle = \sum_{m'_b, q} |\langle b' | b'b P_B | b \rangle|^2 \begin{pmatrix} j'_b & 1 & j_b \\ -m'_b & q & m_b \end{pmatrix}^2 = |\langle b' | P_B | b \rangle|^2$$

($|\langle b' | P_B | b \rangle|^2$ est le carré de l'élément de matrice réduit de l'opérateur $b'b P_B$).

L'expression (III.5) devient donc :

$$(III.8) \quad V(\vec{R}, \vec{J}) = \sum_{\substack{a', b' \\ \neq a, b}} \frac{1}{R^6} \frac{1}{E_{ab} - E_{a'b'}} \frac{|\langle b' | P_B | b \rangle|^2}{3} (a'a P_{Ax}^2 + a'a P_{Ay}^2 + 4 a'a P_{Az}^2)$$

L'opérateur $a'a \vec{P}_A$ est un opérateur vectoriel hermitique. Entre les niveaux a et a' , on peut l'écrire :

$$(III.9) \quad a'a \vec{P}_A = \langle a' | | \vec{P}_A | | a \rangle \frac{\vec{D}}{\sqrt{3}}$$

où \vec{D} est l'opérateur hermitique sans dimensions utilisé habituellement (BARRAT (6¹), COHEN-TANNOUJJI (6²), DESCOUBES (6³), M.A. BOUCHIAT (6⁴)); ses coordonnées cartésiennes sont invariantes par renversement du

temps. \vec{D} s'exprime simplement en fonction des opérateurs tensoriels irréductibles

$$(III.10) \quad \vec{D} = j'_a j_a T(1) + (-)^{j'_a - j_a} j_a j'_a T(1)$$

\vec{D} est l'un des deux opérateurs hermitiques que l'on peut construire à partir de l'opérateur $j'_a j_a T(1)$ (qui ne l'est pas) et de son hermitique conjugué.

Remarque : La définition adoptée pour la conjugaison hermitique est celle de RACAÏ (29) (MESSIAH (25), app. C, éq. 83) dont nous utiliserons toujours les conventions de phase.

Le terme entre parenthèses du 2ème membre de (III.8) s'écrit :

$$(III.11) \quad C_{a'a} = a'a_{P_{Ax}} + a'a_{P_{Ay}} + 4 a'a_{P_{Az}} = \frac{|\langle a' || P_A || a \rangle|^2}{3} \times$$

$$\left[3 \left(j'_a j_a T(1) \right)^\dagger \left(j'_a j_a T(1) \right) + \sum_q \left(j'_a j_a T_q(1) \right)^\dagger \left(j'_a j_a T_q(1) \right) \right]$$

L'opérateur $C_{a'a}$ étant diagonal en m_a , on peut calculer les éléments de matrice; on obtient facilement :

$$(III.12) \quad C_{a'a}(m_a) = |\langle a' || P_A || a \rangle|^2 \left[3 \begin{pmatrix} j'_a & 1 & j_a \\ m_a & 0 & -m_a \end{pmatrix}^2 + \frac{1}{2j_a + 1} \right]$$

$$= |\langle a' || P_A || a \rangle|^2 \frac{1}{2j_a + 1} \left[3 \langle j'_a \ 1 \ m_a \ 0 | j_a \ m_a \rangle^2 + 1 \right]$$

On peut aussi laisser l'expression (III.11) sous forme d'opérateur agissant sur l'état interne de l'atome A :

$$\left(j'_a j_a T(1) \right)^\dagger \left(j'_a j_a T(1) \right) \text{ se décompose a priori en :}$$

$$\alpha \cdot j_a j_a T(0) + \beta \cdot j_a j_a T(2)$$

On obtient facilement les coefficients α et β en utilisant l'expression des éléments de matrice réduits d'un produit de deux opérateurs agissant sur le même système (JUDD (65), éq. 3-39) ou (FANO et RACAÏ (26), éq. 15-15)

$$(III.13) \quad \left(j'_a j_a T(1) \right)^\dagger \cdot \left(j'_a j_a T(1) \right) \equiv \frac{1}{\sqrt{2j_a + 1}} j_a j_a T(0) + (-)^{j'_a + j_a} \sqrt{6} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ j_a & j'_a & j_a \end{pmatrix} j_a j_a T(2)$$

D'autre part $\sum_q \left(j'_a j_{a_T(1)} \right)^\dagger \left(j'_a j_{a_T(1)} \right)$ est un scalaire, invariant par rotation, donc est proportionnel à $j_a j_{a_T(0)}$. Le coefficient de proportionnalité α' est obtenu facilement en prenant la trace; on utilise les relations : $\text{Tr} \left(j'_a j_{a_T(1)} \right)^\dagger \left(j'_a j_{a_T(1)} \right) = 1$ et $\text{Tr} \left(j_a j_{a_T(0)} \right) = \sqrt{2j_a+1}$

D'où $\alpha' = \frac{3}{\sqrt{2j_a+1}}$ et

$$(III.14) \quad \frac{1}{3} \sum_q \left(j'_a j_{a_T(1)} \right)^\dagger \left(j'_a j_{a_T(1)} \right) = \frac{1}{\sqrt{2j_a+1}} j_a j_{a_T(0)}$$

On déduit de (III.13) et (III.14) :

$$(III.15) \quad C_{a'a} = | \langle a' | | P_A | | a \rangle |^2 \left[\frac{2}{\sqrt{2j_a+1}} j_a j_{a_T(0)} + (-)^{j_a+j'_a} \sqrt{6} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ j_a & j'_a & j_a \end{Bmatrix} j_a j_{a_T(2)} \right]$$

expression qui met bien en évidence la partie anisotrope de l'interaction.

$$(III.16) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \sum_{\substack{a'b' \\ \neq ab}} \frac{1}{R^6} \frac{1}{E_{ab} - E_{a'b'}} \frac{| \langle b' | | \vec{P}_B | | b \rangle |^2}{3} | \langle a' | | \vec{P}_A | | a \rangle |^2 \times$$

$$\left[\frac{2}{\sqrt{2j_a+1}} T_0^{(0)} + (-)^{j_a+j'_a} \sqrt{6} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ j_a & j'_a & j_a \end{Bmatrix} T_{R0}^{(2)} \right]$$

- Cas particulier, $j_a = 1$

Les seuls niveaux qui peuvent être atteints par des transitions dipolaires électriques sont ceux pour lesquels :

$$j'_a = j_a, \quad j_a \pm 1$$

Le signe relatif de l'anisotropie par rapport au potentiel isotrope dépend de j'_a . Nous obtenons ainsi pour le terme entre crochets de (III.16) :

$$(III.17) \quad \begin{cases} j'_a = 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} T_0^{(0)} - \sqrt{\frac{2}{3}} T_{R0}^{(2)} & \text{ou} & \frac{2}{3} II - (J_u^2 - \frac{2}{3} II) \\ j'_a = 1 & \frac{2}{\sqrt{3}} T_0^{(0)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} T_{R0}^{(2)} & \text{ou} & \frac{2}{3} II + \frac{1}{2} (J_u^2 - \frac{2}{3} II) \\ j'_a = 2 & \frac{2}{\sqrt{3}} T_0^{(0)} - \frac{1}{10} \sqrt{\frac{2}{3}} T_{R0}^{(2)} & \text{ou} & \frac{2}{3} II - \frac{1}{10} (J_u^2 - \frac{2}{3} II) \end{cases}$$

Si la transition sur le niveau $j'_a = 0$ domine, c'est-à-dire si l'élément de matrice $\langle a' | | \vec{P}_A | | a \rangle$ est grand, donc grande la force d'oscillateur, le coefficient d'anisotropie défini par (II.111) est négatif; au contraire, si c'est une transition (1-1) qui domine, le coefficient sera positif. On voit de plus que les transition 1-2 ont un rôle beaucoup plus faible pour l'anisotropie.

- Notons que les carrés des éléments de matrice réduits $|\langle a' || P_A || a \rangle|^2$ sont identiques aux forces de raies $S_d(a', a)$ dans la notation de CONDON et SHORTELY. Ils sont reliés aux forces d'oscillateur : $f_{aa'}$, d'une transition en absorption ($a \rightarrow a'$) par l'expression (105) :

$$(III.18) \quad g_a \cdot f_{aa'} = (2j_a + 1) f_{aa'} = \frac{4}{3} \frac{\pi mc}{\hbar e^2} \frac{|\langle a' || \vec{P}_A || a \rangle|^2}{\lambda}$$

$$(III.19) \quad = \frac{2}{3} \frac{m}{\hbar^2 e^2} (E_{a'} - E_a) |\langle a' || \vec{P}_A || a \rangle|^2$$

En valeur numérique :

$$(III.20) \quad g_a \cdot f_{aa'} = \frac{303,7}{\lambda} |\langle a' || \vec{P}_A || a \rangle|^2 \quad \lambda \text{ en } \text{\AA} \text{ et } \vec{P}_A \text{ en unité atomique (e a}_0)$$

- Si on exprime \vec{P}_A et E en unités atomiques : ea_0 et e^2/a_0 , (III.19) devient :

$$(III.21) \quad f_{aa'} = \frac{2}{3} (E_{a'} - E_a) \frac{|\langle a' || \vec{r}_A || a \rangle|^2}{2j_a + 1} \quad \text{avec} \quad \vec{r}_A = \sum_i \vec{r}_i^A$$

Rappelons les règles de somme classiques :

$$(III.22) \quad \sum_{a'} f_{aa'} = Z, \quad \sum_{a'} \frac{f_{aa'}}{E_{a'} - E_a} = \frac{2}{3} \langle a | (\vec{r}_A)^2 | a \rangle$$

- En principe, si, expérimentalement, on connaît les forces d'oscillateur $f_{aa'}$, on peut en déduire V par l'expression :

$$(III.23) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \left(\frac{\hbar^2 e^2}{m} \right)^2 \frac{1}{R^6} \sum_{\substack{a', b' \\ \neq ab}} \frac{3}{2} \frac{f_{bb'} \cdot f_{aa'}}{(E_{b'} - E_b)(E_{a'} - E_a)(E_{a'} + E_b - E_{a'} - E_b)} \times$$

$$\left[\text{II} + (-)^{j_a + j_a'} \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{1}{\sqrt{2j_a + 1}} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ j_a & j_a' & j_a \end{Bmatrix} j_a j_a' \begin{matrix} (2) \\ \text{R} \\ 0 \end{matrix} \right]$$

expression dont la partie isotrope est bien connue (60).

4) Formules approchées

Comme on ne connaît, dans la majorité des cas, que quelques forces d'oscillateur seulement, des approximations variées ont été utilisées pour évaluer (III.16).

- Pour l'atome B, qui dans nos expériences est un atome de gaz rare, les différences d'énergie $E_{b'} - E_b$ sont grandes et pour les niveaux discrets assez voisines les unes des autres, la différence entre l'énergie d'ionisation et l'énergie du premier niveau excité étant relativement faible. Une approximation consiste à remplacer dans l'expression (II.16), dans le terme $E_{ab} - E_{a'b'}$, $E_b - E_{b'}$, par une valeur moyenne

ΔE_B (par exemple l'énergie d'ionisation). Si on diminue légèrement par ce choix l'influence des premiers niveaux excités, on augmente dans une proportion inconnue l'importance du continuum. L'intérêt de cette approximation est de pouvoir utiliser la relation de fermeture :

$$(III.24) \quad \sum_{b'} |\langle b' | \vec{P}_B | b \rangle|^2 \frac{1}{2j_b+1} = \sum_{b'} \sum_{m_b} |\langle b' | \vec{P}_B | b \rangle|^2 = \langle b | (\vec{P}_B)^2 | b \rangle$$

en tenant compte du fait que $j_b = 0$ et $\langle b | \vec{P}_B | b \rangle = 0$, donc que la limitation $b' \neq b$ peut être enlevée. On est ramené au problème plus simple du calcul de $(\vec{P}_B)^2$ dans l'état fondamental de l'atome B.

On obtient alors, à partir de (III.16) :

$$(III.25) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \frac{1}{R^6} \frac{\langle b | (\vec{P}_B)^2 | b \rangle}{3} \sum_{a' \neq a} \frac{|\langle a' | \vec{P}_A | a \rangle|^2}{E_a - E_{a'} - \Delta E_B} \left[\begin{array}{c} \text{idem} \\ \text{cf (III.16)} \end{array} \right]$$

L'expression (III.16) peut encore être approximée d'une autre façon, en notant que, si α désigne la polarisabilité statique :

$$(III.26) \quad \alpha_b = \frac{2}{3} \sum_{b', m_b} \frac{|\langle b' | \vec{P}_B | b \rangle|^2}{E_{b'} - E_b}$$

(ce qui conduit à la règle de somme $\sum_{b'} \frac{f_{bb'}}{(E_{b'} - E_b)^2} = \alpha_b$ en unités atomiques).

Si on remplace $E_{b'} - E_b$ par une valeur moyenne $E_{b'} - E_b$ comme précédemment, on obtient :

$$(III.27) \quad \frac{1}{3} \sum_{b', m_b} |\langle b' | \vec{P}_B | b \rangle|^2 = \frac{1}{3} \langle b | (\vec{P}_B)^2 | b \rangle \cong \frac{\alpha_b \cdot \Delta E_b}{2}$$

d'où l'expression :

$$(III.28) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = \frac{1}{R^6} \frac{\alpha_b \cdot \Delta E_b}{2} \sum_{a' \neq a} \frac{|\langle a' | \vec{P}_A | a \rangle|^2}{E_a - E_{a'} - \Delta E_b} \left[\frac{2}{2j_a+1} \text{II} + (-)^{j_a+j'_a} \sqrt{6} \begin{Bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ j_a & j'_a & j_a \end{Bmatrix} j'_a j_{a_{T_R 0}}(2) \right]$$

L'intérêt de cette formule est de pouvoir utiliser, en l'absence d'autres renseignements, les valeurs expérimentales α_b et ΔE_b .

On peut enfin effectuer une approximation supplémentaire du même type, mais beaucoup moins sûre sur l'atome A ⁽¹⁵⁾(¹⁶).

On remplace $E_a - E_{a'} - \Delta E_b$ par une valeur moyenne $-\Delta E$. On utilise la relation de fermeture, l'expression (III.11) de C_{aa} , donne :

$$(III.29) \quad \sum_a C_{aa'} = 2 \langle a | (\vec{P}_A)^2 | a \rangle + \langle a | 3 P_{Az}^2 - (\vec{P}_A)^2 | a \rangle$$

L'opérateur $3 P_{Az}^2 - (\vec{P}_A)^2$ est un opérateur tensoriel d'ordre 2. On est ainsi ramené au calcul de $\langle a | (\sum_i \vec{r}_i^2) | a \rangle$ et du moment quadrupolaire électronique du niveau $| a \rangle$.

On peut remarquer tout de suite que dans une telle approximation (comme la précédente pour l'atome B), dans l'expression $P = -e \sum_i \vec{r}_i$, il ne faut garder que les électrons prenant part à des transitions optiques discrètes ou du proche continuum. Prendre tous les électrons, y compris ceux des couches internes, donnerait un résultat grossièrement erroné; en effet, l'énergie d'excitation de ces électrons est très élevée, beaucoup plus que la valeur moyenne choisie ΔE que nous avons prise. Garder ces électrons revient à leur donner un poids énorme, ou alors il faut leur attribuer un ΔE moyen beaucoup plus grand.

- Une autre méthode de calcul de l'interaction de LONDON est l'emploi d'une méthode variationnelle (DAVISON (⁶⁶), OPIK (⁶⁷)). Les meilleurs résultats sont obtenus de cette façon (en ce qui concerne l'énergie, les fonctions d'onde perturbées sont moins précises). Elle est cependant limitée aux éléments légers dont on connaît la fonction d'onde (le cas de l'hélium a été traité à fond); sinon la connaissance du potentiel effectif et des fonctions d'ondes nécessite des calculs préliminaires à partir des équations de HARTREE-FOCK (⁶⁸)(⁶⁹).

L'avantage essentiel d'une méthode variationnelle utilisant des fonctions d'ondes perturbées d'essais à plusieurs paramètres est de pouvoir englober des termes qui, dans un développement suivant les états propres des atomes séparés, feraient partie du continuum dont le rôle est ici important.

5) Forces à courte distance

Le calcul théorique du potentiel d'interaction pour de faibles distances interatomiques est évidemment extrêmement ardu. En théorie, il faut prendre l'énergie totale du système combiné des deux atomes interagissant à une distance R donnée (intégrales coulombiennes, intégrales d'échange simple ou multiple, intégrales de recouvrement (⁵⁴)) et en retrancher l'énergie des deux atomes calculée de la même façon lorsqu'ils sont séparés par une grande distance. Pour des distances interatomiques inférieures à une certaine valeur r_m , le potentiel devient répulsif et diverses formes analytiques ont été proposées pour le représenter. Le plus classique est un terme de la forme A/R^n ($n = 12$ pour le potentiel de LENNARD-JONES). En fait, depuis longtemps, il a été remarqué (⁷⁰) et vérifié expérimentalement (⁷¹) que la partie répulsive du potentiel serait mieux représentée par un terme de forme exponentielle $U(R) = A e^{-R/R_0}$, qu'utilise le potentiel de Buckingham. Un calcul de potentiel d'interaction utilisant le modèle d'atome sphérique de THOMAS-FERMI-DIRAC a été effectué par ABRAHAMSON (⁷²) dans le cas des gaz rares pour des distances interatomiques intermédiaires, montrant qu'une forme exponentielle est préférable au poten-

tiel de type LENNARD-JONES qui croît beaucoup trop rapidement lorsque la distance interatomique diminue. Il est certain que dans ce domaine, il faut utiliser au maximum les données expérimentales (viscosité, second coefficient du viriel, coefficient de diffusion, etc...).

Le point important qui nous intéresse ici est de savoir s'il y a une anisotropie et quel est son signe. Dans notre problème, un des atomes, (B), possède la symétrie sphérique; son moment orbital et son spin total sont nuls. Aussi l'interaction répulsive essentiellement électrostatique ne sera pas sensible directement à l'état de spin des électrons externes de l'atome A, à chaque électron de l'atome B on peut associer un autre électron de même fonction orbitale mais de spin opposé. Un cas différent est celui de deux alcalins dans leurs états fondamentaux où l'interaction électrostatique dépend fortement des spins des deux atomes à cause des possibilités d'échange et conduit à deux états d'énergies différentes, l'un répulsif, l'autre attractif. Nous pouvons dire que le potentiel répulsif d'interaction est lié essentiellement à la répartition géométrique dans l'espace de la densité de charge électronique. Qualitativement, pour les deux atomes en interaction, il sera d'autant plus fort que l'intégrale de recouvrement $\int \psi_A(\vec{r}) \psi_B(\vec{r}) d\vec{r}$ des fonctions d'onde électroniques sera plus importante en module.

Seule la répartition électronique de l'atome A n'a pas la symétrie sphérique. Négligeons pour le moment l'influence du spin total sur cette répartition. Celle-ci est alors déterminée par le moment orbital \vec{L} des électrons externes en supposant que celui-ci soit un bon nombre quantique. Pour un état $|L, m_L\rangle$ la dépendance angulaire de la fonction d'onde est donnée par l'harmonique sphérique $Y_L^{m_L}(\theta, \phi)$. Le carré de son module (qui donne la densité électronique) est indépendant de ϕ (symétrie de révolution autour de l'axe de quantification internucléaire) et est le même pour l'état $|L, -m_L\rangle$. Le potentiel d'interaction va lever la dégénérescence du niveau, mais son action sera la même pour les deux états $|L, m_L\rangle$ et $|L, -m_L\rangle$; il peut être décomposé en opérateurs tensoriels d'ordre pair. De plus, la répartition électronique est d'autant plus allongée suivant l'axe de quantification que $|m_L|$ est plus petit. Aussi, si on prend comme axe de quantification l'axe internucléaire, on peut prévoir un potentiel répulsif d'autant plus fort que $|m_L|$ est plus petit. Dans le cas général (L quelconque), tous les moments d'ordre pair vont intervenir et vont être d'importance comparable, les coefficients de la décomposition du potentiel en opérateurs tensoriels peuvent varier d'un cas à l'autre.

Dans le cas particulier où $L = 1$ (niveaux P), le développement ne comprend que : $LL_T^{(0)}$ et :

$$(III.30) \quad LL_T^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3 L_z^2 - \vec{L}^2)$$

Le potentiel répulsif devant être plus fort pour $\langle L_z \rangle = 0$ que pour $\langle L_z \rangle = \pm 1$, on peut l'écrire sous la forme :

$$(III.31) \quad V(\vec{R}; \vec{L}) = V_0(R) \cdot II - V_L^{(2)}(R) \cdot LL_T^{(2)} \quad \text{avec} \quad V_L^{(2)}(R) > 0$$

- Dans le cas où le spin total \vec{S} n'est pas nul et d'un couplage L-S, en désignant par \vec{J} le moment cinétique total, le potentiel $V(\vec{R}; \vec{L})$ devient :

$$(III.32) \quad V(\vec{R}; \vec{J}) = V_0(R) \mathbb{I} - V_J^{(2)}(R) J J_T^{(2)}$$

avec

$$(III.33) \quad V_J^{(2)}(R) = (-)^{J+L+S} (2J+1) \begin{Bmatrix} L & 2 & L \\ J & S & J \end{Bmatrix} V_L^{(2)}(R)$$

en appliquant le théorème de WIGNER-ECKART et la relation entre éléments de matrice réduits (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. 89)

$$\langle LSJ || LL_T^{(2)} || LSJ \rangle = (-)^{J+L+S} (2J+1) \begin{Bmatrix} L & 2 & L \\ J & S & J \end{Bmatrix} \langle L || LL_T^{(2)} || L \rangle$$

et $\langle L || LL_T^{(2)} || L \rangle = \langle J || J J_T^{(2)} || J \rangle = \sqrt{5}$

- Conclusion. Le signe de l'anisotropie, pour un niveau P, dépend du couplage et du J final.

B - APPLICATIONS. CAS DU MERCURE-GAZ RARE

1) Potentiel à grande portée

Nous allons appliquer les résultats des diverses approximations étudiées en (II-F). Pour le gaz rare, nous devons d'une part obtenir $\langle b | (\sum_j \vec{r}_j)^2 | b \rangle$ et d'autre part choisir un potentiel moyen ΔE_B .

Pour $\langle b | (\sum_j \vec{r}_j)^2 | b \rangle$ du gaz rare dans son état fondamental, nous prendrons les valeurs données (à partir de résultats expérimentaux) par DALGARNO et KINGSTON ⁽⁷³⁾ et rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
(III.34) $\langle b (\sum_j \vec{r}_j)^2 b \rangle$ en a_0^2	2,279	5,776	15,755	24,500	37,727

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
(III.35) α en a_0^3	1,384	2,663	11,080	16,734	27,792

En deuxième ligne, nous avons porté les valeurs de la polarisabilité α donnée par ces auteurs. Ces valeurs (III.34) et (III.35) sont dérivées de mesures expérimentales de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, plus précisément à partir du développement de $n^2 - 1$ en $1/\lambda$.

Une autre méthode pour obtenir $\langle (\sum_j \vec{r}_j)^2 \rangle$ est de calculer cette valeur moyenne à partir de fonctions du type de SLATER ⁽⁷⁴⁾. On suppose que chaque électron de l'atome peut être représenté par

une fonction de la forme :

$$(III.36) \quad \begin{aligned} \psi_{n^*, \ell, m} &= R_{n^*}(2) \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \\ R_{n^*}(r) &= r^{n^*-1} e^{-\xi \cdot r} \end{aligned}$$

On obtient alors pour un électron :

$$(III.37) \quad \langle r^k \rangle = \xi^{-k} \cdot \left[\prod_{j=1}^k (n^* + \frac{j}{2}) \right] \cdot a_0^k$$

En particulier, pour $k = 2$:

$$\langle r^2 \rangle = \xi^{-2} (n^* + \frac{1}{2}) (n^* + 1) \cdot a_0^2$$

Nous pouvons prendre pour n^* et ξ soit les valeurs respectivement n^* et z^* / n^* de SLATER suivant les règles classiques (⁵⁴). Nous prendrons de préférence pour n la vraie valeur quantique et pour ξ les valeurs optimisées obtenues par CLEMENTI (⁷⁵). Pour les gaz rares, la différence entre les deux méthodes est faible. Le tableau suivant permet de les comparer; nous avons pris les électrons p externes pour les gaz rares (sauf pour l'hélium !)

		He	Ne	Ar	Kr	Xe
Slater	n^*	1	2	3	3,7	4
	z^*	1,7	5,85	6,75	8,25	8,25
	$\langle r^2 \rangle$ en a_0^2	1,038	0,876	2,763	3,968	5,287
Clementi	n	1	2	3	4	5
	ξ	1,6875	2,8792	2,2547	2,4423	2,4849
	$\langle r^2 \rangle$ en a_0^2	1,053	0,905	2,754	3,772	5,344

En prenant en compte les 2 électrons s pour l'hélium et les 6 électrons p externes pour les autres gaz rares, on obtient (avec les coefficients de Clementi) :

$$(III.38) \quad \langle \sum_j (r_j)^2 \rangle \text{ en } a_0^2 \quad \begin{array}{cccccc} & \text{He} & \text{Ne} & \text{Ar} & \text{Kr} & \text{Xe} \\ & 2,107 & 5,428 & 16,52 & 22,63 & 32,07 \end{array}$$

Ces valeurs sont très voisines de celles de DALGARNO. Il faut cependant remarquer que ce calcul à l'aide des fonctions de SLATER n'est pas très correct (à part l'hélium). En effet, nous négligeons les corrélations électroniques dues à l'échange en remplaçant $\langle (\sum_i \vec{r}_i)^2 \rangle$ par $\langle \sum_i (r_i)^2 \rangle$. Pour les électrons de la couche externe, en tenant compte de l'échange (pas avec les couches internes), nous

obtenons pour les 6 électrons p en utilisant les expressions données par BUCKINGHAM (¹⁰⁶) (éq. III.11 et III.12)

$$\langle \left(\sum_i \vec{r}_i \right)^2 \rangle_p = 6 \langle r^2 \rangle_p - 2 (\langle r \rangle_{sp})^2$$

pour les 2 électrons s :

$$\langle \left(\sum_i \vec{r}_i \right)^2 \rangle_s = 2 \langle r^2 \rangle_s - 2 (\langle r \rangle_{sp})^2$$

Or si les fonctions du type de SLATER donnent pour $\langle r^2 \rangle$ des valeurs acceptables, elles donnent, pour le calcul de $\langle r \rangle_{\text{sp}}$, des résultats fortement erronés. En effet elles approximent la fonction d'onde seulement pour les grandes valeurs de r; pour les faibles valeurs, elles sont inutilisables, elles n'ont pas de zéro, ne sont pas orthonormées; pour le calcul de $\langle r^2 \rangle$, la région qui donne une contribution importante est celle de valeurs de r élevées; pour un calcul de $\langle r \rangle$, il faut que la fonction d'onde soit exacte pour des valeurs de r plus faibles. Le cas extrême est celui de r à la puissance zéro pour lequel on devrait avoir un résultat nul (orthogonalité), alors que les fonctions ne sont pas orthogonales. Nous ne pouvons pas calculer ainsi les termes d'échange : si on les néglige, on aurait un résultat trop fort; le négliger et ne pas tenir compte en même temps des deux électrons s de la même couche revient à compenser dans une certaine mesure cette erreur, comme le prouve la comparaison des deux tableaux (III.34) et (III.35). Les fonctions et paramètres de CLEMENTI obtenus par résolution numérique des équations de HARTREE-FOCK qui tiennent compte de l'échange nous paraissent préférables à ceux de SLATER.

Pour ce qui est du choix adéquat de l'énergie moyenne ΔE , il est classique de prendre pour les gaz rares le potentiel d'ionisation E_I ; les niveaux discrets en sont très rapprochés et on tient compte ainsi raisonnablement du proche continuum. Les valeurs de E_I (premier potentiel d'ionisation) pour les gaz rares sont données dans le tableau suivant (III.39) en eV et en unité atomique ($e^2/a_0 = 27,22$ eV).

		He	Ne	Ar	Kr	Xe	
(III.39)	E_I	eV	24,46	21,47	15,68	13,93	12,08
		e^2/a_0	0,8986	0,7887	0,5760	0,5117	0,4437
	E_{II}	eV	54,14	40,9	27,76	26,4	21,1
E_C		eV	29,88	39,36	25,8	26,57	24,63
		e^2/a_0	1,0977	1,446	0,948	0,976	0,905

En (III.35), nous avons donné plus haut les valeurs de polarisabilité α en a_0^3 obtenues par DALGARNO et KINGSTON. Nous avons vu en (III-A-4) (éq. III.27) que $\langle b | \vec{P}_B^2 | b \rangle$ pouvait être approximé par $\frac{3}{2} \alpha \cdot \Delta E_B$ où ΔE_B désigne une énergie moyenne, de façon à pouvoir appliquer la relation de fermeture sur (III.26). C'est exactement le même procédé que celui que nous désirons faire. Mais à partir des données de DALGARNO pour $\langle \sum_i r_i \rangle^2$ et α , on peut calculer la valeur E_C de ΔE_B à prendre pour obtenir l'égalité (III.27). Ceci nous donne un moyen d'obtenir une valeur de ΔE_B raisonnable. Les valeurs E_C ainsi calculées sont portées dans le tableau précédent (III.39) en eV et en unité atomique. La comparaison avec les valeurs du tableau nous montre que la valeur de E_C (à part l'hélium) est bien plus grande que le potentiel d'ionisation et est très voisine de celle du potentiel de deuxième ionisation E_{II} que nous avons portée dans le même tableau (III.39). Ceci suggère que prendre E_I comme énergie moyenne peut être valable pour l'hélium, mais donnera pour les autres gaz rares un potentiel trop fort. Nous utiliserons la valeur E_C ainsi déduite.

Pour le mercure, nous ne connaissons bien sûr pas tous les éléments de matrice réduits $|\langle a' | \vec{P}_A | a \rangle|$ entre le niveau 6^3P_1 qui nous intéresse et tous les niveaux qui lui sont liés par une transition dipolaire électrique. Nous allons cependant utiliser celles que nous connaissons, d'une part parce que ce sont celles des niveaux les plus rapprochés, qui ont un poids plus important dans la sommation (nous obtiendrons une estimation par défaut du potentiel), mais de plus, parce que ce calcul nous permettra sinon d'évaluer avec précision, du moins de connaître le signe de l'anisotropie. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, son signe dépend du moment cinétique du niveau supérieur de la transition considérée.

La figure 13 représente les niveaux les plus rapprochés du niveau 6^3P_1 . La force d'oscillateur pour la transition ($6^1S_0 - 6^3P_1$) est bien connue. Pour les quatre autres transitions représentées (vers le 7^3S_1 et les 3 niveaux $6^3D_{0,1,2}$), nous prendrons les forces d'oscillateur données par JEAN, MARTIN, BARRAT, COJAN (⁷⁶) déduites de leurs résultats expérimentaux. A partir de ces forces d'oscillateur, nous avons évalué les éléments de matrice $S(a', a)$ par la formule (III.20). Le tableau (III.40) réunit ces valeurs

	6^3P_1	→	6^1S_0		6^3D_2	6^3D_1	6^3D_0		7^3S_1
	λ en Å		2537		3125	3131,5	3131,8		4358
(III.40)	f_{abs}		0,0247		0,15	0,09	0,15		0,14
	$ \langle a' \vec{P}_A a \rangle ^2$		0,207		4,67	2,82	4,62		6,00

Nous constatons tout de suite qu'aucune des forces d'oscillateur n'est élevée, donc que le potentiel que nous obtiendrons en ne tenant compte que de ces cinq transitions sera nettement sous-évalué.

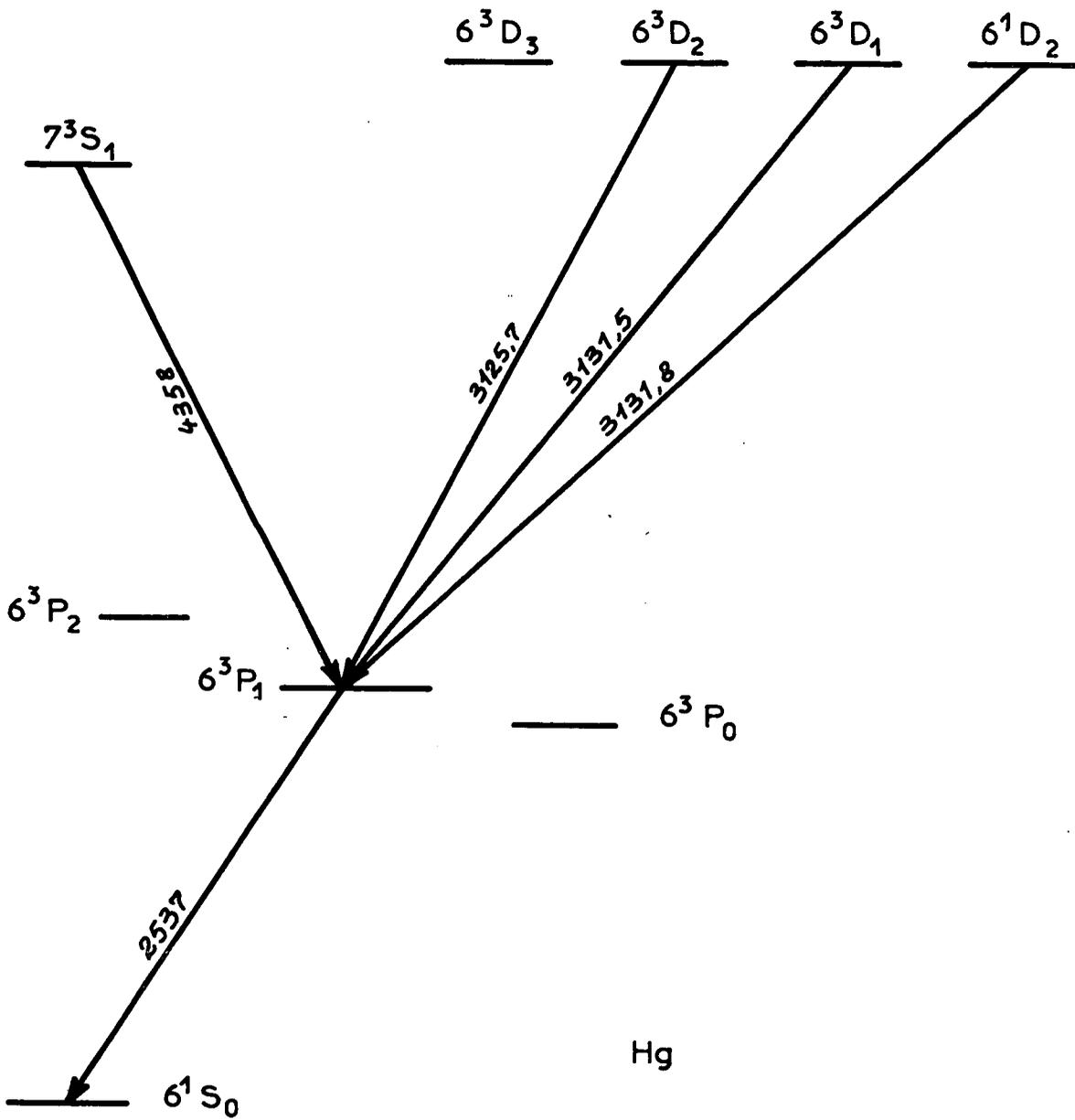


Fig. 13

Le résultat du calcul peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
 v(\vec{R}; \vec{J}) &= - \frac{1}{R^6} \left[\mu T_0^{(0)} + \mu' T_{R0}^{(2)} \right] \\
 \text{(III.41)} \quad &= - \frac{1}{R^6} \left[\beta II + \beta' \left(J_u^2 - \frac{J^2}{3} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Les relations entre les coefficients β et μ , β' et μ' sont :

$$\text{(III.42)} \quad \beta = \frac{\mu}{\sqrt{2j_a+1}} = \frac{\mu}{\sqrt{3}} \quad ; \quad \beta' = \mu' \sqrt{\frac{3}{2}}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de β et β' ainsi calculées, en unités atomiques $\left(\frac{e^2}{a_0}\right) \times (a_0^6)$ à partir de (III.28) :

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
(III.43) β	+9,05	+24,83	+91,47	+156,7	+270,7
β'	+2,40	+6,16	+23,93	+40,7	+69,3
β'/β	+0,27	+0,25	+0,26	+0,26	+0,27

Le tableau suivant donne, pour le couple Mercure-Argon, le détail des contributions à β et β' pour chacune des 5 raies :

	β	β'	
$6^3P_1 + 7^3S_1$	30,89	+ 23,17	
$+ 6^3D_2$	22,65	- 3,40	
(III.44) $+ 6^3D_1$	13,68	+ 10,26	
$+ 6^3D_0$	22,42	- 3,36	
$+ 6^1S_0$	1,83	- 2,74	
	<hr/>	<hr/>	
	+ 91,47	+ 23,93	en a.u.

Nous pouvons remarquer que les contributions les plus importantes à l'anisotropie viennent des niveaux de $j = 1$ qui imposent le signe de cette anisotropie; notons que la contribution à l'anisotropie de la raie d'intercombinaison n'est pas négligeable, d'une part le dénominateur d'énergie est plus faible que pour les autres raies et l'anisotropie qu'elle introduit est forte. Nous n'avons pas tenu compte du niveau 7^1S_0 car nous n'avons pas la force de raie correspondante, mais sa contribution, si on l'évalue d'après les données de SHOUTEN et SMIT (⁷⁷), serait du même ordre de grandeur et diminuerait encore l'anisotropie totale.

En prenant l'axe de quantification suivant l'axe internucléaire, le potentiel est diagonal en $m = \langle J_u \rangle$ et nous pouvons tracer sur un graphique, en fonction de R, deux courbes de potentiel :

$$m = 0 \quad V(R) = - \frac{1}{R^6} \left(\beta - \frac{2}{3} \beta' \right)$$

$$|m| = 0 \quad V(R) = - \frac{1}{R^6} \left(\beta + \frac{1}{3} \beta' \right)$$

β et β' étant positifs, le potentiel pour $m = 0$ est plus faible en valeur absolue que celui pour $|m| =$ donc la courbe correspondante est située au-dessus suivant la figure 14.

Cette disposition que nous trouvons est opposée à celle donnée par MARGENAU (⁷⁸) et utilisée par de nombreux auteurs pour l'interprétation statistique des forces des ailes des raies optiques du mercure sous des pressions élevées de gaz rares (KUHN (⁷⁹), MICHELS (⁸⁰)(⁸¹)). La raison est que dans ses premiers calculs MARGENAU ne tenait pas compte de l'effet du spin électronique, ce qu'il a signalé dans des articles ultérieurs (⁸²)(⁸³). La correction est simple en effectuant le couplage L.S (MESSIAH, (²⁵), app. C, éq. 89) :

$$(III.45) \quad \langle LSJ || L_z^2 - \frac{L^2}{3} || LSJ \rangle = (-)^{J+L+S} (2J+1) \left\{ \begin{matrix} L & 2 & L \\ J & S & J \end{matrix} \right\} \langle L || L_z^2 - \frac{L^2}{3} || L \rangle$$

$$= - \frac{1}{2} \langle L || L_z^2 - \frac{L^2}{3} || L \rangle \quad \text{pour } L = S = J = 1.$$

L'anisotropie doit donc être diminuée par un facteur deux et changée de signe.

- Nous allons maintenant utiliser l'approximation étudiée en (III-A-4) et qui conduit à l'expression (III.29). Nous avons alors à calculer pour l'atome de mercure dans l'état 6^3P_1 les grandeurs $\langle (\vec{P}_A)^2 \rangle$ et $\langle 3 P_{Az}^2 - (\vec{P}_A)^2 \rangle$. Nous ne tiendrons compte pour ce calcul que des deux électrons externes s et p; nous effectuons le calcul dans la base découplée $| L m_L, S m_S \rangle$; la fonction d'onde totale est le produit de la fonction de spin, symétrique dans l'échange des deux électrons, par la fonction d'onde orbitale antisymétrique.

On obtient alors (appendice G - éq. (G.13) et (G.21)) :

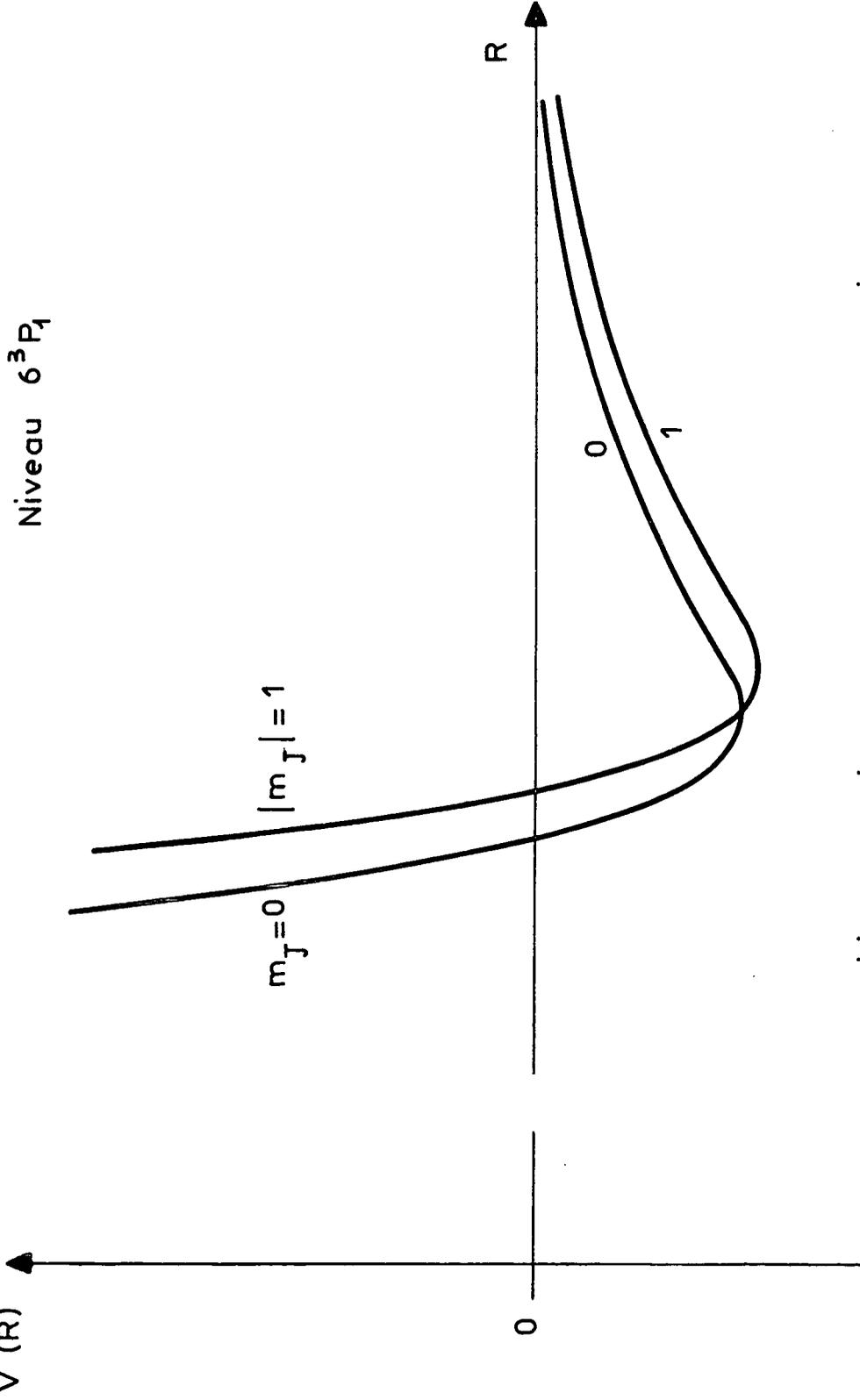
$$(III.46) \quad \langle a | (\vec{P}_A)^2 | a \rangle = \langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s - \frac{2}{3} | \langle r \rangle_{sp} |^2$$

$$(III.47) \quad \langle a | 3 P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2 | a \rangle = - \left[\frac{6}{5} \langle r^2 \rangle_p - 2 | \langle r \rangle_{sp} |^2 \right] \left(L_z^2 - \frac{L^2}{3} \right)$$

Puis, en recouplant $\vec{L} + \vec{S} \rightarrow \vec{J}$ et en utilisant l'équation (III.45) :

$$(III.48) \quad \langle a | 3 P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2 | a \rangle = \left[\frac{3}{5} \langle r^2 \rangle_p - | \langle r \rangle_{sp} |^2 \right] \left(J_z^2 - \frac{J^2}{3} \right)$$

Mercure-gaz rare



Positions relatives des courbes de potentiel correspondant
à $m_J = 0$ et $|m_J| = 1$

Fig. 14

En définissant β et β' comme en (III.41), nous obtenons :

$$(III.49) \quad \frac{\beta'}{\beta} = \frac{\frac{3}{5} \langle r^2 \rangle_p - |\langle r \rangle_{sp}|^2}{2 \left[\langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s - \frac{2}{3} |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right]}$$

Le signe de l'anisotropie dépend donc de l'importance du terme d'échange $\langle r \rangle_{sp}$. Si la méthode de SLATER (avec les paramètres de CLEMENTI), utilisée plus haut pour les gaz rares, nous permet de calculer approximativement $\langle r^2 \rangle_s$ et $\langle r^2 \rangle_p$, elle ne nous permet pas d'obtenir $\langle r \rangle_{sp}$ correctement; la valeur trouvée serait nettement surestimée. On obtient en effet, en prenant pour l'électron s et l'électron p le même paramètre ξ (c'est le cas pour les paramètres de SLATER), en utilisant (III.37) comme OMONT (¹⁶) :

$$\langle r^2 \rangle_s = \langle r^2 \rangle_p = \xi^{-2} \left(n^* + \frac{1}{2} \right) (n^* + 1) a_0^2$$

$$\langle r \rangle_{sp}^2 = \xi^{-2} \left(n^* + \frac{1}{2} \right)^2 a_0^2$$

d'où

$$(III.50) \quad \frac{\beta'}{\beta} = \frac{3}{5} \frac{\frac{1}{4} - n^*}{4n^* + 5}$$

Le choix de paramètre de CLEMENTI est : $n^* = n = 6$ pour le mercure, d'où $\beta'/\beta = -0,119$.

On obtient avec un calcul de ce type une anisotropie de signe opposé à celle que l'on doit avoir d'après (III.44).

Au contraire, si on suppose que le terme $\langle r \rangle_{sp}$ est faible, donc son carré négligeable devant $\langle r^2 \rangle$, on obtient alors :

$$(III.51) \quad \frac{\beta'}{\beta} = + \frac{3}{20} = + 0,15 \quad (\text{indépendant du gaz rare}).$$

L'anisotropie est alors du signe trouvé plus haut.

Remarque 1 : Dans le calcul précédent, nous n'avons pas tenu compte du fait que le couplage L.S n'était pas pur. L'état " 6^3P_1 ", désigné par $|a\rangle$, est en réalité un mélange des états $|a_T\rangle$ et $|a_S\rangle$ correspondant aux états 6^3P_1 et 6^1P_1 en couplage L.S pur. Soient λ et μ les coefficients du mélange :

$$|a\rangle = \lambda |a_T\rangle + \mu |a_S\rangle \quad \lambda^2 + \mu^2 = 1$$

En utilisant cette décomposition, les expressions (III.46) et (III.48) doivent être modifiées et nous obtenons (appendice G, (G.25)(G.27)) :

$$\langle a | \vec{P}_A^2 | a \rangle = \langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s - \frac{2}{3} (\lambda^2 - \mu^2) |\langle r \rangle_{sp}|^2$$

$$\langle a | 3 P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2 | a \rangle = \left[\frac{3}{5} (\lambda^2 - 2\mu^2) \langle r^2 \rangle_p - (\lambda^2 + 2\mu^2) |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right] \times \left(J_z^2 - \frac{J^2}{3} \right)$$

Si on néglige le terme $|\langle r \rangle_{sp}|^2$ on obtient, au lieu de (III.51) :

$$\frac{\beta'}{\beta} = \frac{3 (\lambda^2 - 2\mu^2)}{20}$$

En prenant pour λ et μ les valeurs issues de résultats expérimentaux (⁷⁶) :

$$\lambda = 0,985, \quad \mu = -0,173$$

$$\frac{\beta'}{\beta} = \frac{3 \times 0,91}{20} = + 0,136$$

Le résultat numérique est légèrement plus faible (9 %) que celui trouvé plus haut (III.51). Rappelons que β' n'intervient dans la section efficace qu'à la puissance 2/5, ce qui fait une correction négligeable (4%), étant données les approximations effectuées par ailleurs.

Remarque 2 : Dans le cas du mercure, il n'y a pas que les deux électrons externes qui participent au spectre discret et du proche continuum. Il est bien connu (SHENSTONE (⁸⁴)) qu'un électron 5d peut être relativement facilement excité; en particulier, on connaît l'existence de deux niveaux discrets ($5d^9 6s^2 6p$) 1D_2 et sans doute ($5d^9 6s^2 6p$) 3P_2 (PEBAY-PEYROULA (⁸⁵)).

En utilisant les paramètres de CLEMENTI avec des fonctions du type SLATER, nous trouvons pour le mercure : $\langle r^2 \rangle_s = \langle r^2 \rangle_p = 13,17 a_0^2$. Comme ΔE moyen, nous prendrons l'écart d'énergie entre le niveau 6^3P_1 et le potentiel d'ionisation soit 5,53 eV ou 0,20315 a.u.

- Avec ces données et celles trouvées plus haut pour les gaz rares, nous obtenons pour chaque couple mercure-gaz rares les valeurs de β et β' . Elles sont classées dans le tableau (III.52) en unités atomiques.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
β	30,76	61,5	240,4	365	598
β'	4,61	9,22	36,1	54,75	89,7

(III.52)

Nous pouvons remarquer que le coefficient β ainsi calculé est environ 4 fois plus grand que celui obtenu par la sommation des premières transitions du mercure. Cela ne doit pas nous étonner, la somme des forces d'oscillateurs des transitions prises en considération est égale à seulement 0,53.

On peut exprimer enfin β et β' en ($eV \times \text{Å}^6$) en multipliant les valeurs données plus haut en unités atomiques par :

$$\frac{e^2}{a_0} \times a_0^6 = 0,5977 \text{ (eV} \times \text{Å}^6\text{)}$$

On les obtient ensuite en ($\text{sec}^{-1} \cdot \text{Å}^6$) en multipliant de nouveau par $\frac{1 \text{ eV}}{h} = 1,519 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$

2) Potentiel à courte distance

Il est extrêmement difficile à évaluer. Nous avons remarqué plus haut que (en négligeant provisoirement le couplage L.S) la répartition électronique de l'électron p du mercure pour $m_L = \pm 1$ était essentiellement localisée dans le plan perpendiculaire à l'axe internucléaire pris comme axe de quantification; l'électron s et les électrons des couches internes possèdent la symétrie sphérique. Aussi pour cette configuration et avec un atome de gaz rare, le recouvrement des fonctions d'onde électronique (donc le potentiel répulsif) sera très voisin de celui d'un atome de mercure dans l'état fondamental. Ceci peut être justifié en calculant les intégrales de recouvrement. Nous avons effectué ce calcul dans le cas mercure-argon. Pour les électrons 3p de l'argon, nous avons pris une fonction de SLATER du type :

$$\psi_B = N r_2^2 \exp(-\beta r_2)$$

le coefficient β donné par CLEMENTI (⁷⁵) vaut : 2,2547. Pour le mercure, nous avons pris pour l'électron s une fonction du type :

$$\psi_s = N_s \cdot r_1^5 \exp(-\alpha r_1) \quad \text{avec } \alpha = 1,8589 \quad (\text{75})$$

pour l'électron p :

$$\psi_p = N_p \cdot r_1^5 \exp(-\alpha r_1) Y_l^m(\theta_1, \phi_1)$$

Les intégrales sont des intégrales à deux centres de la forme :

$$(III.53) \quad \lambda \int f(r_1, r_2) \exp(-\alpha r_2 - \beta r_1) d\tau$$

Il y a trois types d'intégrales correspondant aux formes suivantes de la fonction f :

$$f(r_1, r_2) = r_1^5 r_2^2$$

$$f(r_1, r_2) = r_1^5 r_2^2 \cos \theta_1$$

$$f(r_1, r_2) = r_1^5 r_2^2 \sin \theta_1$$

En appelant ρ la distance internucléaire en unité atomique, en posant $a = \frac{1}{2} \rho (\alpha + \beta)$, $b = \frac{1}{2} \rho (\alpha - \beta)$, les deux premières intégrales s'expriment au moyen des fonctions $A_0(a), \dots, A_9(a)$ et $B_0(b), \dots, B_9(b)$ définies par :

$$\begin{cases} A_m(a) = \int_1^{\infty} \lambda^m e^{-a\lambda} d\lambda \\ B_n(b) = \int_{-1}^{+1} \mu^n e^{-b\mu} d\mu \end{cases}$$

Les intégrales du troisième type sont plus difficiles; elles s'expriment au moyen des fonctions $C_0(a), \dots, C_m(a)$ et $D_0(b), \dots, D_n(b)$ définies par

$$\begin{cases} C_m(a) = \int_1^{\infty} \lambda^m (\lambda^2 - 1)^{1/2} e^{-a\lambda} d\lambda \\ D_n(b) = \int_{-1}^{+1} \mu^n (1 - \mu^2)^{1/2} e^{-b\mu} d\mu \end{cases}$$

On trouvera dans les références ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾ des relations de récurrence et quelques résultats d'intégrales.

Le recouvrement de l'électron p pour $m_L = \pm 1$ par l'atome d'argon est trouvé légèrement plus faible que celui de l'électron s, pour des valeurs de ρ de $6a_0$ à $12a_0$. Au contraire, pour l'électron p dans l'état $m_L = 0$, il est nettement supérieur (un facteur 6 pour $\rho = 10a_0$). Pour l'électron s du mercure, le recouvrement est naturellement indépendant de l'orientation.

Remarque. Lorsqu'on effectue le recouplage $\vec{L} + \vec{S} \rightarrow \vec{J}$, l'état $|m_J = 0\rangle$ étant construit à partir des états $|m_L = \pm 1\rangle$ et $|m_S = \mp 1\rangle$, l'anisotropie change de signe et est divisée par 2 comme nous l'avons vu plus haut (éq. (III.45)).

Si on prend comme potentiel pour l'état fondamental du mercure un potentiel du type LENNARD-JONES (12,6), nous en déterminerons les constantes, en l'absence de résultats expérimentaux directs, à partir des paramètres des potentiels d'interaction des paires d'atomes identiques Hg-Hg, He-He, etc... en utilisant les règles empiriques bien connues ⁽⁵⁴⁾ :

$$r_0(A, B) = \frac{1}{2} \left[r_0(A) + r_0(B) \right]$$

$$\epsilon(A, B) = \sqrt{\epsilon(A) \cdot \epsilon(B)}$$

pour un potentiel de la forme :

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{R}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{R}\right)^6 \right]$$

A partir des données de HIRSCHFELDER ⁽⁵⁴⁾, on obtient ainsi pour l'état fondamental du mercure

	Hg ↔	He	Ne	Ar	Kr	Xe
(III.54)	r_0 en Å	2,73	2,83	3,16	3,28	3,43
	ϵ en °K	93	174	324	402	441

Notons que r_0 est la distance internucléaire pour laquelle $V(R)$ s'annule; pour des distances $r < r_0$, le potentiel devient répulsif et croît très rapidement. Aussi r_0 est-il pratiquement égal à la distance de plus faible approche. A la suite des remarques faites plus haut et de la simplicité de l'hypothèse, nous prendrons pour le potentiel isotrope du mercure dans l'état excité un potentiel de LENNARD-JONES qui s'annule à la même distance que celui de l'état fondamental (même r_0). En effectuant cette hypothèse, nous devons sous-estimer cette valeur. Quant à l'anisotropie, elle doit être relativement importante, mais nous avons déjà remarqué que pour un potentiel en R^{-12} elle intervient dans le calcul de la section efficace à la puissance 2/11 seulement. Nous prendrons comme valeurs d'essai : $a(12) = 0,30$ et $a(12) = 0,60$. Pour cette dernière valeur, cela veut dire que la désorientation sera presque totale dès que le potentiel répulsif aura un rôle prépondérant.

Le tableau suivant rassemble pour les couples mercure-gaz rare les différents paramètres ainsi obtenus :

Hg ↔	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C^{(6)} = 4\epsilon r_0^6$ en $eV \cdot \text{Å}^6$	18,38	36,76	143,7	218,1	357,4
r_0 en Å	2,73	2,83	3,16	3,28	3,43
(III.55) r_m en Å	3,06	3,18	3,55	3,68	3,85
ϵ en eV	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$5,49 \cdot 10^{-2}$
ϵ en °K	129	208	419	508	637
$v_t = \frac{2\epsilon r_m}{\hbar}$ (en cm/sec)	$10,33 \cdot 10^5$	$17,27 \cdot 10^5$	$38,9 \cdot 10^5$	$49,0 \cdot 10^5$	$64,2 \cdot 10^5$

3) Calcul des sections efficaces de relaxation

Nous allons utiliser les données précédentes pour le calcul des sections efficaces de relaxation de l'orientation, à la température ordinaire (300°K). Nous les calculerons pour une vitesse relative v_0 égale à la vitesse quadratique moyenne relative :

$$v_0 = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Nous obtenons ainsi :

(III.56)	v_0 en cm/sec	He	Ne	Ar	Kr	Xe
	v_0	$1,38 \cdot 10^5$	$0,64 \cdot 10^5$	$0,47 \cdot 10^5$	$0,36 \cdot 10^5$	$0,31 \cdot 10^5$
	$\frac{v_0}{v_t}$	$\frac{1}{7,48}$	$\frac{1}{26,9}$	$\frac{1}{82}$	$\frac{1}{137}$	$\frac{1}{208}$

En nous référant aux expressions (II.111) (III.41) et (III.51), nous obtenons :

$$a(6) = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\beta'}{\beta} ; \quad a(6) = +0,1225 \quad \text{pour} \quad \frac{\beta'}{\beta} = +0,15$$

Avec cette valeur de $a(6)$, la vitesse w au-dessus de laquelle la partie répulsive domine la relaxation est obtenue en appliquant la relation (II.123) :

$$\frac{w}{v_t} = 1,43 (a(6))^{11/6} (a(12))^{-5/6}$$

Pour	$a(12) = 0,3$	$w/v_t = 1/17$
	$a(12) = 0,6$	$w/v_t = 1/30$

En comparant cela aux valeurs de v/v_t , nous pouvons conclure que :

Pour l'argon, le krypton, le xénon, la relaxation sera dominée par la partie attractive du potentiel (en R^{-6}).

Pour l'hélium, au contraire, la partie répulsive dominera.

Pour le néon, il y a une incertitude.

Cependant, en nous référant à la discussion faite en (II-E-4), nous pouvons dire que la contribution à la relaxation de la partie attractive est, dans ce cas de transition, surestimée par l'approximation d'ANDERSON et que la partie répulsive doit jouer un rôle essentiel.

On peut noter aussi que pour les vitesses thermiques considérées ici, la section efficace totale de diffusion élastique est toujours dominée quel que soit le gaz rare par la partie attractive : $v_0/v_t < 1$, mais pour l'hélium, cependant, on est assez proche de la zone de transition.

Le tableau suivant résume les sections efficaces de désorientation en Å^2 calculées pour la vitesse v_0 par l'approximation d'ANDERSON (éq. (II.117) et (II.118)); pour l'argon, le krypton, le xénon à l'aide du potentiel attractif en R^{-6} (éq. (II.117)) et pour l'hélium et le néon à l'aide de la partie répulsive en R^{-12} (éq. (II.118))

(III.57)	Hg ↔	He	Ne	Ar	Kr	Xe
	$a(12) = 0,3$	29	40	104	137	178
	$a(12) = 0,6$	33	45	104	137	178

4) Moyenne sur l'énergie

Pour relier les calculs précédents aux mesures expérimentales, il faut ensuite effectuer une moyenne sur les vitesses des atomes en collision. Nous supposons que la distribution est maxwellienne avec une loi de distribution donnée par l'équation (II.89). Pour n quelconque et une dépendance de la section efficace de la forme :

$$(III.58) \quad \sigma_k(v) = A \cdot v^{-\frac{2}{n-1}}$$

nous avons obtenu (éq. (II.90)) :

$$(III.59) \quad \gamma_k = N \langle v \sigma_k(v) \rangle = N A \langle v^{\frac{n-3}{n-1}} \rangle = N A \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n-3}{2(n-1)}} \Gamma \left(\frac{2n-3}{n-1} \right)$$

(nous avons fait usage de $\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} dx = \Gamma(1+\alpha)$.)

Si la section efficace $\sigma_k(v_r)$ a été calculée pour une valeur donnée v_r de la vitesse relative, on peut obtenir la constante A de l'équation (III.58) :

$$A = \sigma_k(v_r) \cdot v_r^{\frac{2}{n-1}}$$

d'où l'expression :

$$(III.60) \quad \gamma_k = N \sigma_k(v_r) \cdot v_r^{\frac{2}{n-1}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n-3}{2(n-1)}} \Gamma \left(\frac{2n-3}{n-1} \right)$$

γ_k est la quantité que l'on mesure expérimentalement.

Traditionnellement, on définit à partir de cette mesure le paramètre $\overline{\sigma}_k$ par :

$$(III.61) \quad \gamma_k = N \overline{\sigma}_k \cdot \langle v \rangle \quad \text{d'où} \quad \overline{\sigma}_k = \frac{\langle v \sigma_k(v) \rangle}{\langle v \rangle}$$

En général, $\overline{\sigma}_k$ diffère de $\langle \sigma_k(v) \rangle$ mais il est d'usage de donner le nom de section efficace à cette quantité $\overline{\sigma}_k$, selon la convention adoptée par MITCHELL et ZEMANSKY (*).

Soit $v_0 = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ la vitesse quadratique moyenne correspondant à la température T de l'expérience. Il y correspond une section efficace $\sigma_k(v_0)$. Calculons le rapport $\overline{\sigma}_k/\sigma_k(v_0)$. A partir de l'expression (III.60) et en utilisant $\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)$, nous obtenons :

$$(III.62) \quad \overline{\sigma}_k/\sigma_k(v_0) = \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \Gamma \left(\frac{2n-3}{n-1} \right)$$

Pour les valeurs de n qui nous intéressent, ce rapport est très voisin de 1; pour $n = 6$, $\overline{\sigma}_k / \sigma_k(v_0) = 1,01$, et $n = 12$, $\overline{\sigma}_k / \sigma_k(v_0) = 1,001$.

En conclusion, le paramètre $\overline{\sigma}_k$ ainsi déduit des résultats expérimentaux doit être comparé à la valeur de la section efficace $\sigma_k(v_0)$ calculée pour la vitesse quadratique moyenne v_0 à la température de l'expérience. C'est la raison pour laquelle nous l'avons calculée et reproduite dans le tableau (III.57).



RELAXATION PAR COLLISIONS D'UN ATOME POSSEDANT UN SPIN NUCLEAIRE
=====

A - EQUATIONS D'EVOLUTION. MATRICE DE RELAXATION

1) Introduction. Hypothèses physiques

Dans les trois chapitres précédents, nous avons étudié la relaxation par collision du moment cinétique électronique \vec{J} d'un atome ne possédant pas de spin nucléaire.

La présence d'un moment cinétique \vec{I} porté par le noyau complique, en raison de l'interaction hyperfine, la structure des niveaux de l'état excité étudié; les observables sont plus nombreuses et l'évolution du système par collisions sera plus complexe. Cependant, dans la plupart des cas, le problème n'est pas fondamentalement plus difficile à traiter. En effet, pour les vitesses thermiques moyennes (où nous avons effectué nos expériences), les temps efficaces de collision τ_c sont de l'ordre de 10^{-12} sec.; τ_c peut être défini comme le temps mis par une particule possédant la vitesse relative moyenne v_0 pour parcourir une distance égale au diamètre d'un cercle de surface égale à la section efficace de relaxation :

$$\tau_c = \frac{2}{v_0} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}$$

D'autre part, l'interaction hyperfine (d'origine magnétique ou quadrupolaire électrique ou les deux à la fois) couple les moments cinétiques \vec{J} et \vec{I} , pour donner des états propres de moment cinétique total \vec{F} ($\vec{J} + \vec{I} \rightarrow \vec{F}$). Les séparations en énergie des niveaux correspondant à ces états sont liés à la force de l'interaction hyperfine caractérisée par une ou plusieurs constantes d'interaction A_i . Pour la plupart des éléments, aux vitesses thermiques, nous avons l'inégalité :

$$(IV.1) \quad A_i \tau_c \ll 1$$

En particulier, pour le mercure dans l'état 6^3P_1 , possédant une très grande structure hyperfine ($A \approx 15.000$ Mc/sec.) (l'écart entre les niveaux extrêmes est de 22.000 Mc/sec. environ), l'inégalité (IV.1) est vérifiée.

Or, lorsqu'une collision se produit, le spin nucléaire n'est pas directement affecté; il ne l'est que par l'intermédiaire du couplage hyperfin. Si la condition précédente (IV.1) est réalisée, pendant le temps de collision, le spin nucléaire n'a pas eu le temps d'évoluer sous l'effet de l'interaction hyperfine et il se retrouve à la fin de la collision dans le même état qu'au début. Le moment cinétique électronique, lui, a été affecté et l'étude de son évolution a été effectuée; son orientation a été en partie détruite et l'état final sera obtenu par un recouplage de \vec{J} et \vec{I} par l'interaction hyperfine. Pendant la durée de la collision, on peut donc considérer que \vec{J} et \vec{I} sont totalement découplés. Lors du

recouplage le noyau restitue au système électronique une partie de l'orientation (ou alignement) qu'il avait gardé; on doit donc s'attendre à des constantes de relaxation (inverses de temps de relaxation) légèrement plus faibles que les constantes de relaxation du moment cinétique électronique \vec{J} seul.

Une telle hypothèse sur l'influence d'un spin nucléaire lors de collisions atomiques a été faite par BENDER (¹⁶). Celui-ci étudiait l'effet de l'argon, utilisé comme gaz tampon, sur le pompage optique du sodium. Le calcul du taux de pompage nécessite en effet la connaissance de l'évolution de l'état excité du sodium sous l'effet des collisions. OMONT (¹⁶)(¹⁹) effectua la même hypothèse et utilisa, pour tirer parti au maximum des propriétés de symétrie de la relaxation, les techniques de couplage des moments cinétiques de RACAH (²⁹). Nous allons, dans les paragraphes suivants, procéder de la même façon (¹⁹) pour obtenir l'équation d'évolution de la matrice densité atomique; nous l'utiliserons ensuite pour étudier successivement la relaxation des différentes observables atomiques : populations, orientations, alignements des divers niveaux hyperfins.

2) Décomposition de la matrice densité. Coefficients de couplage

a) En dehors des collisions, les états propres atomiques sont des états de moment cinétique total \vec{F} donné, et l'évolution de la matrice densité atomique se décrira alors facilement dans une représentation où les moments cinétiques \vec{J} et \vec{I} sont couplés. Inversement, pendant une collision, seul le moment cinétique électronique \vec{J} est affecté et nous connaissons son évolution d'après les deux premiers chapitres. La collision est alors décrite facilement dans une représentation où \vec{J} et \vec{I} sont découplés. Nous allons décomposer la matrice densité ρ de l'état excité de l'atome A suivant deux bases.

b) L'une sera constituée des opérateurs tensoriels irréductibles ${}_{TQ}^{FG}(K)$, analogues à ceux utilisés en (I-C-1) et (I-C-2). Ils n'agissent que sur l'état interne de l'atome (dans le niveau excité étudié) et n'ont d'éléments de matrice qu'entre les niveaux hyperfins F et G. Nous les prendrons ortho-normés. Rappelons leurs significations physiques.

K = 0. Ceci exige F = G. Il y a un opérateur du type : ${}_{0}^{FF}(0)$ par niveau hyperfin. La valeur moyenne de cet opérateur à l'intérieur du niveau hyperfin F est proportionnelle à la population de ce niveau. Plus précisément, en appelant N_F la population du niveau de moment cinétique F :

$$\langle {}_{0}^{FF}(0)^\dagger \rangle = \text{Tr} \langle \rho, {}_{0}^{FF}(0)^\dagger \rangle = \frac{1}{\sqrt{2F+1}} N_F$$

K = 1. Les opérateurs du type ${}_{Q}^{FF}(1)$ (Q = 0, ±1) sont analogues à ceux utilisés en (I-C-1) et permettent de décrire l'"orientation" du niveau hyperfin caractérisé par F.

Par contre, ceux du type ${}_{Q}^{FG}(1)$ avec F ≠ G n'ont des éléments de matrice qu'entre deux niveaux hyperfins différents. Les valeurs moyennes de leurs composantes (Q = 0, ±1) permettent de décrire

une partie de la "cohérence hyperfine"; ce sont ces termes qui "entrent en résonance" lors d'expériences de résonance magnétique hyperfine. On peut désigner leur ensemble sous le nom d' "orientation hyperfine".

K = 2. Leur interprétation est semblable. Les opérateurs du type ${}^{FF}_T Q^{(2)}$ ($Q = 0, \pm 1, \pm 2$) servent à décrire l'alignement d'un niveau hyperfin F donné. Les opérateurs du type ${}^{FG}_T Q^{(2)}$, $F \neq G$, décrivent d'autres termes de "cohérence hyperfine". Comme les précédents ($K = 1$), leur valeur moyenne au cours du temps (en champ faible) est nulle, les composantes correspondantes évoluant à des fréquences correspondant à l'écart des niveaux hyperfins F et G. Ceci peut ne plus être vrai lors de croisements de niveaux, si $\Delta E_{FG} = E_F - E_G$ s'annule, certaines composantes peuvent alors prendre des valeurs notables.

Les opérateurs avec $K \geq 3$ ont peu d'intérêt pour notre étude car, d'une part par excitation optique leurs valeurs moyennes sont nulles si l'état fondamental n'est pas orienté, d'autre part dans tous les cas, ils n'ont pas d'influence sur la lumière de fluorescence issue du niveau étudié (en champ faible).

La décomposition de la matrice densité atomique suivant cette base s'écrit :

$$(IV.2) \quad \rho = \sum_{F G K Q} {}^{FG}_\rho Q^K \cdot {}^{FG}_T Q^{(K)}$$

$$(IV.3) \quad {}^{FG}_\rho Q^K = \langle ({}^{FG}_T Q^{(K)})^\dagger \rangle = \text{Tr} \left[\rho \cdot ({}^{FG}_T Q^{(K)})^\dagger \right]$$

Rappelons la relation de conjugaison :

$$(IV.4) \quad ({}^{FG}_T Q^{(K)})^\dagger = (-)^{F-G} (-)^Q \cdot {}^{GF}_{T-Q}^{(K)}$$

c) Une autre base sera constituée avec les produits des opérateurs tensoriels de base des espaces électroniques et nucléaires : ${}^{JJ}_T q^{(k)}$ et ${}^{II}_T q^{(k')}$. Cette base est, bien sûr, réductible par rapport au groupe des rotations. Le développement de la matrice densité s'écrit :

$$(IV.5) \quad \rho = \sum_{kk'qq'} \rho_{kk'qq'} \cdot {}^{JJ}_T q^{(k)} \cdot {}^{II}_T q^{(k')}$$

On peut combiner les opérateurs de base de cette représentation de manière à former des ensembles (sets) irréductibles (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. (86)).

$$(IV.6) \quad {}^{kk'}_V Q^{(K)} = \sum_{qq'} \langle kk'qq' | KQ \rangle {}^{JJ}_T q^{(k)} \cdot {}^{II}_T q^{(k')}$$

On obtient ainsi une autre base dont les éléments sont les opérateurs ${}^{kk'}_V Q^{(K)}$ et dans laquelle \vec{J} et \vec{I} sont découplés.

d) Les opérateurs $FG_T(K)_Q$ sont des éléments d'une base correspondant au schéma de couplage suivant :

$$((J I) F, (J I) G; K Q)$$

et les opérateurs $kk'_V(K)_Q$ au schéma de couplage :

$$((J J) k, (I I) k'; K Q)$$

Les coefficients de la transformation unitaire qui permet de passer d'une base à l'autre sont, par définition, les coefficients 9-j de WIGNER, à un facteur près (MESSIAH (25), app. C, éq. (40-a)) (OMONT (19), éq. (I.122)) :

$$(IV.7) \quad \text{Tr} \left[FG_T(K)_Q \cdot kk'_V(K)_Q^\dagger \right] = \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix}$$

- Pour la matrice densité atomique, le changement de base ci-dessus permet de relier les coefficients $FG_{\rho_Q}^K$ et $\rho_{qq'}^{kk'}$. A l'aide de (IV.2) (IV.5) et (IV.7) :

$$(IV.8) \quad \rho_{qq'}^{kk'} = \sum_{FGKQ} \langle kk'qq' | KQ \rangle \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \times FG_{\rho_Q}^K$$

pour la transformation inverse :

$$(IV.9) \quad FG_{\rho_Q}^K = \sum_{kk'qq'} \langle kk'qq' | KQ \rangle \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \rho_{qq'}^{kk'}$$

3) Equation d'évolution par collision de la matrice densité atomique

Comme nous l'avons déjà fait en (I-C-1), nous pouvons introduire, pour décrire l'évolution de la matrice densité, un opérateur de relaxation $\{ \Gamma \}$, agissant dans l'espace des opérateurs linéaires opérant à l'intérieur du niveau étudié (espace de LIOUVILLE); la matrice densité est considérée comme un vecteur dans cet espace dont nous venons dans le paragraphe précédent d'explicitier deux bases. L'équation d'évolution s'écrit par définition de $\{ \Gamma \}$: (cf éq. (I.24)) :

$$(IV.10) \quad \frac{d}{dt} | \rho \gg = - \{ \Gamma \} | \rho \gg$$

De même qu'en (I-C-1), l'opérateur $\{ \Gamma \}$ est obtenu après une moyenne sur toutes les directions de collision incidentes. Il doit donc être invariant par rotation dans l'espace de LIOUVILLE, donc scalaire dans cet espace. Il ne connecte donc, a priori, que des opérateurs de même K et même Q.

Seulement à la différence du cas étudié au chapitre I, le système est plus complexe et il y a plusieurs opérateurs (K, Q). Au lieu de l'équation (I.26), nous obtenons :

$$(IV.11) \quad \{ \Gamma \} \begin{matrix} F G \\ F' G' \end{matrix} \rho_Q^{(K)} = \sum_{F' G'} \begin{matrix} F G \\ F' G' \end{matrix} \gamma^{(K)} \cdot \begin{matrix} F' G' \\ F G \end{matrix} \rho_Q^{(K)}$$

les coefficients $\begin{matrix} F G \\ F' G' \end{matrix} \gamma^{(K)}$ peuvent être appelés "coefficients de relaxation".

En reportant (IV.11) dans (IV.10) et en égalant les coefficients de $\begin{matrix} F G \\ F' G' \end{matrix} \rho_Q^{(K)}$, on déduit :

$$(IV.12) \quad \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} F G \\ \rho_Q^{(K)} \end{pmatrix} = - \sum_{F' G'} \begin{matrix} F' G' \\ F G \end{matrix} \gamma^{(K)} \begin{pmatrix} F' G' \\ \rho_Q^{(K)} \end{pmatrix}$$

L'interprétation physique des coefficients $\begin{matrix} F' G' \\ F G \end{matrix} \gamma^{(K)}$ est simple. Pour une valeur de K donné nous obtenons, à partir de (IV.12), un système d'équations couplées. Les coefficients du type $\begin{matrix} F G \\ F' G' \end{matrix} \gamma^{(K)}$ caractérisent la vitesse de disparition de la grandeur $\begin{matrix} F G \\ \rho_Q^{(K)} \end{matrix}$ (terme diagonal du système d'équations couplées). Les coefficients du type $\begin{matrix} F' G' \\ F G \end{matrix} \gamma^{(K)}$ avec $F, G \neq F', G'$ représentent des transferts soit de population, d'orientation, d'alignement, etc... Nous étudierons plus loin séparément en détail les diverses possibilités.

Les équations (IV.11) et (IV.12) décrivent l'évolution de la matrice densité dans une base couplée. Or, avec les hypothèses effectuées au paragraphe (IV-A-1), la relaxation, n'agissant pendant la collision que dans l'espace électronique, est plus facilement décrite dans une base découplée. En utilisant le développement (IV.5) et l'équation (I.26) :

$$(IV.13) \quad \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} k k' \\ \rho_{qq'} \end{pmatrix} = -\gamma^{(k)} \cdot \begin{pmatrix} k k' \\ \rho_{qq'} \end{pmatrix}$$

où les $\gamma^{(k)}$ sont les coefficients de relaxation électronique de l'atome sans spin nucléaire étudié dans les deux premiers chapitres.

Les systèmes (IV.12) et (IV.13) se correspondent par un changement de base; en utilisant (IV.8) et (IV.9), on déduit immédiatement de (IV.13) :

$$(IV.14) \quad \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} F G \\ \rho_Q^{(K)} \end{pmatrix} = - \sum_{F' G'} \sum_{k k'} \gamma^{(k)} \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2F'+1)(2G'+1)(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} J & I & F' \\ J & I & G' \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \begin{matrix} F' G' \\ \rho_Q^{(K)} \end{matrix}$$

4) Coefficients de relaxation

Le système d'équations (IV.14) est bien de la forme (IV.12). En identifiant, nous pouvons obtenir les coefficients $\begin{matrix} F' G' \\ F G \end{matrix} \gamma^{(K)}$ en fonction des coefficients de relaxation $\gamma^{(k)}$ d'un atome isotope sans spin nucléaire :

$$(IV.15) \quad \frac{F'G'}{FG} \gamma^{(K)} = \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2F'+1)(2G'+1)} \sum_k (2k+1) \gamma^{(k)} \times \sum_{k'} (2k'+1) \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & I & F' \\ J & I & G' \\ k & k' & K \end{Bmatrix}$$

Ces expressions (IV.15) nous permettront, à partir des valeurs expérimentales $\gamma^{(k)}$ de calculer les valeurs théoriques $\frac{F'G'}{FG} \gamma^{(K)}$ et de comparer ces valeurs aux résultats expérimentaux.

Remarque: L'expression (IV.15) est symétrique en (F,G) et (F',G'). Nous pouvons en déduire :

$$(IV.16) \quad \frac{F'G'}{FG} \gamma^{(K)} = \frac{FG}{F'G'} \gamma^{(K)}$$

- L'expression (IV.15) est facilement utilisable si on connaît les coefficients 9-j; or peu sont tabulés. MATSUNOBU et TAKEBE (⁸⁸) donnent les valeurs des 9-j de la forme :

$$\begin{Bmatrix} \ell & \ell' & S \\ j & j' & J \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \quad \text{avec } \ell \text{ et } \ell' \text{ entiers.}$$

On peut aussi décomposer chaque 9-j en somme de produits de 6-j en utilisant MESSIAH (²⁵), éq. (41). Mais ici le produit des deux 9-j avec la somme sur k' se met sous la forme d'une somme de produits de quatre coefficients 6-j (JUDD (⁶⁵), éq. 3.25).

Nous avons obtenu en (I-A-6) des expressions très générales pour $\gamma^{(k)}$ en fonction de coefficients A_x (éq. I.70); ces coefficients A_x étant des moyennes sur les vitesses de sommes de coefficients de développement de la "matrice S" qui décrit la collision

$$\gamma^{(k)} = \sum_{x \neq 0} \left[\frac{1}{2J+1} - (-)^{2J+k+x} \begin{Bmatrix} J & J & x \\ J & J & k \end{Bmatrix} \right] A_x = g_{kx}^J \cdot A_x$$

Nous pouvons, dans l'expression (IV.15), remplacer $\gamma^{(k)}$ par cette somme. En utilisant (JUDD (⁶⁵), éq. 3.25) puis en sommant sur k et ensuite sur le paramètre introduit par (⁶⁵), éq. 3.25), nous obtenons :

$$(IV.17) \quad \frac{F'G'}{FG} \gamma^{(K)} = \sum_{x \neq 0} \left[\frac{\delta_{FF'} \delta_{GG'}}{(2J+1)} - (-)^{K+x+G+G'} \cdot \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2F'+1)(2G'+1)} \begin{Bmatrix} F & F' & x \\ J & J & I \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} G & G' & x \\ J & J & I \end{Bmatrix} \right. \\ \left. \times \begin{Bmatrix} F & G & K \\ G' & F' & x \end{Bmatrix} \right] A_x$$

Cette expression est analogue à celle obtenue par OMONT (¹⁹).

5) Approximation séculaire

L'équation (IV.12) est très générale, mais il faut noter que les paramètres $F'G' \rho_Q^K$ ne sont pas tous des constantes. Certains éléments peuvent évoluer à des fréquences propres très différentes de celles du premier membre $FG \rho_Q^K$. Plus précisément, en appelant ΔE_{FG} l'écart d'énergie entre les niveaux F et G, $\Delta E_{F'G'}$ l'écart d'énergie entre les niveaux F' et G', si $(\Delta E_{FG} - \Delta E_{F'G'})$ est très grand devant les inverses des temps d'évolution (relaxation plus émission spontanée) de $FG \rho_Q^K$, on peut négliger au 2ème membre de (IV.12) les termes de couplage avec $F'G' \rho_Q^K$. En d'autres termes, pendant le temps d'évolution, la différence des fréquences d'évolution est telle que les termes de couplage ont une moyenne nulle à cause du grand nombre de précessions. En particulier, si les constantes de temps d'évolution sont grandes devant les périodes hyperfines, dans les équations (IV.12) les termes diagonaux en F sont découplés par cette approximation (approximation séculaire) des termes non diagonaux. Par exemple, les termes de cohérence hyperfine ($F \neq G$) sont alors découplés des grandeurs internes à chaque niveau hyperfin; ${}^{FF} \rho_Q^K$ est découplé de ${}^{FG} \rho_Q^K$ si $G \neq F$).

Ceci entraîne en particulier que si aucune cohérence hyperfine n'est introduite dans l'état excité, la relaxation n'en fera pas apparaître.

Remarque importante. Cela est valable si le champ magnétique est faible. Pour certaines valeurs élevées, il peut se produire des équidistances de niveaux, caractérisés par $\Delta E_{FG} = \Delta E_{F'G'}$ et alors le couplage peut avoir lieu, les fréquences d'évolution étant alors identiques (à la largeur des niveaux près).

En résumé, les équations (IV.13) dans la base découplée et (IV.12) dans la base couplée sont équivalentes, mais pour étudier la relaxation des observables et leurs couplages effectifs, il faut effectuer ensuite sur (IV.12) l'approximation séculaire. Le nouveau système d'équations obtenu après suppression de certains termes de couplage n'est plus équivalent par changement de base au système (IV.13).

B - ETUDE DE L'EVOLUTION PAR RELAXATION DES POPULATIONS DES NIVEAUX HYPERFINS

1) Equations d'évolution. "Vecteurs propres" de la matrice de relaxation

Nous désignerons comme plus haut la population d'un niveau hyperfin F par N_F . Rappelons la relation :

$$(IV.18) \quad {}^{FF} \rho_0^{(0)} = \langle {}^{FF} T_0^{(0)\dagger} \rangle = \frac{N_F}{\sqrt{2F+1}}$$

En prenant $K = 0$ dans les équations (IV.12), nous obtenons :

$$(IV.19) \quad \frac{d}{dt} \rho_{FF}^{(0)} = - \sum_{F'} \frac{F'F'}{FF} \gamma^{(0)} \cdot \rho_{F'F'}^{(0)}$$

Les populations des niveaux hyperfins sont couplées entre elles. Les termes $\frac{F'F'}{FF} \gamma^{(0)}$ avec $F \neq F'$ représentent l'effet sur la vitesse d'évolution de la population du niveau F du transfert d'atomes provenant du niveau F' .

En multipliant l'équation (IV.19) par $\sqrt{2F+1}$ et, en sommant sur F , en utilisant (IV.14) et MESSIAH ((25), app. c, éq. (42), éq. (35 b) et (37)), on obtient facilement :

$$(IV.20) \quad \frac{d}{dt} \left(\sum_F N_F \right) = -\gamma^{(0)} \left(\sum_{F'} N_{F'} \right)$$

qui représente la disparition de la population totale des niveaux hyperfins. Si $\gamma^{(0)} = 0$, cette population est conservée et : $\frac{d}{dt} \left(\sum_F N_F \right) = 0$ ou encore :

$$(IV.21) \quad \frac{d}{dt} \left(\sum_F \sqrt{2F+1} \rho_{FF}^{(0)} \right) = 0$$

La combinaison linéaire $\sum_F \sqrt{2F+1} \rho_{FF}^{(0)}$ est donc un "vecteur propre" de la matrice de relaxation.

Remarque importante. Pour l'étude de l'évolution des populations, il semble plus compliqué (moins physique) d'utiliser les paramètres $\rho_{FF}^{(0)}$ au lieu des populations N_F . Il faut remarquer que si on effectue dans (IV.19) ce changement (comme tout autre changement de facteur de normalisation), les coefficients de relaxation $\frac{FF}{FF} \gamma^{(0)}$ qui sont diagonaux sont inchangés, alors que les coefficients de transfert $\frac{F'F'}{FF} \gamma^{(0)}$ avec ($F \neq F'$) sont remplacés par des coefficients qui leur sont proportionnels; mais on perd, en particulier, la symétrie entre F et F' ($\frac{F'F'}{FF} \gamma^{(0)}$ devient différent de $\frac{FF}{F'F'} \gamma^{(0)}$), la matrice de relaxation ainsi obtenue n'est plus symétrique. Il faut faire très attention à cela si on désire déduire des sections efficaces à partir des coefficients de relaxation par une relation du type :

$$\gamma = n v \sigma$$

Elles peuvent être définies sans ambiguïté pour les coefficients diagonaux mais pas pour les coefficients de transfert, elles dépendent alors de la normalisation choisie.

Un moyen d'éviter cette difficulté est de diagonaliser la matrice de relaxation, ce qui est possible puisqu'elle est symétrique. Effectuer cela dans le cas général à partir des équations (IV.14) est ardu et pénible. Nous allons trouver les autres "vecteurs propres" de la relaxation autrement.

Nous remarquons que les populations ne sont couplées qu'entre elles. Or, leurs fréquences propres d'évolution sont toutes identiques et nulles. Aussi les équations (IV.12) peuvent être utilisées sans faire l'approximation séculaire pour $K = 0$; le système équivalent (IV.13) dans la base découplée peut alors être utilisé sans modification pour cette étude.

Considérons les produits tensoriels d'ordre 0 (éq. (III.6))

$$(IV.22) \quad kk_V^{(0)} = \sum_q \langle k k q - q \mid 0 0 \rangle J_{T_q}(k) \cdot II_{T_{-q}}(k)$$

- Notons que $kk_V^{(0)}$ est proportionnel au produit scalaire S_k défini par :

$$S_k = (J_{T_q}(k) \cdot II_{T_{-q}}(k)) = \sum_q (-)^q J_{T_q}(k) \cdot II_{T_{-q}}(k)$$

$$(IV.23) \quad S_k = (-)^k \sqrt{2k+1} \quad kk_V^{(0)}$$

Les valeurs moyennes $\langle kk_V^{(0)\dagger} \rangle$ sont des combinaisons linéaires des populations des niveaux hyperfins.

Calculons leurs dérivées par rapport au temps dues aux collisions :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle kk_V^{(0)\dagger} \rangle &= \sum_q \langle k k q - q \mid 0 0 \rangle \frac{d}{dt} \langle (J_{T_q}(k) \cdot II_{T_{-q}}(k))^\dagger \rangle \\ &= \sum_q \langle k k q - q \mid 0 0 \rangle \frac{d}{dt} \cdot \rho_{q -q}^{kk} \end{aligned}$$

En utilisant (IV.13) et en recombinant :

$$(IV.24) \quad \frac{d}{dt} \langle kk_V^{(0)\dagger} \rangle = -\gamma(k) \langle kk_V^{(0)\dagger} \rangle$$

Nous en déduisons le résultat important (89) :

- Les valeurs moyennes $\langle kk_V^{(0)\dagger} \rangle$, ou toute autre grandeur proportionnelle comme $\langle S_k \rangle$, sont "vecteurs propres" de la relaxation.

- De plus, les constantes de temps sont celles de la relaxation de l'isotope sans spin nucléaire.

Explicitons ces valeurs moyennes en fonction des populations. Ceci se fait facilement en décomposant $kk_V^{(0)}$ suivant la base couplée (éq. III.7)

$$(IV.25) \quad kk_V^{(0)} = \sum_F (2F+1)(2k+1) \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & F \\ k & k & 0 \end{Bmatrix} FF_T^{(0)}$$

$$(IV.26) \quad \langle k k_V^{(0)\dagger} \rangle = \sum_F (-)^{I+J+F+k} \sqrt{2k+1} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J & k \end{Bmatrix} \sqrt{2F+1} \langle FF_T^{(0)\dagger} \rangle$$

L'équation (IV.26) donne ainsi les combinaisons linéaires des populations qui diagonalisent la "matrice de relaxation" des populations. Pour $k = 0$, nous retrouvons la somme des populations.

2) Applications. Cas du Mercure 199 (I = 1/2) et 201 (I = 3/2)

Nous allons expliciter ces résultats dans le cas de la relaxation des isotopes impairs du mercure dans l'état 6^3P_1 . Puisque $J = 1$, la relaxation des isotopes pairs (en l'absence de "quenching") est caractérisée par deux constantes $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ relatives à l'orientation et à l'alignement.

- Isotope 199 (I = 1/2). L'état excité étudié comporte deux niveaux hyperfins $F = 1/2$ et $F = 3/2$. Les populations $N_{1/2}$ et $N_{3/2}$ de ces deux niveaux sont couplées. A part la population totale $N_{1/2} + N_{3/2}$ qui relaxe avec la constante $\gamma^{(0)}$ ($\gamma^{(0)} = 0$ en l'absence de quenching), le deuxième vecteur propre est proportionnel à $\langle S_1 \rangle$, donc au produit scalaire $\langle \vec{I} \cdot \vec{J} \rangle$; l'équation (IV.26) nous donne immédiatement la combinaison linéaire : $(2N_{1/2} - N_{3/2})$ d'où :

$$(IV.27) \quad \frac{d}{dt} (2N_{1/2} - N_{3/2})_{coll.} = -\gamma^{(1)} \cdot (2N_{1/2} - N_{3/2})$$

$\gamma^{(1)}$ constante de relaxation de l'orientation d'un isotope pair du mercure.

Notons que, dans les équations (IV.19), le coefficient de transfert $\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)}$ (qui est égal à $\begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)}$) s'exprime en fonction de $\gamma^{(1)}$; il en est de même pour $\begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)}$ et $\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)}$:

$$(IV.28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)} = + \frac{2}{3} \gamma^{(1)}; \quad \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)} = + \frac{1}{3} \gamma^{(1)} \\ \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)} = \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \gamma^{(0)} = - \frac{\sqrt{2}}{3} \gamma^{(1)} \end{array} \right.$$

Les équations d'évolution des populations s'écrivent :

$$(IV.29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} N_{1/2} = - \frac{2}{3} \gamma^{(1)} N_{1/2} + \frac{1}{3} \gamma^{(1)} N_{3/2} \\ \frac{d}{dt} N_{3/2} = + \frac{2}{3} \gamma^{(1)} N_{1/2} - \frac{1}{3} \gamma^{(1)} N_{3/2} \end{array} \right.$$

- Isotope 201 (I = 3/2). Il y a trois niveaux hyperfins $F = 1/2$, $F = 3/2$ et $F = 5/2$. A part la population totale $N_{1/2} + N_{3/2} + N_{5/2}$, nous avons deux autres "vecteurs propres".

L'un est obtenu pour $k = 1$; la combinaison linéaire correspondante est proportionnelle à $\langle S_1 \rangle$ ou du produit scalaire $\langle \vec{I} \cdot \vec{J} \rangle$. En utilisant (IV.26) et en prenant des coefficients entiers, nous

obtenons la combinaison linéaire $5 N_{1/2} + 2 N_{3/2} - 3 N_{5/2}$.

L'autre est obtenu pour $k = 2$; la combinaison linéaire cherchée est proportionnelle à $\langle S_2 \rangle$ ou au produit scalaire des tenseurs d'ordre 2 : $\langle I^{(2)} \cdot J^{(2)} \rangle$. En utilisant (IV.26), nous obtenons $(5 N_{1/2} - 4 N_{3/2} + N_{5/2})$.

D'où les équations d'évolution :

$$(IV.30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} (N_{1/2} + N_{3/2} + N_{5/2}) = 0 \\ \frac{d}{dt} (5 N_{1/2} + 2 N_{3/2} - 3 N_{5/2}) = -\gamma^{(1)} (5 N_{1/2} + 2 N_{3/2} - 3 N_{5/2}) \\ \frac{d}{dt} (5 N_{1/2} - 4 N_{3/2} + N_{5/2}) = -\gamma^{(2)} (5 N_{1/2} - 4 N_{3/2} + N_{5/2}) \end{array} \right.$$

Avec des conditions initiales données et des termes sources s'il y en a, le calcul des diverses populations est immédiat. Notons que lorsque la relaxation est très grande devant les autres causes d'évolution, les deux combinaisons linéaires trouvées s'annulent à l'état stationnaire et la répartition entre les différents niveaux hyperfins s'effectue suivant leurs poids statistiques. Si la relaxation n'est pas très forte et si $\gamma^{(1)} \neq \gamma^{(2)}$, les transferts ne sont pas exactement suivant les poids statistiques.

Autres cas. Ce résultat (IV.24) généralise celui obtenu par Mme M.A. BOUCHIAT (⁹⁰) lors de l'étude de la relaxation d'un alcalin dans l'état fondamental pour des collisions n'affectant que le spin électronique \vec{S} ; il en est de même pour les collisions d'échange entre alcalins (⁹¹), en l'absence de polarisation électronique du deuxième atome. Dans ces deux cas, $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ relaxe avec une seule constante de temps qui, dans le cas du rétrécissement extrême, serait celle du spin électronique d'un alcalin sans spin nucléaire.

Enfin, nous pouvons expliciter les équations (IV.17) pour $K = 0$ pour obtenir les coefficients $\frac{F'F'}{F F} \gamma^{(0)}$ en fonction des paramètres A_x :

$$(IV.31) \quad \frac{F'F'}{F F} \gamma^{(0)} = \sum_{x \neq 0} \left[\frac{\delta_{FF'}}{2J+1} - \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} F & F' & x \\ J & J & I \end{array} \right\}^2 \right] A_x$$

- Cette étude résout complètement le problème du transfert par collision entre les niveaux hyperfins, si on se limite à l'étude des populations sans observation des orientations, alignements, etc...

C - ETUDE DE L'EVOLUTION DE L'ORIENTATION DES NIVEAUX HYPERFINS. TRANSFERTS D'ORIENTATION

1) Equations d'évolution

Elles sont données par les équations (IV.12) pour $K = 1$. Elles comprennent des termes du type ${}_{\rho}^{FG}(1)_q$ avec $F \neq G$ qui représentent des cohérences hyperfines de type orientation et qui ont des fréquences d'évolution propre de l'ordre des fréquences hyperfines, du moins en champ faible. L'approximation séculaire, comme nous l'avons indiqué en (IV-A-5), permet de les découpler de termes du type ${}_{\rho}^{FF}(1)_q$ qui évoluent à des fréquences propres de l'ordre des fréquences Zeeman. Ce découplage n'est plus permis si des fréquences d'évolution propres deviennent voisines, en particulier au voisinage de croisements de niveaux. Nous en étudierons un cas plus loin. Donc, en champ faible, nous pouvons écrire :

$$(IV.32) \quad F \neq G \quad \frac{d}{dt} {}_{\rho}^{FG}(1)_q = - \frac{FG}{FG\gamma} {}_{\rho}^{FG}(1)_q$$

$$(IV.33) \quad F = G \quad \frac{d}{dt} {}_{\rho}^{FF}(1)_q = - \sum_{F'} \frac{F'F'}{FF\gamma} {}_{\rho}^{F'F'}(1)_q$$

Par les équations (IV.33), nous voyons que les "orientations" des niveaux hyperfins sont couplées entre elles. Un terme du 2ème membre de la forme $\frac{FF}{FF\gamma} {}_{\rho}^{FF}(1)_q$ représente la vitesse de désorientation de ce niveau par le processus de collision et un terme du type $\frac{F'F'}{FF\gamma} {}_{\rho}^{F'F'}(1)_q$ représente un transfert d'orientation du niveau F' au niveau F . Les équations (IV.33) ne décrivent que les effets des collisions. D'autres causes d'évolution externes peuvent se superposer à celle-ci, en particulier : l'émission spontanée à partir du niveau, qui se caractérise par une matrice d'évolution diagonale, et un champ magnétique. La présence d'un champ magnétique n'influe pas sur les grandeurs longitudinales $q = 0$, aussi dans ce cas les équations (IV.33) sont-elles toujours valables. Il n'en est pas de même pour les grandeurs transversales $q = \pm 1$. Elles évoluent à des fréquences Zeeman; si le champ est assez fort pour que ces fréquences diffèrent nettement (écart très supérieur à la largeur naturelle du niveau), le couplage n'a plus d'effet et les termes correspondant peuvent être enlevés des équations (IV.33). Dans ce cas, les "orientations transversales" de chacun des niveaux hyperfins relaxent de façon indépendante les unes des autres, avec une seule constante de temps, comme c'est le cas pour les cohérences hyperfines en champ faible.

Notons enfin que si le champ magnétique est assez fort, les différences d'énergie entre sous-niveaux Zeeman d'un même niveau hyperfin peuvent devenir inégales. Si l'écart correspondant est supérieur à la largeur naturelle, la description de l'atome à l'aide d'opérateurs tensoriels n'est plus adéquate. Il faut utiliser de préférence une base $| F, m_F \rangle$ et dans cette base chaque terme non diagonal de la matrice densité évolue séparément, sauf au voisinage de points où deux couples de niveaux ont la même séparation.

- Pour $K = 1$, les équations (IV.15) donnent, pour $F = G$, $F' = G'$:

$$(IV.34) \quad \begin{matrix} F'F' \\ F F \end{matrix} \gamma^{(1)} = (2F+1)(2F'+1) \sum_k (2k+1) \gamma^{(k)} \sum_{k'} (2k'+1) \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & F \\ k & k' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & I & F' \\ J & I & F' \\ k & k' & 1 \end{Bmatrix}$$

Nous pouvons faire remarquer tout de suite que les deux $9-j$ ont chacun deux lignes identiques. Leurs propriétés de symétrie (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, p. 917) permettent de dire qu'ils ne sont différents de zéro que si $k + k' + 1$ est pair soit $(k+k')$ impair. Cette remarque simplifie les calculs explicites en enlevant des termes des sommes à effectuer.

2) Application. Isotopes impairs du mercure

- Isotope 199. $I = 1/2$

Pour l'étude des orientations des niveaux hyperfins les relations (IV.34) nous permettent de calculer facilement les coefficients de la matrice de relaxation nécessaires. Comme $J = 1$, k ne peut prendre que les valeurs 1 et 2 et la condition $(k + k')$ impair impose pour k' les valeurs respectivement 0 et 1 (k' ne pouvant prendre pour $I = 1/2$ que les valeurs 0 et 1). Nous obtenons ainsi, en utilisant ⁽⁸⁸⁾ :

$$(IV.35) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} = \frac{1}{27} (6 \gamma^{(1)} + 20 \gamma^{(2)}) \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} = \frac{1}{27} (15 \gamma^{(1)} + 2 \gamma^{(2)}) \\ \frac{1}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} = \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} = \frac{\sqrt{10}}{27} (3 \gamma^{(1)} - 2 \gamma^{(2)}) \\ \frac{3}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} \end{array} \right.$$

Si nous connaissons $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ théoriquement ou expérimentalement, nous sommes en mesure de calculer les 3 coefficients ci-dessus. Or, théoriquement, nous avons vu au chapitre II que $\gamma^{(1)}$ était la constante la mieux déterminée et que le rapport $\zeta = \frac{\gamma^{(2)}}{\gamma^{(1)}}$ dépendait beaucoup de l'approximation utilisée. Aussi, nous allons exprimer (IV.35) en fonction des deux paramètres $\gamma^{(1)}$ et ζ :

$$(IV.36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} = \gamma^{(1)} \cdot \left(\frac{6 + 20 \zeta}{27} \right) \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} = \gamma^{(1)} \cdot \left(\frac{15 + 2 \zeta}{27} \right) \\ \frac{1}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} = \gamma^{(1)} \cdot \frac{(3 - 2 \zeta) \sqrt{10}}{27} \end{array} \right.$$

Pour $J = 1$, le rapport $1/\zeta$ est égal à $5/3$ (valeur maximum) dans le cas de l'approximation scalaire (II-D-1) (et celui des collisions faibles ou asymptotiques), égal à des valeurs comprises entre 1 et 1,25 (éq. II.99 et II.109) pour les autres approximations. ζ est donc toujours compris entre $3/5$ et 1. La valeur 1 est obtenue lorsque l'on fait l'hypothèse que la collision est complètement désorientante et désalignante : ($P_1 = P_2 = 1$), ou, en d'autres termes, que l'atome après collision a une probabilité égale de se trouver dans n'importe quel sous-niveau Zeeman de m_J donné.

Nous en déduisons que les coefficients de $\gamma^{(1)}$ de (IV.36) sont compris entre les valeurs extrêmes suivantes :

	ζ	$3/5$	1
(IV.37)	$\begin{matrix} 1/2 & 1/2\gamma^{(1)} \\ 1/2 & 1/2 \end{matrix}$	$\frac{2}{3} (\approx 0,67)$	$\frac{26}{27} (\approx 0,965)$
	$\begin{matrix} 3/2 & 3/2\gamma^{(1)} \\ 3/2 & 3/2 \end{matrix}$	$\frac{3}{5} (\approx 0,60)$	$\frac{17}{27} (\approx 0,63)$
	$\begin{matrix} 1/2 & 1/2\gamma^{(1)} \\ 3/2 & 3/2 \end{matrix}$	$\frac{\sqrt{10}}{15} (\approx 0,210)$	$\frac{\sqrt{10}}{27} (\approx 0,117)$

Nous constatons que les coefficients diagonaux sont inférieurs à 1, la désorientation à l'intérieur d'un niveau hyperfin est plus faible que celle du moment électronique de l'isotope pair. Ceci est dû au fait que nous avons supposé que le spin nucléaire n'était pas touché par la collision, donc qu'une partie de l'orientation y était "stockée"; la désorientation ne peut jamais être totale.

De plus, nous remarquons que le coefficient de transfert est toujours positif. D'après les équations (IV.12), ceci signifie que l' "orientation transférée" par collision d'un niveau hyperfin à un autre est de signe opposé à celle du niveau initial. Il faut bien prendre garde au fait qu'il ne s'agit pas là d'une règle générale. Dans ce cas précis, \vec{I} et \vec{F} sont parallèles pour $F = 3/2$ et antiparallèles pour $F = 1/2$ en prenant un modèle vectoriel. Si \vec{I} garde son orientation lors de la collision et si \vec{J} est presque complètement désorienté, lors du recouplage avec transfert d'un niveau à l'autre, l'orientation de F change de signe car $\langle \vec{F} \cdot \vec{I} \rangle$ prend des signes opposés pour les deux niveaux hyperfins.

Notons que le coefficient de désorientation du niveau $F = 3/2$: $\left(\begin{matrix} 3/2 & 3/2\gamma^{(1)} \\ 3/2 & 3/2 \end{matrix} \right)$ est pratiquement insensible au paramètre ζ donc à l'approximation de calcul utilisée. Celui du niveau 1/2 en dépend nettement plus. Quant au transfert d'orientation, il est maximum en valeur absolue pour $\zeta = 3/5$, c'est le cas où, en moyenne, l'orientation de \vec{J} n'était pas seulement annulée mais en partie renversée, ce qui explique qualitativement l'augmentation du transfert lorsque \vec{J} se recouple avec \vec{I} .

Le système (IV.33) étant constitué de deux équations couplées, les orientations des deux niveaux hyperfins vont évoluer chacune avec deux constantes de relaxation, une pour chaque "vecteur propre de la relaxation". Ce sont les valeurs propres de la matrice de relaxation. Les expressions (IV.36) permettent de les calculer. Elles sont proportionnelles à $\gamma^{(1)}$, donc à la pression du gaz étranger et les coefficients de proportionnalité sont solutions de l'équation :

$$(IV.38) \quad \lambda^2 - \lambda \left(\frac{21 + 22 \zeta}{27} \right) + \frac{16}{27} \zeta = 0$$

Ils dépendent du paramètre ζ ; pour les valeurs extrêmes, nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{lll} \zeta = 1 & \lambda = 1 & \text{et } 16/27 \quad (\approx 0,593) \\ \zeta = 3/5 & \lambda = 0,847 & \text{et } 0,42 \end{array} \right.$$

De même, les vecteurs propres de la relaxation dépendent du paramètre ζ , donc ne sont pas a priori des combinaisons simples des orientations des deux niveaux.

Enfin, nous pouvons donner, à partir de (IV.31), les expressions des coefficients γ en fonction des A_x :

$$(IV.38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} = \frac{11}{27} A_1 + \frac{1}{3} A_2 \\ \begin{array}{l} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \end{array} = \frac{7}{54} A_1 + \frac{3}{10} A_2 \\ \begin{array}{l} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} = -\frac{\sqrt{10}}{54} A_1 + \frac{\sqrt{10}}{30} A_2 \end{array} \right.$$

Pour terminer cette étude de l'isotope 199, il reste à décrire l'évolution de la cohérence hyperfine ${}^3_2 \frac{1}{2} \rho_q^{(1)}$. Elle relaxe isolément avec une seule constante de temps, donnée par le coefficient

${}^3_2 \frac{1}{2} \gamma^{(1)}$, calculée à partir de (IV.15) :

$$(IV.39) \quad \begin{array}{l} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} \\ \frac{3}{2} \frac{1}{2} \end{array} = \frac{11}{28} \gamma^{(1)} + \frac{5}{54} \gamma^{(2)} = \gamma^{(1)} \frac{1}{54} (33 + 5 \zeta)$$

Dans nos expériences, nous n'introduirons jamais de cohérence hyperfine, aussi elle sera toujours nulle.

- Isotope 201. I = 3/2

Il y a trois niveaux hyperfins, tous de moments cinétiques F différents de zéro, donc trois orientations, une par niveau, qui vont être couplées entre elles. Les coefficients γ ont été calculés de la même façon :

$$(IV.40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) = \frac{11}{36} \gamma(1) + \frac{65}{108} \gamma(2) = \gamma(1) \cdot \frac{33 + 65 \zeta}{108} \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1) = \frac{74}{225} \gamma(1) + \frac{332}{675} \gamma(2) = \gamma(1) \frac{222 + 332 \zeta}{675} \\ \frac{5}{2} \frac{5}{2} \gamma(1) = \frac{49}{100} \gamma(1) + \frac{9}{100} \gamma(2) = \gamma(1) \cdot \frac{49 + 9 \zeta}{100} \end{array} \right.$$

$$(IV.41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \gamma(1) = \frac{7 \sqrt{10}}{90} \gamma(1) - \frac{32 \sqrt{10}}{270} \gamma(2) = -\gamma(1) \frac{(32 \zeta - 21) \sqrt{10}}{270} \\ \frac{3}{2} \frac{5}{2} \gamma(1) = -\frac{\sqrt{14}}{50} \gamma(1) - \frac{8 \sqrt{14}}{150} \gamma(2) = -\gamma(1) \frac{(3 + 8 \zeta) \sqrt{14}}{150} \\ \frac{5}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) = -\frac{\sqrt{35}}{20} \gamma(1) + \frac{\sqrt{35}}{60} \gamma(2) = -\gamma(1) \frac{(3 - \zeta) \sqrt{35}}{60} \end{array} \right.$$

Comme pour l'isotope 199, les coefficients diagonaux dépendent de ζ mais restent toujours inférieurs à 1. Les coefficients de transfert ($3/2 \leftrightarrow 5/2$) et ($5/2 \leftrightarrow 1/2$) sont toujours négatifs, c'est-à-dire, en revenant aux équations (IV.12), que les orientations transférées sont du signe de l'orientation du niveau de départ. Ceci est dû au fait que le spin nucléaire est plus important et que c'est lui qui impose son orientation. Il faut remarquer que le coefficient de transfert ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) s'annule pour $\zeta = 21/32$, soit $\frac{\gamma(1)}{\gamma(2)} = \frac{32}{21} \approx 1,52$. Aussi, pour les collisions asymptotiques (à grand paramètre d'impact, collisions faibles) pour lesquelles $\frac{\gamma(1)}{\gamma(2)} = \frac{5}{3}$ le coefficient de transfert est positif, mais quelles que soient les approximations utilisées, avec les faibles paramètres d'impact $\frac{\gamma(1)}{\gamma(2)}$ devient plus faible, nettement inférieur à 1,52 et en moyenne ce coefficient est aussi négatif.

On peut aussi expliciter les coefficients γ en fonction des A_x :

$$(IV.42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) = \frac{19}{54} A_1 + \frac{1}{3} A_2 \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1) = \frac{7 \times 29}{27 \times 25} A_1 + \frac{3 \times 13}{125} A_2 \\ \frac{5}{2} \frac{5}{2} \gamma(1) = \frac{19}{150} A_1 + \frac{34}{125} A_2 \end{array} \right.$$

$$(IV.43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) = -\frac{5\sqrt{10}}{27 \times 4} A_1 + \frac{\sqrt{10}}{300} A_2 \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1) = -\frac{3\sqrt{14}}{100} A_1 - \frac{13\sqrt{14}}{500} A_2 \\ \frac{5}{2} \frac{5}{2} \gamma(1) = 0 - \frac{\sqrt{35}}{50} A_2 \end{array} \right.$$

Comme pour l'isotope 199, chaque terme de cohérence hyperfine du type orientation évolue indépendamment, avec une seule constante de temps.

D - EVOLUTION DE L'ALIGNEMENT DES NIVEAUX HYPERFINS

On peut effectuer exactement la même étude que pour l'orientation. Les équations d'évolution sont obtenues à partir de (IV.12) et (IV.14) avec $K = 2$. La discussion générale est identique à la précédente, des transferts d'alignement sont possibles entre niveaux de $F \geq 1$. Nous allons étudier tout de suite le cas du mercure.

- Isotope 199 - I = 1/2

Seul le niveau $F = 3/2$ peut contenir de l'alignement. Celui-ci n'est couplé à aucun autre. Il relaxe donc avec une seule constante de temps. La constante de relaxation correspondante est obtenue facilement à partir de (IV.15) en remarquant que $(k + k')$ doit être pair :

$$(IV.44) \quad \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(2) = \frac{2}{3} \gamma(1) + \frac{1}{3} \gamma(2) = \gamma(1) \cdot \frac{2 + \zeta}{3}$$

- Isotope 201 - I = 3/2

Parmi les trois niveaux hyperfins, deux seulement ($F = 3/2$ et $F = 5/2$) peuvent avoir de l'alignement. Leurs équations d'évolution (IV.12) ou (IV.14) sont couplées. Les 9-j de l'équation (IV.15) ne contiennent plus de moments égaux à 1/2 et nous n'en avons pas de table. Aussi, avons-nous utilisé l'équation (3.25) de JUDD (⁶⁵)

$$(IV.45) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(2) = \frac{38}{75} \gamma(1) + \frac{12}{25} \gamma(2) = \gamma(1) \cdot \frac{38 + 36 \zeta}{75} \\ \frac{5}{2} \frac{5}{2} \gamma(2) = \frac{27}{50} \gamma(1) + \frac{9}{50} \gamma(2) = \gamma(1) \cdot \frac{27 + 9 \zeta}{50} \\ \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(2) = \frac{\sqrt{21}}{75} \gamma(1) - \frac{4\sqrt{21}}{75} \gamma(2) = \gamma(1) \frac{(3 - 4 \zeta) \sqrt{21}}{75} \end{array} \right.$$

Nous constatons que le coefficient de transfert s'annule pour $\zeta = 3/4$ ou $\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = \frac{4}{3} = 1,33$. Cette valeur est proche des valeurs théoriques trouvées au chapitre II. Nous devons donc nous attendre à un transfert d'alignement faible. Pour les valeurs extrêmes de ζ nous obtenons pour les trois coefficients de (IV.45) respectivement, dans l'ordre, les valeurs : 0,795, 0,65 et +0,0366 pour $\zeta = 3/5$ et les valeurs 0,987, 0,72 et -0,0655 pour $\zeta = 1$. Les valeurs théoriques de $\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}}$ étant surtout comprises entre 1 et 4/3, le coefficient de transfert doit donc être négatif mais très faible.

- Physiquement, l'annulation du coefficient correspond au fait que, dans ce cas, en moyenne, s'il y a transfert d'un niveau à l'autre, l'alignement d'origine électronique transféré compense exactement l'alignement nucléaire qui est resté.

E - ELARGISSEMENT DES COURBES DE CROISEMENT DE NIVEAUX

1) Cas général

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la relaxation par collision de la cohérence entre deux niveaux en champ assez fort. Cette cohérence (élément non diagonal de la matrice densité) peut être créée et observée facilement au voisinage d'un point de croisement, elle devient alors une grandeur statique. Nous supposons que le croisement étudié est à deux niveaux seulement et qu'il est bien isolé des autres niveaux.

Nous désignerons ces niveaux par α et β et leurs nombres quantiques magnétiques qui sont bien définis par M et N. Nous cherchons la constante de relaxation de $\rho_{MN}^{\alpha\beta}$, coefficient de $|\alpha M\rangle \langle \beta N|$ dans le développement de la matrice densité. A cause de l'approximation séculaire, ce terme n'est couplé à aucun autre (à moins qu'il y ait un autre croisement pour la même valeur du champ, ce que nous excluons). Il nous suffit de connaître pour cela l'effet de la matrice de relaxation $\{\Gamma\}$ sur l'opérateur $|\alpha M\rangle \langle \beta N|$, et dans le résultat, en effectuant l'approximation séculaire, ne garder que le coefficient de $|\alpha M\rangle \langle \beta N|$, c'est-à-dire le terme diagonal. Un calcul analogue a été effectué par OMONT (19) dans le cas des collisions résonnantes.

On connaît facilement l'action de $\{\Gamma\}$ dans une base découplée; son action sur les opérateurs de l'espace électronique est connue (éq. I.26) et nulle sur ceux de l'espace nucléaire. Décomposons les états $|\alpha M\rangle$ et $|\beta N\rangle$ sur une base découplée :

$$(IV.46) \quad |\alpha M\rangle = \sum_{m_J m_I} \langle J I m_J m_I | \alpha M \rangle | J I m_J m_I \rangle$$

$$|\beta N\rangle = \sum_{n_J n_I} \langle J I n_J n_I | \beta N \rangle | J I n_J n_I \rangle$$

Remarque : Les commutations ne portent en fait que sur un seul indice car $m_J + m_I = M$ et $n_J + n_I = N$.

De plus, il faut faire attention au fait que les coefficients du développement ne sont pas des coefficients de CLEBSCH-GORDAN, le couplage J.I peut être quelconque. Dans ces expressions, nous leur donnons la valeur qu'ils ont au voisinage du point de croisement; leurs valeurs changent de manière lente avec le champ magnétique et ces changements représentent les modifications du couplage. Nous avons donc à calculer $\{ \Gamma \} | \alpha M \rangle \langle \beta N |$ puis à projeter le résultat sur $| \alpha M \rangle \langle \beta N |$ soit à calculer :

$$\langle \alpha M | \left[\{ \Gamma \} | \alpha M \rangle \langle \beta N | \right] | \beta N \rangle$$

Nous utilisons (I.3) pour obtenir :

$$(IV.47) \quad | J m_J \rangle \langle J n_J | = \sum_{kq} (-)^{J-n_J} \langle J J m_J -n_J | k q \rangle J J_T(k)$$

d'où

$$(IV.48) \quad \left[\{ \Gamma \} | J m_J \rangle \langle J n_J | \right] = \sum_k \gamma^{(k)} \sum_q (-)^{J-n_J} \langle J J m_J -n_J | k q \rangle J J_T(k)$$

Comme $| I m_I \rangle \langle I n_I |$ est inchangé par $\{ \Gamma \}$, on obtient :

$$(IV.49) \quad \langle \alpha M | \left[\{ \Gamma \} | \alpha M \rangle \langle \beta N | \right] | \beta N \rangle = \sum_{\substack{m_J \\ n_J}} \sum_k | \langle J I m_J m_I | \alpha M \rangle |^2 \times | \langle J I n_J n_I | \beta N \rangle |^2 | \langle J J m_J -n_J | k q \rangle |^2 \cdot \gamma^{(k)}$$

d'où :

$$(IV.50) \quad \frac{d}{dt} \rho_{MN}^{\alpha\beta} = -\gamma_{MN}^{\alpha\beta} \cdot \rho_{MN}^{\alpha\beta}$$

avec

$$(IV.51) \quad \gamma_{MN}^{\alpha\beta} = \sum_{m_J n_J} | \langle J I m_J m_I | \alpha M \rangle |^2 | \langle J I n_J n_I | \beta N \rangle |^2 \sum_k | \langle J J m_J -n_J | k q \rangle |^2 \cdot \gamma^{(k)}$$

2) Cas du mercure. Isotopes 199 et 201

Le mercure 199 dans l'état 6^3P_1 a deux niveaux qui se croisent dans un champ de 7.093 gauss. Ce sont les niveaux qui, en champ faible, sont caractérisés par $(F = 3/2, m_F = -3/2)$ et $(F = 1/2, m_F = 1/2)$. En représentation $| J I, m_J m_I \rangle$ au voisinage du point de croisement, la fonction d'onde du premier niveau est : $| 1 \frac{1}{2}, -1 - \frac{1}{2} \rangle$ et celle du 2ème : $-\sqrt{\frac{2}{3}} | 1 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} | 1 \frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2} \rangle$.

L'équation (IV.51) donne pour ce croisement :

$$(IV.52) \quad \gamma_{-\frac{3}{2} + \frac{1}{2}}^{\alpha \beta} = \frac{1}{3} \gamma^{(1)} + \frac{2}{3} \gamma^{(2)} = \gamma^{(1)} \cdot \frac{1 + 2 \zeta}{3}$$

Le mercure 201 possède quatre croisements très rapprochés. Il est facile, là encore, de calculer les coefficients de relaxation correspondants. Les coefficients $\langle J I m_J m_I | \alpha M \rangle$ nécessaires ont été calculés par J. MEUNIER (⁹²), mais nous n'avons effectué aucune mesure expérimentale sur ces croisements.

F - ETUDE DE LA RELAXATION POUR DE GRANDES STRUCTURES HYPERFINES, ET FORME ASYMPTOTIQUE POUR DES STRUCTURES QUELCONQUES

1) Introduction

Dans toute l'étude de ce chapitre, nous avons supposé que les écarts hyperfins étaient faibles, plus précisément que $\Delta E \cdot \tau_c \ll 1$ où τ_c désigne le temps moyen de collision. L'autre cas extrême est celui où $\Delta E \cdot \tau_c \gg 1$, c'est-à-dire que la structure hyperfine est très grande, l'interaction hyperfine très forte et pendant la collision, \vec{J} et \vec{I} restent couplés et leur résultante \vec{F} , moment cinétique total reste un bon nombre quantique; la conservation de l'énergie interdit les transitions vers les autres niveaux de F différent. Nous sommes alors dans un cas de collision élastique, mais avec un moment cinétique \vec{F} différent de \vec{J} . Le potentiel efficace étant décrit comme un opérateur agissant sur \vec{J} , il suffit d'appliquer le théorème de WIGNER-ECKART pour avoir l'élément de matrice réduit de cet opérateur à l'intérieur du niveau F. Nous avons à résoudre un problème identique à celui qui a été résolu pour \vec{J} dans le deuxième chapitre. Nous pouvons, en particulier, utiliser l'approximation d'ANDERSON que nous avons établie en (II-D-2) pour un moment cinétique J quelconque (éq. (II.93), (II.96), (II.97)). Il n'est pas possible, sans faire d'approximation, de déduire la matrice de relaxation relative au niveau F à partir de celle supposée connue pour J (atome sans spin nucléaire), le système d'équations différentielles à résoudre étant différent.

L'étude du cas précédent paraît superflue car il n'existe pas d'éléments avec des structures hyperfines assez grandes pour que la relation $\Delta E \cdot \tau_c \gg 1$ soit vérifiée, du moins si τ_c reste de l'ordre de 10^{-12} sec. Mais la situation s'applique exactement au cas des grandes structures fines, l'interaction agissant comme nous l'avons vu au chapitre II sur \vec{L} , et le spin électronique n'est touché que par l'intermédiaire de l'interaction L.S; si celle-ci est très forte, J reste un bon nombre quantique (c'est ce que nous avons supposé pour l'état 6^3P_1 du mercure).

Une autre conséquence apparaît si J = 1/2, avec des transitions vers les autres niveaux de structures fines interdites par la règle de conservation de l'énergie. L'interaction initiale étant électro-

statique (tensorielle d'ordre 2) n'aura aucun effet à l'intérieur de ce niveau; les éléments de matrice correspondants seront nuls. On peut alors prévoir une relaxation très faible. Celle-ci ne peut se produire que par l'intermédiaire des interactions magnétiques que nous avons jusque là négligées, ou bien, les écarts d'énergie entre les niveaux de structure fine étant cependant finis, par des termes de couplage qui, quoique faibles, existent entre les niveaux. Si les écarts d'énergie diminuent, ces termes de couplage deviennent plus importants, la relaxation du niveau de $J = 1/2$ est plus forte; le cas limite opposé est celui étudié plus haut où on suppose $\Delta E \cdot \tau_c \ll 1$ (approximation soudaine). Cette situation est celle des alcalins dans leurs niveaux de résonance $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$; l'écart entre les deux niveaux de structure fine croît suivant l'ordre : Na, K, Rb, Cs. Pour le sodium, cet écart est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique à la température ordinaire, pour le césium, il est beaucoup plus élevé. On doit donc s'attendre à une diminution importante de la relaxation du niveau $P_{1/2}$ par des gaz rares lorsque l'on passe du sodium au césium (en même temps qu'une diminution importante du transfert entre les deux niveaux).

2) Cas des grands paramètres d'impact (Collisions faibles)

L'étude complète de la relaxation pour un système avec des écarts d'énergie ΔE quelconque ne peut être faite, dans chaque cas particulier, que sur ordinateur. Cependant, nous pouvons, pour les grands paramètres d'impact, calculer, comme nous l'avons fait au chapitre II, la forme asymptotique.

L'équation de Schrödinger (2.40) doit être modifiée en ajoutant le hamiltonien atomique \mathcal{H}_I qui donne les écarts d'énergie

$$(IV.53) \quad \frac{d\vec{A}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[V_I(t) + \mathcal{H}_I \right] \vec{A}(t)$$

On passe en représentation d'interaction en posant :

$$(IV.54) \quad \vec{A} = e^{-i/\hbar \mathcal{H}_I t} \cdot \vec{a}$$

et l'équation de Schrödinger devient :

$$(IV.55) \quad \frac{d\vec{a}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left[e^{i/\hbar \mathcal{H}_I \cdot t} \cdot V_I(t) \cdot e^{-i/\hbar \mathcal{H}_I \cdot t} \right] \vec{a}(t)$$

Nous prendrons comme potentiel effectif :

$$(IV.56) \quad V_I(t) = \frac{c}{R^6} \cdot \text{JJ}_{\text{TR}}^{(2)}$$

et nous supposerons que le hamiltonien atomique \mathcal{H}_I , en l'absence de collisions, donne des niveaux de moments cinétiques F, G, etc... \mathcal{H}_I peut être un hamiltonien de structure hyperfine, ou fine, \vec{F} et \vec{G}

étant obtenus par couplage de \vec{J} avec un autre moment cinétique.

Nous décomposons, en utilisant le théorème de WIGNER-ECKART, l'opérateur $JJ_{T_R 0}^{(2)}$ en opérateurs $FG_{T_R 0}^{(2)}$ de la base couplée

$$(IV.57) \quad JJ_{T_R 0}^{(2)} = \sum_{F G} FG_{\alpha}^{(2)} \cdot FG_{T_R 0}^{(2)}$$

Les coefficients de la décomposition $FG_{\alpha}^{(2)}$ sont indépendants de la composante q de l'opérateur et sont facilement calculables à l'aide de coefficients 6.j. Nous désignerons par \tilde{V}_{eff} le potentiel efficace en représentation d'interaction :

$$(IV.58) \quad \tilde{V}_{eff} = \frac{c}{R^6} \sum_{F G} FG_{\alpha}^{(2)} \cdot e^{-i/\hbar (E_G - E_F)t} \cdot FG_{T_R 0}^{(2)}$$

Comme nous l'avons vu en (II-D-2) (éq. II.91), l'opérateur $FG_{T_R 0}^{(2)}$ se décompose dans un référentiel fixe avec l'axe Oz perpendiculaire au plan de la collision en :

$$(IV.59) \quad FG_{T_R 0}^{(2)} = -\frac{1}{2} FG_{T_0}^{(2)} - \sqrt{\frac{3}{8}} \left[FG_{T_{+2}}^{(2)} \cdot e^{2i\phi} + FG_{T_{-2}}^{(2)} \cdot e^{-2i\phi} \right]$$

La décomposition ne dépend pas des moments cinétiques F et G et est liée uniquement aux propriétés de transformation par rotation des opérateurs tensoriels.

La solution asymptotique de l'équation de Schrödinger est donnée par le premier terme du développement de MAGNUS (éq. II.92)

$$(IV.60) \quad s = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{V}_{eff}(t) dt + \dots$$

En développant $\tilde{V}_{eff}(t)$ selon (IV.57) et (IV.59), nous avons calculé trois types d'intégrales

- 1) - $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{R^6} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{GF} \cdot t} dt$ coefficient de $FG_{T_0}^{(2)}$
- 2) - $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos 2\phi}{R^6} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{GF} \cdot t} dt$
- 3) - $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin 2\phi}{R^6} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{GF} \cdot t} dt$

Nous avons posé $E_{GF} = E_G - E_F$. Pour les calculer, nous effectuons le changement de variable :

$x = v \frac{t}{b} = \text{tg } \phi$. En mettant $\frac{1}{vb^5}$ en facteur, nous obtenons, en posant

$$\lambda = \frac{b}{v} \frac{E_{GF}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E_{GF} \cdot \tau_c$$

$$(IV.61) \quad \left\{ \begin{aligned} f_0 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\lambda x}}{(1+x^2)^3} dx = \frac{3\pi}{8} e^{-|\lambda|} \left(1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{3}\right) \\ f_c &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\lambda x} \cos 2\phi}{(1+x^2)^3} dx = \frac{\pi}{4} e^{-|\lambda|} \left(1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{2} + \frac{|\lambda|^3}{6}\right) \\ f_s &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\lambda x} \sin 2\phi}{(1+x^2)^3} dx = -i \frac{\pi}{8} \lambda \cdot e^{-|\lambda|} \left(1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{3}\right) \end{aligned} \right.$$

les deux premières intégrales sont des fonctions réelles et paires en λ . La troisième est imaginaire pure et impaire. Pour $\lambda = 0$, nous retrouvons les valeurs obtenues en (II-D-2), soit : $\frac{3\pi}{8}$, $\frac{\pi}{4}$ et 0. Le calcul de ces intégrales a été effectué par la méthode des résidus.

Remarque. Le potentiel en $1/R^6$ permet d'obtenir des intégrales calculables aisément. Il n'en est pas de même pour un potentiel en $1/R^3$, comme celui des collisions résonnantes (OMONT (19)).

A partir de ces résultats, nous pouvons calculer les coefficients du développement de la matrice s selon les opérateurs $FG_T(2)_q$, effectuer les moyennes angulaires pour obtenir avant intégration sur le paramètre d'impact et les vitesses des taux moyens de désorientation, de transfert, etc... : $\begin{matrix} F'G' \\ F G \end{matrix} P(k)$ tels que :

$$\begin{matrix} F'G' \\ F G \end{matrix} \gamma(k) = \int N \rho(v_0) dv_0 \int 2\pi b db \begin{matrix} F'G' \\ F G \end{matrix} P(k)(b, v_0).$$

L'expression qui lie ces coefficients $\begin{matrix} F'G' \\ F G \end{matrix} P(k)$ à la matrice s dans la base couplée a une forme légèrement différente de celle de l'équation (II.38); en effet, il y a plusieurs opérateurs tensoriels d'ordre k et leurs valeurs moyennes couplées. En calculant comme en (I-C-5) :

$$\Delta\rho = \begin{matrix} \text{moyenne} \\ \text{angulaire} \end{matrix} (s \rho s^\dagger - \rho),$$

on obtient (cf. OMONT (19), éq. A.216) :

$$(IV.62) \quad \begin{matrix} F G \\ F'G' \end{matrix} P(k) = \delta_{FF'} \delta_{GG'} - \sum_{xq} (-)^{x+k+F+G'} \begin{matrix} F'F_s(x) \\ q \end{matrix} \begin{matrix} G'G_s(x) \\ q \end{matrix} * \begin{Bmatrix} F' & F & x \\ G & G' & k \end{Bmatrix}$$

- Calculons le coefficient $\begin{matrix} F F \\ F'F' \end{matrix} \rho^{(0)}$ de transfert de population entre les niveaux F et F' .

Nous obtenons :

$$(IV.63) \quad \begin{matrix} F F \\ F'F' \end{matrix} P^{(0)} = - (-)^{F+F'} \sum_q \left| \begin{matrix} F'F_s(2) \\ q \end{matrix} \right|^2 \begin{Bmatrix} F & F & 0 \\ F' & F' & 2 \end{Bmatrix}$$

$$= - \frac{1}{\sqrt{(2F+1)(2F'+1)}} \sum_q \left| \begin{matrix} F'F_s(2) \\ q \end{matrix} \right|^2$$

Dans la somme $\sum \dots$, nous pouvons sortir $\left(\frac{c}{\hbar} \text{FF}'_{\alpha} (2) \frac{1}{vb^5} \right)^2$ et sommer les coefficients sans dimensions de $\text{F}'\text{F}_{\text{T}}(2)_q$.

Pour le coefficient de $\text{F}'\text{F}_{\text{T}}(2)_0$ (avec IV.59 et IV.61)

$$(IV.64) \quad \frac{1}{4} f_0^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{3\pi}{8} \right)^2 e^{-2|\lambda|} (1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{3})^2$$

c'est une fonction paire de λ avec une tangente horizontale à l'origine.

Pour ceux de $\text{F}'\text{F}_{\text{T}}(2)_{+2}$ et $\text{F}'\text{F}_{\text{T}}(2)_{-2}$:

$$(IV.65) \quad \frac{3}{8} |f_c + if_s|^2 = \frac{3}{8} (f_c + if_s)^2 = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{4} \right)^2 e^{-2|\lambda|} \left[1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{2} + \frac{|\lambda|^3}{6} + \lambda \left(\frac{1}{2} + \frac{|\lambda|}{2} + \frac{\lambda^2}{6} \right) \right]^2$$

et

$$(IV.66) \quad \frac{3}{8} |f_c - if_s|^2 = \frac{3}{8} (f_c - if_s)^2 = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{4} \right)^2 e^{-2|\lambda|} \left[1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{2} + \frac{|\lambda|^3}{6} - \lambda \left(\frac{1}{2} + \frac{|\lambda|}{2} + \frac{\lambda^2}{6} \right) \right]^2$$

Les deux termes (IV.65) et (IV.66) sont différents et leur différence dépend du signe de λ .

Mais leur somme n'en dépend pas et :

$$(IV.67) \quad \frac{1}{4} f_0^2 + \frac{3}{8} (f_c + if_s)^2 + \frac{3}{8} (f_c - if_s)^2 = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{4} \right)^2 e^{-2|\lambda|} \left[\frac{3}{2} (1 + |\lambda| + \frac{\lambda^2}{3})^2 + (1 + \frac{3}{2} |\lambda| + \lambda^2 + \frac{|\lambda|^3}{3})^2 + (1 + \frac{|\lambda|}{2})^2 \right]$$

L'équation (IV.67) peut s'écrire aussi :

$$(IV.68) \quad \frac{1}{4} f_0^2 + \frac{3}{4} \left[f_c^2 + |f_s|^2 \right]$$

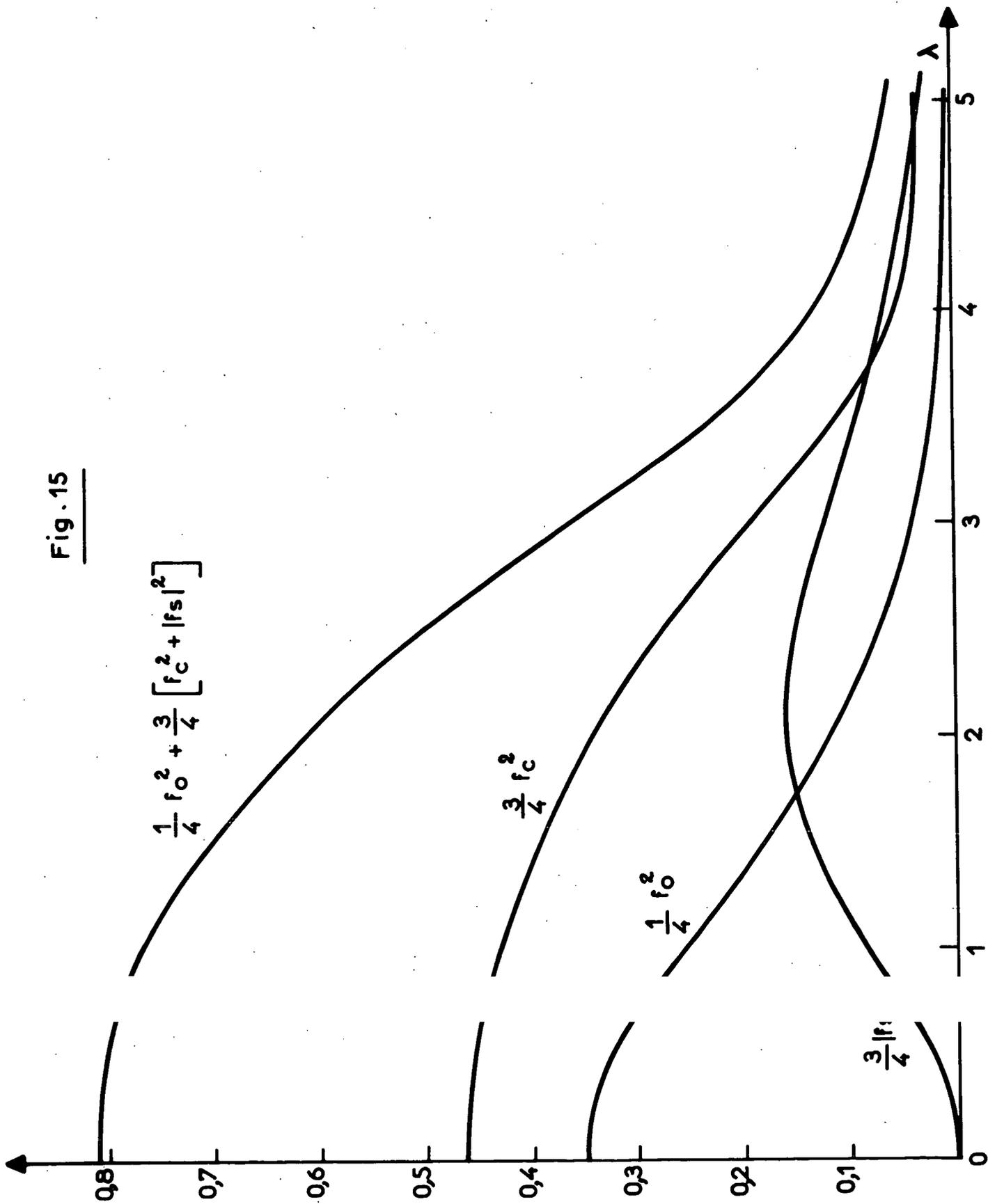
Sur la figure 15 sont représentées les courbes correspondant aux trois termes de (IV.68) et leur somme. Les courbes représentant f_0^2 et f_c^2 sont en forme de cloche, décroissantes en fonction de λ et tendent exponentiellement vers 0 lorsque λ croît. On peut définir une demi-largeur : $\Delta\lambda = 2$ environ.

La courbe représentant $|f_s|^2$ passe par l'origine (avec tangente horizontale), est croissante pour les faibles valeurs de λ , atteint un maximum pour $\lambda \approx 2,1$ environ et décroît ensuite quand $\lambda \rightarrow \infty$. La somme (IV.68) à laquelle le coefficient de transfert $\frac{\text{F}'\text{F}}{\text{F}'\text{F}}, P^{(0)}$ est proportionnel a une dérivée première nulle à l'origine ainsi que la dérivée seconde et troisième.

Rappelons que le paramètre λ est égal à $\frac{1}{\hbar} E_{\text{GF}} \cdot \tau_c$. La région $\lambda \ll 1$ correspond à $\tau_c \ll \frac{\hbar}{E_{\text{GF}}}$, c'est-à-dire un temps de collision très court, le spectre de Fourier de la perturbation comprend alors des fréquences élevées et la probabilité de transition est forte. Inversement, si $\lambda \gg 1$, $\tau_c \gg \frac{\hbar}{E_{\text{GF}}}$, la collision est lente et l'écart d'énergie trop grand pour que des transitions soient induites.

Le calcul du terme du deuxième ordre en potentiel apporterait bien sûr des modifications à ces résultats. En particulier des termes imaginaires apparaissent alors dans les $\frac{\text{F}'\text{G}}{\text{F}'\text{G}}, \gamma^{(k)}$ correspondant

Fig. 15



à des déplacements des transitions. De plus, des approximations sont nécessaires pour les faibles paramètres d'impact, le calcul précédent n'étant valable que pour les collisions à grande distance, où la forme asymptotique suffit. Leur choix est très délicat, car si les grandeurs internes d'un niveau peuvent être complètement désorientées pour ces faibles paramètres d'impact, des grandeurs de transfert peuvent n'avoir qu'une valeur faible. Chaque problème particulier doit être résolu séparément, avec des hypothèses adéquates et en utilisant des ordinateurs.

Notons enfin que si les écarts d'énergie ne sont plus faibles devant kT , les collisions ne sont plus élastiques et tous les résultats théoriques précédents doivent être révisés; de l'énergie peut être transférée d'un atome au mouvement relatif et inversement. En particulier, le coefficient de transfert du niveau F vers le niveau G sera différent de celui inverse (de G vers F). Si le niveau F est supérieur au niveau G, le transfert de F vers G sera favorisé par rapport à celui de G vers F, le mouvement relatif pouvant toujours absorber l'énergie libérée. Expérimentalement, de tels effets ont été observés dans l'étude des transferts entre niveaux de structure fine $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$ des alcalins (L. KRAUSE et al. (93)).

C H A P I T R E V

METHODES OPTIQUES D' ETUDE DE LA RELAXATION

A - INTRODUCTION

Le problème à résoudre est d'observer l'évolution par collisions de diverses observables de l'état excité d'un atome et de mesurer les constantes de relaxation correspondantes. Les grandeurs physiques auxquelles correspondent ces observables doivent donc avoir des valeurs non nulles, donc être "introduites" dans l'état excité. L'excitation optique est une méthode très souple lorsqu'on peut l'utiliser, par exemple pour exciter un niveau de résonance ou un autre niveau "par échelons" à partir d'un niveau métastable. En effet, du point de vue angulaire, les caractéristiques de l'état ainsi obtenu dépendent à la fois de celles de l'état fondamental de l'atome avant l'excitation et des propriétés du faisceau lumineux excitateur (largeur de raie, direction, polarisation). Ainsi, le choix de telle ou telle polarisation permet d'introduire de façon sélective ou préférentielle telle ou telle grandeur tensorielle dans l'état excité. De plus, avec les lampes classiques, la largeur de raie Δ est de l'ordre de grandeur de la largeur Doppler; donc les phénomènes transitoires associés au processus d'excitation durent un temps de l'ordre de $1/\Delta$ (COHEN-TANNOUJJI (⁶²)) très court devant les temps d'évolution par émission spontanée, ou par un champ magnétique, ou par la relaxation (si les pressions sont assez faibles); l'effet apparaîtra dans les équations d'évolution sous la forme d'un terme source.

Une fois excité l'atome va évoluer d'une part sous l'effet des collisions (ce que nous désirons étudier), d'autre part sous l'influence d'autres causes citées plus haut : champ magnétique extérieur, émission spontanée. Dans ce dernier cas, l'atome revient à l'état fondamental en émettant un photon et ce processus apparaît donc, pour l'état excité, comme un processus de relaxation. L'émission spontanée, étant due aux fluctuations électromagnétiques du vide qui ont un caractère isotrope, est identique pour tous les sous-niveaux Zeeman; la matrice de relaxation correspondante est proportionnelle à la matrice unité, et nous désignerons par Γ le coefficient de relaxation, égal à l'inverse de la durée de vie. Le processus d'émission peut être considéré lui aussi comme très bref (⁶²).

Lors du processus d'émission spontanée, l'atome excité se scinde en deux particules : un photon plus l'atome dans son état fondamental, et chacune de ces particules, en ce qui concerne son état interne, va refléter celui de l'état excité; les polarisations finales des particules séparées sont

fonction de celles de l'état excité, fonction qui dépend des moments cinétiques des diverses particules. Ainsi, l'observation des photons émis peut nous renseigner sur l'état que possède l'atome excité avant l'émission spontanée, et, comme à l'excitation, le choix des paramètres d'observation (fréquence, direction, polarisation) nous permettra de sélectionner les observables.

Enfin, l'atome retombé dans son état fondamental garde une trace de son passage dans l'état excité, et son retour modifie ainsi l'état de l'ensemble des atomes non excités. Cet état est de plus perturbé lorsqu'un atome est excité par absorption d'un photon, la probabilité d'absorption dépendant de l'état interne atomique (et des caractéristiques du faisceau lumineux); de même, corrélativement, le faisceau excitateur est lui aussi modifié lors de sa traversée du système atomique absorbant et ses modifications dépendent de l'état fondamental atomique et de ses propres caractéristiques.

L'étude théorique de ces divers processus a été effectuée en détail par J.P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUJJI (⁹⁴) en vue de leur application au cycle de pompage optique (⁶²). Les résultats de ces travaux ont été exprimés dans les bases d'opérateurs classiques du type $\{ | m \rangle \langle m | \}$. Or, l'évolution par collisions dans l'état excité s'exprime, comme nous l'avons vu précédemment, simplement dans une base d'opérateurs tensoriels irréductibles; de même, le processus d'émission spontanée possédant la symétrie sphérique s'exprime très simplement dans cette base. L'évolution dans un champ magnétique possède une symétrie cylindrique mais les différents ordres tensoriels ne sont pas couplés par cette interaction et, là encore, les équations sont simples. Par contre, l'écriture du processus d'excitation est plus complexe, ainsi que celle de l'évolution de l'état fondamental.

Nous avons systématiquement, dès le début de nos travaux, transposé les résultats de BARRAT et COHEN-TANNOUJJI (⁹⁴)(⁶²) dans le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles, ce qui permet de bien mettre en évidence les possibilités de créer de l'"orientation", de l'"alignement", etc., de détecter ces grandeurs et de montrer les couplages entre elles.

Ces techniques tensorielles ont aussi été utilisées pour certains problèmes atomiques par d'autres auteurs, comme DYAKONOV et PEREL (⁹⁵)(⁹⁶), M. DUCLOY pour l'émission spontanée (⁹⁷) et A. OMONT (¹⁹) dont les expressions sont obtenues par des procédés extrêmement voisins. Essentiellement, nous avons utilisé les résultats bien connus et appliqués en Physique nucléaire dans les études de distributions angulaires de rayonnement, et celles de corrélations angulaires (U. FANO et RACAH (²⁶), chap. 19) (⁹⁸).

Dans un premier paragraphe, nous décrirons un faisceau lumineux par sa matrice densité. Puis, successivement, nous étudierons les processus d'absorption d'un photon, de l'émission spontanée, l'effet de l'absorption sur l'état fondamental (rayonnement plus système atomique). Ensuite, nous écrirons les

équations d'évolution globale de l'état excité et celles de l'état fondamental, décrivant ainsi le cycle de pompage optique en présence de relaxation par collisions dans l'état excité.

B - DESCRIPTION DES FAISCEAUX LUMINEUX

1) Moment angulaire. Etats propres.

Le lecteur trouvera des exposés sur la théorie du rayonnement libre, par exemple dans l'ouvrage de HEITLER (99) et son application en Physique atomique dans les travaux déjà cités de BARRAT (61)(100) et de COHEN-TANNOUJJI (62). Nous rappellerons ici brièvement les résultats théoriques essentiels et nous détaillerons leur application dans des cas particuliers utiles.

Classiquement, un faisceau lumineux monochromatique se propageant dans une direction donnée peut être représenté par une onde électromagnétique plane. La grandeur caractéristique choisie est le champ électrique de cette onde que nous écrirons sous la forme :

$$(V.1) \quad \vec{\epsilon}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E \left[\vec{e}_\lambda \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{e}_\lambda^* \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right]$$

E désigne le module de l'amplitude du champ électrique; \vec{e}_λ est un vecteur unitaire : vecteur polarisation. Il est perpendiculaire à \vec{k} ($\vec{k} \cdot \vec{e}_\lambda = 0$) car les ondes libres électromagnétiques utilisées sont transversales.

Prenons \vec{Oz} comme axe de quantification. Le vecteur polarisation \vec{e}_λ peut être décomposé suivant les trois axes \vec{Ox} , \vec{Oy} , \vec{Oz} de vecteurs unitaires respectivement : \vec{u}_x , \vec{u}_y et \vec{u}_z .

$$(V.2) \quad \vec{e}_\lambda = \lambda_x \cdot \vec{u}_x + \lambda_y \cdot \vec{u}_y + \lambda_z \cdot \vec{u}_z$$

Posons :

$$(V.3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{u}_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x + i \vec{u}_y) \\ \vec{u}_0 = \vec{u}_z \\ \vec{u}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x - i \vec{u}_y) \end{array} \right.$$

L'ensemble $\{ \vec{u}_+, \vec{u}_0, \vec{u}_- \}$ forme une base vectorielle "standard" (26) pour les états de polarisation. Lorsque le vecteur polarisation \vec{e}_λ est confondu avec \vec{u}_+ ou \vec{u}_- (ce qui ne peut être le cas que lorsque la direction de propagation est celle de l'axe \vec{Oz}), les états correspondants sont bien connus et désignés par σ^+ et σ^- correspondant à des ondes polarisées circulairement, respectivement : gauche et

droite. Pour le premier cas (σ^+), \vec{e} tourne dans le sens direct autour de \vec{k} , pour le second dans le sens rétrograde.

Du point de vue quantique, l'expression (V.1) de l'onde plane représente l'état d'une particule, le photon, de spin $s = 1$, dont l'orientation est caractérisée par le vecteur de polarisation \vec{e}_λ et dont la fonction d'onde orbitale est celle de l'onde plane. Cette onde plane peut être décomposée en ondes sphériques par rapport à une certaine origine choisie. Pour une onde sphérique donnée, le photon est alors une particule de spin $s = 1$ et de moment angulaire orbital \vec{l} . A partir des états propres du spin et de ceux du moment angulaire l on peut construire des états propres du moment cinétique total \vec{j} : $\vec{l} + \vec{s} = \vec{j}$. Ceci se fait par les procédés classiques de couplage à l'aide des coefficients de CLEBSCH-GORDAN. On obtient ainsi les états $|\ell s j m_j\rangle$. Ces états possèdent, suivant ℓ , une parité bien définie (MESSIAH (²⁹), chap. XXI). Les états $|j s j m_j\rangle$ ont la parité $\bar{w} = (-)^{j+1}$, ils correspondent de plus à un champ transverse. Ils représentent la contribution 2j-polaire magnétique au développement de l'onde. Les états $| \ell s j m_j \rangle$ avec $\ell = j \pm 1$ ont la parité $\bar{w} = (-)^j$. Les champs correspondants ne sont ni transverses, ni longitudinaux. Mais on peut, à partir d'eux, obtenir un champ transverse pour une combinaison linéaire bien déterminée (à un facteur multiplicatif près). Cette partie transverse est la partie 2j-polaire électrique du champ.

En résumé, pour une valeur de j donnée, il y a deux champs transverse de parités opposées, l'un magnétique (avec $\ell = j$), l'autre électrique (avec $\ell = j \pm 1$)

$$(V.4) \quad | \bar{w} j m_j \rangle = \sum_{\ell} \beta_{\bar{w} j \ell} \langle \ell s m_{\ell} m_s | j m_j \rangle | \ell m_{\ell} \rangle | s m_s \rangle$$

Dans les cas classiques, les transitions optiques sont dipolaires électriques. Seule la partie dipolaire électrique du rayonnement intervient dans le processus d'absorption et d'émission du photon. Elle est caractérisée par $\bar{w} = -1$ et $j = 1$. Le moment orbital ℓ ne peut prendre que les valeurs 0 et 2 et (V.4) s'écrit :

$$(V.5) \quad | -1, 1 m \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} | 0, 0 \rangle | 1 m \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \sum_{m_{\ell} m_s} \langle 2 1 m_{\ell} m_s | 1 m \rangle \cdot | 2 m_{\ell} \rangle | 1 m_s \rangle$$

En ce qui concerne l'interaction avec le système atomique, le photon apparaît donc comme une particule de moment angulaire $j = 1$. On prendra comme états de base ceux caractérisés par la projection de ce moment angulaire sur l'axe de quantification \vec{Oz} , c'est-à-dire les états : $| +1 \rangle$, $| 0 \rangle$ et $| -1 \rangle$ correspondant aux valeurs propres $+1$, 0 et -1 de j_z .

Ces trois états propres doivent être associés aux trois états de polarisation σ^+ , σ^- et π (⁶²). Cette correspondance (ce n'est pas une identité) entre les états de polarisation d'une onde plane et les états propres de j_z pour sa partie dipolaire électrique s'explique qualitativement par le fait que le vecteur polarisation \vec{e}_λ a trois composantes dans l'espace de polarisation, de même que le vecteur d'état d'un photon dipolaire électrique dans l'espace de multiplicité $2j + 1$ ($= 3$) du moment angulaire j ($= 1$). De plus, pour un photon se propageant suivant Oz, la projection l_z du moment orbital \vec{l} sur cet axe est nulle et les états $| +1 \rangle$ et $| -1 \rangle$ (états propres de $j_z = l_z + s_z$) sont aussi états propres de s_z , donc du spin du photon liés aux polarisation σ^+ et σ^- .

Physiquement, dans l'approximation dipolaire électrique, la longueur d'onde est supposée grande devant les dimensions atomiques et l'atome "voit" un champ électrique uniforme dont l'anisotropie n'est due qu'au vecteur polarisation \vec{e}_λ . Il lui correspond ailleurs une certaine orientation du vecteur d'état du photon dipolaire électrique. Les deux espaces (celui de polarisation et celui d'état du photon dipolaire électrique) ont la même dimension, et comme il n'y a pas de direction de l'espace privilégiée, on peut passer du vecteur polarisation \vec{e}_λ au vecteur d'état dipolaire électrique par un isomorphisme et si les bases choisies dans chacun des espaces se correspondent, la relation est triviale : les coefficients de décomposition sur les bases sont proportionnels.

Cela peut aussi être établi quantitativement à partir des expressions (V.5). Considérons une onde plane se propageant dans la direction (θ_k, ϕ_k) et de polarisation $\vec{e}_\lambda = \sum_p \lambda_p \vec{u}_p$. L'onde plane se décompose en ondes sphériques à l'aide du développement classique :

$$(V.6) \quad e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_\ell} i^\ell Y_\ell^{m_\ell*}(\theta_k, \phi_k) \cdot Y_\ell^m(\theta_r, \phi_r) \cdot j_\ell(kr)$$

Or $Y_\ell^m(\theta_r, \phi_r) \cdot j_\ell(kr)$ est, à un facteur de normalisation indépendant de ℓ près, la fonction propre d'une particule libre de moment orbital ℓ . Les coefficients de développement de l'onde plane sur ces fonctions propres sont donc proportionnels à : $\alpha_{\ell, m}(\vec{k}) = i^\ell \cdot Y_\ell^{m*}(\theta_k, \phi_k)$.

D'autre part, le vecteur d'état $|\psi_\phi\rangle$ du photon dipolaire électrique peut être décomposé suivant les états de base $|p\rangle$, états propres de j_z :

$$|\psi_\phi\rangle = \sum_p a_p |p\rangle \quad p = 0, \pm 1$$

La relation (V.5) nous permet de calculer les coefficients a_p en fonction des λ_p en utilisant les coefficients $\alpha_\ell^m(\vec{k})$ pour la partie orbitale. Il suffit de le faire pour trois polarisations linéairement indépendantes : σ^+ , σ^- et π par exemple.

Pour les deux premiers cas, il faut prendre $\theta_k = 0$ et les coefficients du développement de l'onde plane se réduisent à : $\alpha_\ell^m(\vec{k}) = i^\ell \cdot \sqrt{2\ell+1} \cdot \delta_{m0}$.

La condition $m = 0$ signifie physiquement que, dans ce cas particulier, la projection du moment orbital $\vec{\ell}$ sur Oz est nulle comme nous l'avons dit plus haut.

L'utilisation de (V.5) donne facilement :

$$\begin{cases} a_{\pm} = c \lambda_{\pm} \\ a_0 = 0 \end{cases}$$

où c est un coefficient de proportionnalité réel et positif indépendant de p . De même, pour la polarisation π , la direction de l'onde plane est déterminée par $\theta_k = \pi/2$, $\phi_k = 0$; seul λ_0 est différent de 0 et nous obtenons :

$$\begin{cases} a_{\pm} = 0 \\ a_0 = c \lambda_0 \end{cases}$$

Le coefficient de proportionnalité c est le même que précédemment. Le vecteur \vec{e}_λ étant unitaire : $\sum_p \lambda_p \lambda_p^* = 1$; si on normalise le vecteur d'état du photon dipolaire électrique correspondant, à 1, on peut prendre $c = 1$.

En conclusion : les coefficients λ_p de la décomposition du vecteur polarisation \vec{e}_λ d'une onde plane électromagnétique sont égaux aux coefficients a_p de la décomposition du vecteur d'état du photon dipolaire électrique sur la base correspondante.

2) Matrice densité du rayonnement

Dans les processus qui nous intéressent le photon se comporte comme une particule de moment angulaire $j = 1$. Nous décrirons donc son état au moyen d'une matrice densité 3×3 : Φ . Désignons, comme plus haut, par $|p\rangle$ les états de base du vecteur d'état du photon (pour sa partie dipolaire électrique). La matrice densité peut être décomposée suivant la base classique :

$$(V.7) \quad \Phi = \sum_{pp'} \phi_{pp'} |p\rangle \langle p'|$$

ou, suivant une base d'opérateurs tensoriels agissant dans l'espace du photon : $11_{\phi_q}(k)$

$$(V.8) \quad \Phi = \sum_{kq} \phi_q^k \cdot 11_{\phi_q}(k)$$

k ne peut prendre ici que les valeurs 0, 1 ou 2. Le rayonnement dipolaire ne peut pas transporter des grandeurs tensorielles d'ordre supérieur à 2.

On peut avoir besoin d'expliciter les composantes de la matrice densité en fonction de celles du vecteur d'état du photon $|\psi_\phi\rangle$

$$(V.9) \quad |\psi_\phi\rangle = \sum_p \lambda_p |p\rangle \quad p = 0, \pm 1$$

Ce vecteur d'état correspond, comme nous l'avons vu plus haut (V-B-1), à la partie dipolaire électrique d'une onde plane de polarisation \vec{e}_λ définie par :

$$(V.10) \quad \vec{e}_\lambda = \sum_p \lambda_p \vec{u}_p \quad p = 0, \pm 1$$

Avec ces notations, nous obtenons :

$$(V.11) \quad \phi_{pp'} = \lambda_p \lambda_{p'}^* = \sum_{kq} (-)^{l-p} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ -p & q & p' \end{pmatrix} \phi_q^k$$

$$(V.12) \quad \begin{aligned} \phi_q^k &= \sum_{pp'} (-)^{l-p} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ -p & q & p' \end{pmatrix} \lambda_p \lambda_{p'}^* \\ &= \sum_{pp'} (-)^{k+l+p'} \langle 1 \ 1 \ -p' \ p \ | \ k \ q \rangle \lambda_p \lambda_{p'}^* \end{aligned}$$

Rappelons que ϕ_{pp} représente la population de l'état $|p\rangle$.

- Cas d'un faisceau se propageant dans la direction \vec{Oz}

Nous allons étudier et expliciter la matrice densité d'un photon dans certains cas utiles.

Tout d'abord pour un photon, nous avons $\phi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

Le photon n'ayant pas de composante de moment angulaire le long de sa direction de propagation :

$$\lambda_0 = 0, \text{ d'où } \lambda_+ \lambda_+^* + \lambda_- \lambda_-^* = 1$$

$$\text{et avec (V.11) : } \lambda_0 \lambda_0^* = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_0^0 - \sqrt{2} \phi_0^2) = 0$$

$$\text{d'où : } \underline{\phi_0^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{6}}}$$

|| - Un faisceau lumineux, même de lumière naturelle, a toujours une composante d'alignement non nulle le long de sa direction de propagation.

Pour $k = 1$ et $k = 2$, nous obtenons par (V.12) les autres composantes que nous avons rassemblées dans le tableau (V.13) :

(V.13)

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \phi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_+ \lambda_+^* - \lambda_- \lambda_-^*) \\ \phi_{\pm 1}^1 = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \phi_{\pm 1}^2 = 0 \\ \phi_{\pm 2}^2 = \lambda_{\pm} \lambda_{\mp}^* \end{array} \right.$$

Faisceau se propageant suivant \vec{Oz}

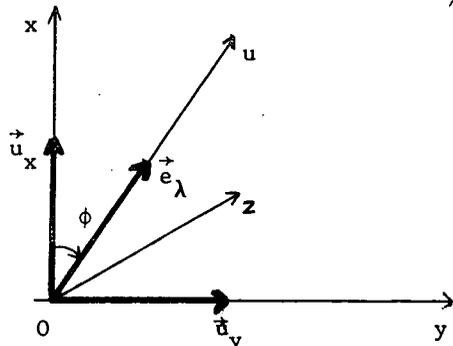
Nous explicitons ci-dessous les valeurs de ces coefficients dans certains cas simples :

- Polarisation circulaire :

$$\sigma^+ \quad \left\{ \begin{array}{l} |\lambda_+| = 1 \\ \lambda_- = 0 \end{array} \right. \quad \sigma^- \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_+ = 0 \\ |\lambda_-| = 1 \end{array} \right.$$

- Polarisation rectiligne :

La direction de polarisation \vec{e}_λ est déterminée par l'angle $\phi = (\vec{Ox}, \vec{e}_\lambda)$. Nous obtenons :



$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi} \\ \lambda_- = +\frac{1}{\sqrt{2}} e^{+i\phi} \end{array} \right.$$

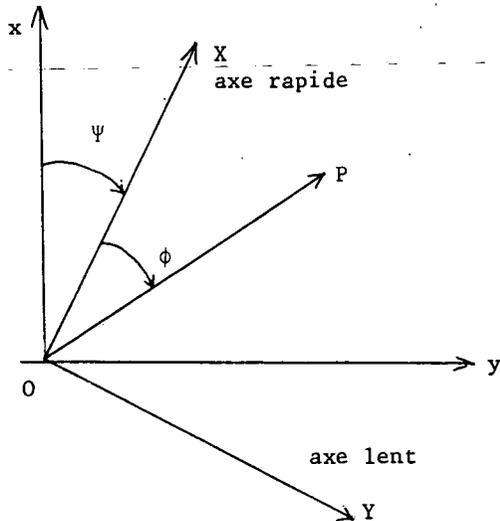
Le tableau (V.14) rassemble certains cas intéressants expérimentalement. Les composantes nulles ne sont pas incluses.

(V.14)

Polarisation	Naturelle	Circulaire		Rectiligne $\phi = (\vec{Ox}, \vec{e}_\lambda)$				
		σ^+	σ^-	ϕ	0	$\pi/2$	$\pi/4$	$3\pi/4$
ϕ_0^0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
ϕ_0^1	0	$+\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
ϕ_0^2	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
ϕ_{+2}^2	0	0	0	$-\frac{1}{2}e^{-2i\phi}$	-1/2	1/2	-i/2	+i/2
ϕ_{-2}^2	0	0	0	$-\frac{1}{2}e^{2i\phi}$	-1/2	1/2	+i/2	-i/2

Matrice densité : Faisceau se propageant suivant \vec{Oz}

Nous explicitons aussi le cas d'une polarisation quelconque obtenue par une lame biréfringente définie par l'orientation de l'axe rapide \vec{OX} : $(\vec{Ox}, \vec{OX}) = \psi$, le retard de phase θ de la vibration parallèle à \vec{OY} sur celle parallèle à \vec{OX} , enfin par l'orientation d'un polariseur rectiligne situé avant la lame biréfringente et repéré par son angle relatif avec la lame : $(\vec{OX}, \vec{OP}) = \phi$.



$$\begin{cases} \lambda_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\cos \phi + i e^{i\theta} \sin \phi \right] e^{-i\psi} \\ \lambda_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\cos \phi + i e^{i\theta} \sin \phi \right] e^{+i\psi} \end{cases}$$

A l'aide de ces expressions, on obtient les composantes de la matrice densité qui sont rassemblées dans le tableau (V.15).

(V.15)

$\begin{cases} \phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \phi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin 2\phi \\ \phi_{\pm 1}^1 = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} \phi_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \phi_{\pm}^2 = 0 \\ \phi_{\pm 2}^2 = -\frac{1}{2} \left[\cos 2\phi \mp i \sin 2\phi \cdot \cos \theta \right] \times e^{\mp 2i\psi} \end{cases}$
---	---

- Faisceau se propageant dans une direction quelconque

Elle sera déterminée par l'orientation du trièdre OXYZ transformé de Oxyz. \vec{OZ} sera la direction de propagation du faisceau. Les angles d'EULER caractérisant cette transformation seront désignés par (α, β, γ) . Notons que β est l'angle entre \vec{Oz} et \vec{OZ} .

La matrice densité initiale (avant rotation) a la forme

(V.16)

$$\Phi(0) = \sum_{k, q'} \phi_{q'}^k(0) \cdot 11 \phi_{q'}^{(k)}$$

Soit $R = R(\alpha, \beta, \gamma)$ l'opérateur unitaire de rotation; la matrice densité devient :

(V.17)

$$\Phi(\alpha, \beta, \gamma) = R \Phi(0) R^{-1} = \sum_{k, q, q'} \phi_{q'}^k(0) \cdot 11 \phi_q^{(k)} \cdot R_{qq'}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma)$$

en appliquant la loi de transformation des opérateurs tensoriels irréductibles; d'où les composantes après rotation :

(V.18)

$$\phi_q^k(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{q'} R_{qq'}^{(k)}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \phi_{q'}^k(0)$$

Nous avons explicité, en appendice H, les valeurs de $\phi_q^k(\alpha, \beta, \gamma)$ et les avons calculé pour les angles correspondant à un faisceau se propageant suivant les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} .

3) Détection d'un faisceau lumineux

Elle se fait dans nos expériences à l'aide d'une cellule photoélectrique ou d'un photomultiplicateur recevant la lumière d'une direction donnée. Un tel détecteur, seul, n'est sensible qu'à l'intensité lumineuse et non à la polarisation. On peut le faire précéder par un système optique analyseur (polariseur + lame biréfringente); un tel ensemble n'est alors sensible qu'à une polarisation \vec{e}_λ bien déterminée. Le signal reçu sera donc proportionnel à l'intensité de cette composante de polarisation. A cette polarisation détectée correspond le vecteur d'état du photon dipolaire électrique $|\lambda\rangle$ et sa matrice densité : $\Lambda = |\lambda\rangle\langle\lambda|$. Si le faisceau incident sur le détecteur est caractérisé par la matrice densité Φ , l'intensité détectée est proportionnelle à la valeur moyenne :

$$(V.19) \quad I_D = \langle \Lambda \rangle = \text{Tr.} (\Lambda \cdot \Phi)$$

C'est une trace dans l'espace du photon.

En utilisant les décompositions :

$$(V.20) \quad \begin{cases} \Phi = \sum_{kq} \phi_q^k \cdot 11 \phi_q^{(k)} \\ \Lambda = \sum_{k',q'} \Lambda_{q'}^{k'} \cdot 11 \phi_{q'}^{(k')} \end{cases}$$

$$(V.21) \quad \boxed{I_D = \sum_{kq} (-)^q \Lambda_{-q}^k \cdot \phi_q^k}$$

En utilisant le fait que $(11 \phi_q^{(k)})^\dagger = (-)^q 11 \phi_{-q}^{(k)}$, nous obtenons (hermiticité de Λ et Φ) :

$$(V.22) \quad \begin{cases} \phi_{-q}^k = (-)^q \phi_q^{k*} \\ \Lambda_{-q}^k = (-)^q \Lambda_q^{k*} \end{cases}$$

$$I_D = \sum_k \left[\Lambda_0^k \phi_0^k + \sum_{q > 0} 2 \text{Re} \left[(-)^q \Lambda_{-q}^k \cdot \phi_q^k \right] \right]$$

Nous voyons sur cette expression que si nous désirons obtenir un signal ne dépendant que du paramètre ϕ_q^k , il suffit d'avoir deux détecteurs dont les paramètres caractéristiques $\Lambda_{q'}^{k'}$ (1) et $\Lambda_{q'}^{k'}$ (2) sont identiques, sauf pour $k' = k, q' = q$ où ils sont opposés :

$$(V.23) \quad \begin{cases} \Lambda_{q'}^{k'} (1) = \Lambda_{q'}^{k'} (2) & k', q' \neq k, q \\ \Lambda_q^k (1) = -\Lambda_q^k (2) \end{cases}$$

Dans ces conditions, la différence des signaux n'est sensible qu'à ϕ_q^k :

$$(V.24) \quad \Delta I_D = I_1 - I_2 = 4 \operatorname{Re} \left((-)^q \Lambda_{-q}^k \cdot \phi_q^k \right)$$

- De plus, si Λ_{-q}^k est choisi réel, le signal ΔI_D est proportionnel à la partie réelle de ϕ_q^k ; si Λ_{-q}^k est choisi imaginaire pur, le signal est proportionnel à la partie imaginaire de ϕ_q^k . Ceci est très important pour le choix des signaux que l'on désire étudier.

Dans l'expression (V.24) et les précédentes, le signal ΔI_D est celui que l'on obtient pour un photon. Si l'intensité du faisceau est plus importante, il faut multiplier les expressions du type (V.24) par le nombre de photons par unité de temps.

Bien entendu, cela suppose que les photons reçus ont la même énergie ou que le détecteur n'y soit pas (ou peu) sensible. En pratique, les signaux obtenus dépendent des sensibilités des détecteurs qui ne sont pas identiques. Les causes en sont multiples : sensibilité de photocathode, de dynodes, facteurs géométriques. Aussi un équilibrage ultérieur des sensibilités est toujours nécessaire de manière à éliminer les signaux indésirables.

C - COUPLAGE RAYONNEMENT - SYSTEME ATOMIQUE

1) Processus d'absorption; excitation

Nous allons étudier le cas où l'état inférieur de la transition dipolaire électrique considérée est constitué d'un seul niveau de moment cinétique total \vec{I} déterminé. Par absorption d'un photon, de moment angulaire \vec{J}_ϕ , l'atome est excité dans un état de moment cinétique total \vec{F} avec $\vec{J}_\phi + \vec{I} = \vec{F}$; il peut y avoir plusieurs niveaux de F différents.

Comme aucune direction de l'espace n'est privilégiée, le couplage des deux particules (atome dans l'état inférieur plus photon) est un processus invariant par rotation de l'ensemble. On désigne par σ la matrice densité atomique de l'état inférieur et on pose :

$$(V.25) \quad \sigma = \sum_{kq} \sigma_q^k \cdot II_{Tq}(k)$$

La matrice densité du photon est donnée par l'équation (V.8). Avec ces notations, la matrice densité ρ de l'ensemble dans une base découplée : $\{ II_{\phi q}(k) \cdot II_{Tq}(k') \}$ a comme composantes :

$$(V.26) \quad \rho_{qq'}^{kk'} = \phi_q^k \cdot \sigma_{q'}^{k'}$$

Le processus de couplage est identique à celui utilisé en (IV-A-2) et l'équation (IV.9) donne immédiatement la matrice densité de l'état excité; en effet tout le moment angulaire des photons se transfère à l'électron lors de l'excitation. Il faut noter que l'équation (IV.9) est une transformation uni-

taire si on tient compte de tous les niveaux obtenus par couplage. Or, ce n'est pas toujours le cas lors d'un processus d'absorption et nous allons envisager successivement les plus classiques.

a - Raie large. Excitation dite en "broad line".

Dans une telle situation, la largeur de la raie excitatrice est supposée beaucoup plus grande que la structure de l'état excité séparé en niveaux de F donnés. Tous ces niveaux peuvent être atteints et les probabilités d'excitation ont la même dépendance avec la forme de la raie excitatrice. L'équation (IV.9) donne alors (avec $J_\phi = 1$) directement l'état atomique aussitôt après l'excitation :

$$(V.27) \quad \rho_Q^{FGK} = \sum_{kk'qq'} \langle k k' q q' | K Q \rangle \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} 1 & I & F \\ 1 & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \times \phi_q^k \cdot \sigma_q^{k'}$$

Après l'excitation, chacune des grandeurs ρ_Q^{FGK} évoluera avec sa fréquence propre atomique et sous l'effet de hamiltoniens extérieurs.

b - Raie étroite.

A l'inverse du cas précédent, la largeur de raie excitatrice est supposée plus fine que la séparation entre les différents niveaux de l'état excité. S'il y a coïncidence entre l'énergie au centre de la raie et l'énergie d'excitation du niveau caractérisé par F, seul ce dernier sera réellement excité. La propriété d'invariance par rotation de l'ensemble se conserve, donc l'état du niveau excité F sera encore donné par l'équation (IV.9), mais en la restreignant aux termes diagonaux en F. La seule modification à apporter sera un facteur de normalisation égal à $\frac{3(2I+1)}{(2F+1)}$ de façon que la trace de la matrice densité dans le niveau F soit égale à 1 et non plus à la fraction donnée par le poids statistique

$\frac{2F+1}{(2J_\phi+1)(2I+1)}$. Nous obtenons ainsi :

$$(V.28) \quad \rho_Q^{FFK} = \sum_{kk'qq'} 3(2I+1) \sqrt{(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} 1 & I & F \\ 1 & I & F \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \langle k k' q q' | K Q \rangle \times \phi_q^k \cdot \sigma_q^{k'}$$

Les expressions (V.27) et (V.28) mettent bien en évidence l'introduction de grandeurs tensorielles dans l'état excité par couplage entre celles de l'état inférieur et celles du rayonnement. En particulier, le couplage n'est possible que si $(k+k'+K)$ est pair (sinon le coefficient 9-j de (V.28) est nul).

Dans le cas particulier où l'état fondamental n'est pas orienté, seul σ_0^0 est différent de 0 $\sigma_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2I+1}}$ et les expressions (V.27) et (V.28) se simplifient et deviennent respectivement :

a') Raie large

$$(V.29) \quad \rho_Q^{FGK} = (-)^{1+I+G+k} \sqrt{(2F+1)(2G+1)} \frac{1}{2I+1} \begin{Bmatrix} F & G & k \\ 1 & 1 & I \end{Bmatrix} \phi_Q^K$$

b') Raie étroite

$$(V.30) \quad \rho_Q^{FFK} = (-)^{1+I+F+k} \frac{1}{3} \begin{Bmatrix} F & F & k \\ 1 & 1 & I \end{Bmatrix} \phi_Q^K$$

Les expressions obtenues (V.27), (V.28), (V.29), (V.30) permettent ainsi de préparer le système atomique dans un état donné.

2) Processus d'émission spontanée

C'est un processus de dissociation, l'atome excité se retrouve à l'état inférieur de la transition après avoir émis un photon. Dans cette dissociation, aucune direction de l'espace n'est privilégiée, l'émission spontanée étant interprétée comme de l'émission induite par les fluctuations électromagnétiques du vide, qui ont un caractère isotrope. C'est un processus inverse de celui de l'excitation. Le système se scindant en deux particules, la matrice densité finale sera obtenue en passant dans une base découplée. Avec les mêmes notations que plus haut, il suffit d'utiliser l'équation (IV.8) avec $J_\phi = 1$

$$(V.31) \quad \rho_{qq'}^{kk'} = \sum_{FGKQ} \langle k k' q q' | K Q \rangle \sqrt{(2F+1)(2G+1)(2k+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} 1 & I & F \\ 1 & I & G \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \times \rho_Q^{FGK}$$

Mais en Physique atomique, nous n'observons pas les corrélations entre l'état atomique après désexcitation et l'état du photon. Les deux particules sont observées indépendamment l'une de l'autre.

La matrice densité de l'état inférieur σ et celle du photon Φ seront obtenues en prenant la trace de ρ par rapport aux variables respectivement du rayonnement et de l'atome

$$(V.32) \quad \begin{cases} \sigma = \text{Tr}_\phi (\rho) \\ \Phi = \text{Tr}_\sigma (\rho) \end{cases}$$

Dans la base découplée, le calcul est immédiat; seuls les opérateurs $11_\phi^{(0)}$ et $11_T^{(0)}$ ont des traces non nulles (égales à $\sqrt{3}$ et $\sqrt{2I+1}$) et nous obtenons, après émission spontanée :

pour l'atome :

$$(V.33) \quad \sigma_q^k = \sum_{FG} (-)^{1+I+F+k} \sqrt{(2F+1)(2G+1)} \begin{Bmatrix} F & G & k \\ I & I & I \end{Bmatrix} \rho_q^{FGk}$$

pour le rayonnement :

$$(V.34) \quad \phi_q^k = \sum_{FG} (-)^{l+I+F+k} \sqrt{(2F+1)(2G+1)} \begin{Bmatrix} F & G & k \\ 1 & 1 & I \end{Bmatrix} \cdot \rho_q^{FGk}$$

La dernière expression (éq. V.34) est très précieuse. Elle montre d'une part que les grandeurs tensorielles du rayonnement émis sont proportionnelles à celles de l'état excité de même ordre; elle donne d'autre part le coefficient numérique de proportionnalité. On peut dire que les diverses orientations présentes dans l'état excité se répercutent sur l'atome dans l'état inférieur et sur le rayonnement. Remarquons que celui-ci ne pouvant "transporter" que des grandeurs tensorielles d'ordre inférieur ou égal à 2, on ne pourra détecter ainsi que les ordres tensoriels correspondants de l'état excité. Mais il faut faire attention que ceci n'est valable que si le système détecteur, sensible à la polarisation, n'est pas sensible à l'énergie des photons émis. Ainsi, en présence d'un fort champ magnétique et avec un filtre qui permet de séparer à l'observation diverses composantes Zeeman, la remarque précédente ne s'applique plus. Dans ce cas, d'ailleurs, la décomposition de la matrice densité en opérateurs tensoriels est de moindre intérêt.

3) Modification de l'état fondamental apportée par le processus d'excitation

On sait que le processus d'excitation atomique par une raie étroite introduit dans l'état fondamental atomique certaines orientations ainsi que dans le faisceau lumineux exciteur. L'effet sur l'état fondamental atomique a été étudié en détail par COHEN-TANNOUDJI (⁶²) et celui correspondant sur le faisceau lumineux par COHEN-TANNOUDJI et LALOE (¹⁰¹). Nous ne nous intéressons ici qu'à l'aspect angulaire du phénomène et non au détail du processus d'excitation. Aussi, nous allons, pour obtenir les formules utiles, procéder de façon globale. Considérons le système global (atome + rayonnement). Il peut être dans deux états : état $|a\rangle$ où les atomes et les photons sont séparés et l'état $|b\rangle$ représentant l'état excité atomique obtenu par couplage d'un atome et d'un photon. Nous supposons que le faisceau exciteur est résonnant, donc que les deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ ont exactement la même énergie. Initialement, seul l'état $|a\rangle$ est supposé peuplé. Une évolution se produit sous l'effet du couplage atome-rayonnement. Ce couplage est représenté par un hamiltonien d'interaction H, hermitique, indépendant du temps; c'est, de plus, un scalaire (invariant par rotation), car aucune direction de l'espace n'est privilégiée et l'évolution sera la même quelle que soit l'orientation dans l'espace du système total (FANO (²⁶), chap. 19). Soit U (t, t₀) l'opérateur d'évolution. Il est relié à H en représentation d'interaction par :

$$U(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H(t - t_0) \right] = \exp(-iV)$$

L'opérateur V, comme H, n'a pas d'éléments de matrice diagonaux : $V_{aa} = \langle a | V | a \rangle = 0$, $V_{bb} = \langle b | V | b \rangle = 0$

On peut développer l'opérateur d'évolution en puissance de l'interaction V :

$$(V.35) \quad U = 1 - iV - \frac{1}{2} V V + \dots$$

Si ρ_a désigne la matrice densité de l'état initial, on obtient ρ , matrice densité à l'instant t par la relation $\rho = U \rho_a U^\dagger$, soit, en utilisant (V.35) et en se limitant au 2ème ordre en V :

$$(V.36) \quad \rho - \rho_a = -i [V, \rho_a] + V \rho_a V - \frac{1}{2} (V V \rho_a + \rho_a V V) + \dots$$

Le second membre de l'expression (V.36) représente la modification apportée à la matrice densité du système. Le premier terme est du premier ordre en V et n'est pas diagonal. Il représente donc des termes non diagonaux de la matrice densité, donc des cohérences qui, dans le système physique, disparaissent et que nous n'observons pas. Le deuxième terme $V \rho_a V$ est un opérateur diagonal, agissant à l'intérieur de l'état $|b\rangle$; il représente la matrice densité du système excité dans cet état. Si nous restreignons l'opérateur V à la partie angulaire de couplage : $R = R_{ab} + R_{ba}$, nous obtenons pour l'état excité : $\rho_e = R_{ba} \rho_a R_{ab}$ qui n'est autre que l'expression utilisée plus haut (V-C-1) (éq. IV.26).

Enfin, le troisième terme est un opérateur agissant à l'intérieur de l'état $|a\rangle$ et aussi du 2ème ordre en V comme le précédent; il représente donc la variation de la matrice densité de l'état fondamental ρ_a par le même processus que l'excitation qui a donné ρ_e . En restreignant de même V à sa partie géométrique et en posant :

$$A = R_{ab} R_{ba}$$

nous obtenons :

$$(V.37) \quad \Delta \rho_a = -\frac{1}{2} (A \rho_a + \rho_a A)$$

Cet opérateur A est semblable à celui introduit par COHEN-TANNOUJJI et LALOE ((¹⁰¹), éq. III.8)

Dans le cas qui nous intéresse, seul le niveau de moment cinétique F est supposé pouvoir être excité. Or l'opérateur A , agissant dans l'état fondamental $|a\rangle$ du système total (atome + rayonnement), doit être invariant par rotation. En prenant, pour décrire l'état $|a\rangle$, une base où les moments cinétiques sont couplés, l'opérateur A n'est autre (à un facteur de normalisation près) que l'opérateur identité dans l'espace de moment angulaire total F. Il faut bien remarquer que nous effectuons des changements de base dans l'espace mathématique des composantes de moments angulaires, qu'il ne faut pas confondre avec le système physique.

Le facteur de normalisation est le même que précédemment : $\frac{3(2I+1)}{2F+1}$ de façon qu'à un atome excité corresponde un atome dans l'état F.

Dans la base couplée, nous avons donc :

$$(V.38) \quad \mathcal{A}_F = \frac{3(2I+1)}{\sqrt{2F+1}} FF_T \binom{0}{0}$$

En utilisant (III.7) et en explicitant $kk_V \binom{0}{0}$:

$$(V.39) \quad \mathcal{A}_F = 3(2I+1) \sum_k (-)^{I+I+F} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ I & I & F \end{Bmatrix} \left(\sum_q (-)^q II_{\phi} \binom{k}{-q} \cdot II_T \binom{k}{q} \right)$$

Nous avons ainsi l'expression du hamiltonien effectif à l'intérieur de l'état fondamental.

En général, on observe séparément, soit les modifications apportées à la partie atomique, soit celles apportées au faisceau lumineux et on n'observe pas les corrélations entre les deux. Il suffit de prendre, comme plus haut (éq. V.32), des traces partielles sur (V.37) (avec $\rho_a = \phi \cdot \sigma$)

$$(V.40) \quad \Delta\sigma = -\frac{1}{2} \text{Tr}_{\phi} (\mathcal{A}_F \rho_a + \rho_a \mathcal{A}_F)$$

$$(V.41) \quad \Delta\phi = -\frac{1}{2} \text{Tr}_{\sigma} (\mathcal{A}_F \rho_a + \rho_a \mathcal{A}_F)$$

Le calcul des traces partielles est immédiat dans la base découplée. Il reste seulement des produits d'opérateurs du type : $aa_T \binom{k_1}{q_1} \cdot aa_T \binom{k_2}{q_2}$. Ces opérateurs agissent sur le même système et ne commutent pas. On met ce produit sous forme d'une somme d'opérateurs tensoriels d'ordre k. Les coefficients de la décomposition sont obtenus en utilisant ((³²), éq. 7.1.1) :

$$(V.42) \quad aa_T \binom{k_1}{q_1} \cdot aa_T \binom{k_2}{q_2} = \sum_{kq} (-)^{2a+k} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ a & a & a \end{Bmatrix} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 | K Q \rangle aa_T \binom{k}{q}$$

Si on échange k_1 et k_2 , on obtient la même expression mais multipliée par $(-)^{k_1+k_2+k}$. En notant que $\rho_{aqq'}^{kk'} = \phi_q^k \sigma_{q'}^{k'}$, nous obtenons, à partir de (V.40), (V.41), (V.39) et (V.42) :

$$(V.43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\sigma = \sum_{KQ} \Delta\sigma_Q^K \cdot II_T \binom{K}{Q} \quad \text{avec :} \\ \Delta\sigma_Q^K = -3(2I+1) (-)^{I+I+F+K} \sum_{kqk'q'} (-)^{2I} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)} \times \frac{1}{2} [1+(-)^{k+k'+K}] \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ I & I & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I & I \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle kqk'q' | KQ \rangle \phi_q^k \sigma_{q'}^{k'} \end{array} \right.$$

$$(V.44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\phi = \sum_{KQ} \Delta\phi_Q^K \cdot II_{\phi} \binom{K}{Q} \quad \text{avec :} \\ \Delta\phi_Q^K = -3(2I+1) (-)^{I+I+F+K} \sum_{kqk'q'} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)} \cdot \frac{1}{2} [1+(-)^{k+k'+K}] \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k' \\ I & I & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I & I \end{Bmatrix} \langle kqk'q' | KQ \rangle \phi_q^k \sigma_{q'}^{k'} \end{array} \right.$$

On peut vérifier, sur ces expressions, que si le photon absorbé est isotrope, $\Delta\sigma = -\sigma$; de même, si l'atome ne possède aucune orientation : $\Delta\Phi = -\Phi$. Remarquons de plus que seuls les couplages avec $(k+k'+K)$ pairs sont possibles, comme plus haut (éq. V.28) pour l'état excité.

Excitation en raie large

Si plusieurs niveaux de F différents peuvent être excités, l'opérateur \mathcal{A}_F utilisé précédemment doit être remplacé par : $\mathcal{A} = \sum_F \alpha_F \mathcal{A}_F$ où α_F est un coefficient positif proportionnel à la probabilité d'excitation du niveau F.

Dans le cas particulier où la raie est très large par rapport à la séparation des niveaux F, ces probabilités sont proportionnelles aux poids statistiques : $\alpha_F = \frac{(2F+1)}{3(2I+1)}$. Dans ce cas, en utilisant (V.39) en sommant sur F, nous trouvons immédiatement que \mathcal{A} est égal à l'opérateur unité; d'où $\Delta\rho = -\rho$. Comme conséquence, aucune orientation n'est introduite dans l'état fondamental atomique et le faisceau lumineux n'a pas ses propriétés de polarisation modifiées par le système atomique.

Remarque. Les expressions obtenues ci-dessus ne sont valables que si la densité atomique et son orientation sont assez faibles dans l'état fondamental, afin que le faisceau lumineux garde ses caractéristiques en tout point de la cellule. Les modifications apportées doivent être faibles. En particulier, on suppose qu'il n'y a pas d'effets de propagation.

De plus, il faut supposer que la durée de l'excitation est faible devant la durée de vie de l'état excité. Nous n'avons pas tenu compte de l'émission spontanée pour obtenir (V.36). Phénoménologiquement, on pourrait introduire un terme imaginaire dans le hamiltonien d'interaction pour en tenir compte. Mais ici, la raie excitatrice est supposée large devant la largeur naturelle du niveau excité.

Cas d'un faisceau non résonnant

Il n'y a pas alors absorption, mais les propriétés optiques du faisceau peuvent cependant être modifiées s'il est presque résonnant (écart d'énergie de l'ordre de grandeur de la largeur de la raie excitatrice) $(\delta^2)^{(101)}$. L'expression de $\Delta\rho_a$ a une forme semblable à celle de l'équation (V.37), mais l'anticommutateur est remplacé par un commutateur :

$$(V.45) \quad \rho_a = -i\alpha (\mathcal{A} \rho_a - \rho_a \mathcal{A})$$

ce qui, dans les expressions (V.43) et (V.44) change les crochets $[1 + (-)^{k+k'+K}]$ en $[1 - (-)^{k+k'+K}]$

Remarque. Les formules établies dans ce paragraphe ne concernent qu'un système atomique possédant un seul niveau de moment cinétique I dans l'état inférieur de la transition optique. Le cas des alcalins dans leur état fondamental est un problème plus compliqué, il y a deux niveaux hyperfins, la

matrice densité peut avoir des éléments non diagonaux entre ces niveaux. Les mêmes techniques peuvent cependant être utilisées, les calculs étant plus rébarbatifs. La partie nucléaire de la matrice densité n'étant pas directement touchée par l'excitation optique, on peut appliquer les expressions comme (V.27) à la partie électronique de la matrice densité. On rajoute ensuite la partie nucléaire dans l'état fondamental et l'état excité et on recouple dans ces deux états pour obtenir les expressions dans les bases couplées.

D - EQUATIONS D'EVOLUTION GLOBALE DE L'ETAT EXCITE ET DE L'ETAT FONDAMENTAL

1) Etat excité

Les diverses causes d'évolution de l'état excité sont :

α) l'excitation optique : dans le cas d'une excitation par une raie étroite, en désignant par T_p le temps moyen entre deux excitations ($1/T_p$ est le nombre d'atomes excités par unité de temps dans le niveau F), nous obtenons le terme source de l'équation d'évolution de l'état excité.

$$(V.46) \quad \left[\frac{d}{dt} \left(\begin{matrix} FF \\ \rho_Q^K \end{matrix} \right) \right]_0 = \frac{1}{T_p} FF_{bQ}^K$$

où FF_{bQ}^K est donné par l'équation (V.28) dans le cas général et par (V.30) dans le cas où le niveau atomique inférieur n'est pas orienté.

Si plusieurs niveaux de F différents sont excités par la raie, nous n'observons pas les cohérences entre ces niveaux si la durée de vie est assez grande, et il suffit d'écrire les équations pour chaque niveau F avec sa propre probabilité d'excitation ($\frac{1}{T_p}$). Si la durée de vie n'est pas grande devant l'inverse de la constante de structure de l'état excité, tous les termes diagonaux et non diagonaux en F doivent, bien sûr, être considérés, on ne peut faire l'approximation séculaire. Une telle situation a été étudiée par LEHMANN (107), dans le cas du pompage optique du cadmium.

β) champ magnétique : l'état excité peut évoluer sous l'effet de couplages avec des champs extérieurs. Nous nous bornerons au cas d'un champ magnétique statique \vec{H}_0 que, par hypothèse, nous prendrons dirigé suivant l'axe Oz . Le terme d'évolution correspondant est simple :

$$(V.47) \quad \left(\frac{d}{dt} \begin{matrix} FF \\ \rho_Q^K \end{matrix} \right)_{\text{magn.}} = -i Q \omega^F \left(\begin{matrix} FF \\ \rho_Q^K \end{matrix} \right)$$

où ω^F désigne la fréquence de Larmor du niveau F étudié ($\omega^F = g^F \mu_B H_0$).

Le cas d'un champ magnétique oscillant perpendiculaire à \vec{Oz} , utilisé en résonance magnétique, peut aussi être écrit dans le même formalisme (102). Ce champ couple les diverses composantes (Q) d'un même ordre tensoriel (les ordres K différents ne sont pas couplés entre eux).

γ) relaxation : ce processus a été étudié en détail dans les chapitres précédents. Dans le cas le plus général, le terme d'évolution correspondant est donné par (IV.12); on effectue l'approximation séculaire

$$(V.48) \quad \left[\frac{d}{dt} \left({}^{FF} \rho_Q^K \right) \right]_{\text{coll}} = - \sum_{F'} \frac{F'F'}{F F} \gamma(k) \cdot \left({}^{F'F'} \rho_Q^K \right)$$

δ) émission spontanée : nous désignerons par Γ la largeur naturelle du niveau excité. Dans les équations d'évolution, l'émission spontanée donne des termes de relaxation :

$$(V.49) \quad \left[\frac{d}{dt} \left({}^{FF} \rho_Q^K \right) \right] = - \Gamma \left({}^{FF} \rho_Q^K \right)$$

Nous en déduisons l'équation d'évolution globale :

$$(V.50) \quad \frac{d}{dt} \left({}^{FF} \rho_Q^K \right) = -(\Gamma + iQ\omega^F) \left({}^{FF} \rho_Q^K \right) - \sum_{F'} \frac{F'F'}{F F} \gamma(k) \cdot \left({}^{F'F'} \rho_Q^K \right) + \frac{1}{T_p} {}^{FF} \rho_Q^K$$

En régime permanent, sous excitation constante, les composantes ${}^{FF} \rho_Q^K$ atteignent des valeurs stationnaires $\left({}^{FF} \rho_Q^K \right)_{ST}$ que l'on obtient en résolvant le système d'équations couplées du type (V.50) pour les différentes composantes de même K et même Q et en écrivant $\frac{d}{dt} \left({}^{FF} \rho_Q^K \right) = 0$.

Les propriétés de la lumière de fluorescence seront liées aux valeurs $\left({}^{FF} \rho_Q^K \right)_{ST}$. La matrice densité du rayonnement émis par unité de temps s'obtient en multipliant (V.34) par Γ .

2) Etat fondamental

En régime stationnaire, par émission spontanée, l'état fondamental atomique s'oriente (éq. V.33) en même temps que par le processus d'absorption (éq. V.43). En introduisant phénoménologiquement pour la composante σ_Q^K , des termes de relaxation avec couplage avec les autres composantes :

$$(V.51) \quad \frac{d\sigma_Q^K}{dt} = - \sum_{K'Q'} \frac{1}{T_K^{K'Q'}} \sigma_Q^{K'} + \Gamma \sum_F (-)^{1+I+F+K} (2F+1) \begin{Bmatrix} F & F & K \\ I & I & I \end{Bmatrix} \left({}^{FF} \rho_Q^K \right)_{ST} \\ - \sum_F \frac{1}{T_p} 3 (2I+1) (-)^{1+I+F+K} \sum_{kk'} (-)^{2I} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)} \frac{1}{2} \left[1 + (-)^{k+k'+K} \right] \\ \times \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ I & I & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I & I \end{Bmatrix} \langle k q k' q' | K Q \rangle \phi_q^k \cdot \sigma_q^{k'}$$

expression dans laquelle $\left({}^{FF} \rho_Q^K \right)_{ST}$ est obtenu à partir des équations (V.50). Les équations (V.51) décrivent complètement l'effet de pompage optique dans l'état fondamental en présence de relaxation par collisions dans l'état excité.

Dans le cas où il n'y a pas de relaxation dans l'état excité, les expressions (V.50) et (V.51) deviennent identiques aux résultats de CAPELLER et DELLIT (¹⁰³).

3) Application au mercure (état 6³P₁)

α) Isotopes pairs. Toutes les expressions précédentes sont applicables avec I = 0, F = J = 1.

L'équation (V.29) donne immédiatement : $b_q^k = \phi_{eq}^k$; expression dans laquelle les ϕ_{eq}^k sont les composantes de la matrice densité ϕ_e du faisceau exciteur, et les équations (V.50) se réduisent à :

$$(V.52) \quad \frac{d}{dt} \rho_q^k = -(\Gamma + \gamma^{(k)} + i q \omega) \rho_q^k + \frac{1}{T_p} b_q^k \quad k = 0, 1 \text{ ou } 2$$

Nous poserons souvent par la suite : $\Gamma^{(k)} = \Gamma + \gamma^{(k)}$; $\Gamma^{(k)}$ est la somme de la largeur naturelle et de la largeur due à la relaxation. La solution stationnaire de l'équation (V.52) est immédiate si b_q^k est constant :

$$(V.53) \quad (\rho_q^k)_{ST} = \frac{b_q^k}{T_p} \frac{1}{\Gamma^{(k)} + i q \omega}$$

et la lumière de fluorescence, par unité de temps, est décrite alors par les composantes ϕ_{fq}^k de la matrice densité correspondante ϕ_f . Ces composantes sont données par :

$$(V.54) \quad \phi_{fq}^k = \Gamma(\rho_q^k)_{ST} = \frac{b_q^k}{T_p} \frac{\Gamma}{\Gamma^{(k)} + i q \omega}$$

Notons que ces expressions sont encore applicables si b_q^k varie lentement avec le temps, plus précisément si la vitesse d'évolution de b_q^k est faible devant celle de ρ_q^k . Une condition est que le temps caractéristique de l'évolution de b_q^k (période si l'évolution est périodique) soit très long devant la durée de vie de l'état excité). Une telle situation peut se produire si ϕ_{eq}^k est modulé, soit en intensité, soit en polarisation, à des fréquences assez basses.

β) Isotopes impairs.

¹⁹⁹Hg. Il y a deux niveaux hyperfins F = 1/2 et F = 3/2. Comme nous l'avons étudié en (IV-B-C-D), les populations de ces deux niveaux sont couplées ainsi que leurs orientations. Les solutions stationnaires dépendent des intensités relatives des excitations sur chaque composante. Les intensités globales (partie non polarisée) issues de chaque niveau hyperfin sont proportionnelles aux populations. De même, aux valeurs stationnaires des orientations correspondra dans la lumière de fluorescence des orientations déterminées par :

$$(V.55) \quad \left\{ \begin{array}{l} F = 1/2 \quad \phi_{fq}^1 = \frac{2}{3} \Gamma \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rho_q^1 \right)_{ST} \\ F = 3/2 \quad \phi_{fq}^1 = \frac{\sqrt{10}}{3} \Gamma \left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rho_q^1 \right)_{ST} \end{array} \right.$$

Pour l'alignement du niveau $F = 3/2$, ainsi que pour l'orientation d'ordre 3 de ce niveau, il y a une seule équation du type (V.52) et pour la lumière de fluorescence :

$$(V.56) \quad F = 3/2 \quad \phi_{fq}^2 = \sqrt{\frac{2}{3}} \Gamma \left(\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ \rho_q^2 \end{matrix} \right)_{ST}$$

^{201}Hg . Il y a trois niveaux hyperfins. Les trois populations sont couplées et les vecteurs propres de leur évolution ont été déterminés en IV . Il suffit d'y ajouter des termes diagonaux pour tenir compte de l'émission spontanée et les termes sources. Les intensités totales réémises sont proportionnelles aux populations des niveaux.

Les trois orientations sont couplées, la lumière de fluorescence issue de chaque niveau est alors polarisée et avec (V.34), nous obtenons :

$$(V.57) \quad \left\{ \begin{array}{l} F = \frac{1}{2} \quad \phi_{fq}^1 = -\frac{1}{3} \Gamma \left(\begin{matrix} 1/2 & 1/2 \\ \rho_q^1 \end{matrix} \right)_{ST} \\ F = \frac{3}{2} \quad \phi_{fq}^1 = \frac{4}{3\sqrt{10}} \Gamma \left(\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ \rho_q^1 \end{matrix} \right)_{ST} \\ F = \frac{5}{2} \quad \phi_{fq}^1 = \sqrt{\frac{7}{5}} \Gamma \left(\begin{matrix} 5/2 & 5/2 \\ \rho_q^1 \end{matrix} \right)_{ST} \end{array} \right.$$

Pour l'alignement, nous obtenons de même pour la lumière de fluorescence :

$$(V.58) \quad \left\{ \begin{array}{l} F = \frac{3}{2} \quad \phi_{fq}^2 = -\frac{4\sqrt{2}}{5\sqrt{3}} \Gamma \left(\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ \rho_q^2 \end{matrix} \right)_{ST} \\ F = \frac{5}{2} \quad \phi_{fq}^2 = +\frac{\sqrt{14}}{5} \Gamma \left(\begin{matrix} 5/2 & 5/2 \\ \rho_q^2 \end{matrix} \right)_{ST} \end{array} \right.$$

Nous donnons, en appendice J, les valeurs des coefficients 6-j et 9-j intervenant dans les formules de ce chapitre et employées dans le cas du mercure.

C H A P I T R E VI



TECHNIQUES DE MESURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA RELAXATION DU NIVEAU 6^3P_1 DU MERCURE PAR COLLISIONS

CONTRE DES ATOMES DE GAZ RARE

A - INTRODUCTION

Les expériences réalisées ont pour but de tester certains points importants de l'analyse théorique effectuée dans les chapitres précédents. Elles consistent à mesurer de la façon la plus précise possible les constantes de relaxation des diverses observables des isotopes pairs du mercure, des observables des isotopes impairs, ainsi que, pour ces derniers, les transferts entre niveaux hyperfins.

Nous décrivons tout d'abord certains aspects généraux du montage expérimental utilisé : beaucoup de ces techniques sont employées couramment au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure pour diverses expériences de résonance magnétique et de pompage optique sur le mercure.

Nous donnons ensuite les résultats des expériences effectuées sur les isotopes pairs : relaxations de l' "orientation", de l' "alignement", étude de leurs dépendances en fonction de la température. Ces résultats sont comparés aux prévisions théoriques des chapitres II et III.

Le paragraphe suivant est consacré aux expériences sur les isotopes impairs. Nous subdivisons ce paragraphe suivant les groupes d'observables étudiés : populations, orientations, alignements et, pour chacun de ces groupes, nous confronterons les résultats expérimentaux aux prévisions effectuées à partir des résultats obtenus sur les isotopes pairs. Nous y étudions aussi l'influence des collisions sur le croisement de niveaux de l'isotope 199 et donnons enfin comme applications quelques résultats de calcul de transfert d'orientation et de taux de pompage optique sur le mercure 199 en présence de gaz rare.

B - ASPECTS GENERAUX DU MONTAGE EXPERIMENTAL

1) Mercure

Toutes nos expériences ont été effectuées sur le niveau 6^3P_1 du mercure. Cet élément et ce niveau se prêtent en effet remarquablement bien à l'étude expérimentale détaillée de la relaxation par collisions. Les "qualités" du mercure, qui ont été souvent mises à profit dans de nombreuses expériences réalisées au Laboratoire de Spectroscopie de l'Ecole Normale Supérieure, ont été rappelées par OMONT (19).

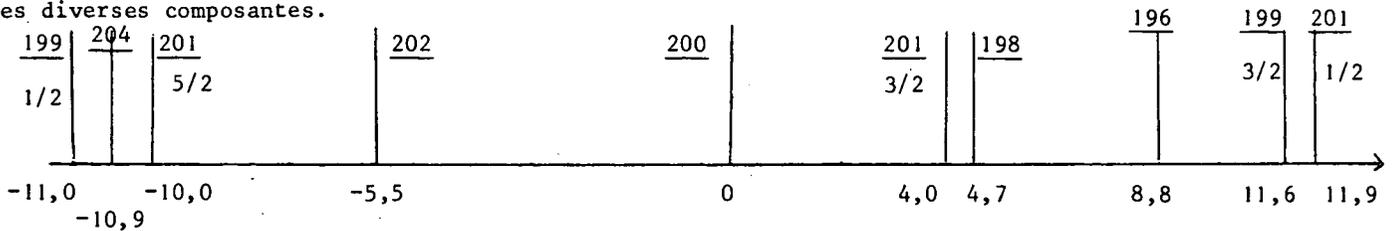
Nous en résumons ici les principales caractéristiques.

La tension de vapeur du mercure est élevée, ce qui permet de travailler au voisinage de la température ordinaire; le contrôle de cette pression est aisé en stabilisant la température du point froid de la cellule qui le contient.

Le niveau 6^3P_1 est obtenu à partir de l'état fondamental 6^1S_0 par absorption de la raie à 2537 Å. La transition optique étant une transition $l - 0$, la partie angulaire de la fonction d'onde électronique de l'état excité est identique à celle du photon absorbé comme nous l'avons vu au chapitre V (éq. V.29). Il en est de même pour le processus d'émission spontanée. Cette situation est donc favorable pour créer et détecter des grandeurs angulaires dans l'état excité.

La durée de vie de ce niveau est relativement longue : $\tau = 1,17 \cdot 10^{-7}$ sec. La largeur naturelle ($\Gamma = 0,86 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$) est faible devant la largeur Doppler ($\approx 10^9$ MHz), et des pressions relativement faibles (≈ 1 torr) de gaz étranger suffisent à produire une relaxation importante. La durée de vie est cependant assez courte pour être faible devant le temps de vol moyen d'un atome entre les parois de l'enceinte ($\tau_v \approx 10^{-4}$ sec). Aussi les collisions d'atomes excités contre les parois ont un effet négligeable.

Enfin, le mercure possède de nombreux isotopes stables, pairs et impairs. Ces derniers, les isotopes 199 et 201, possèdent des spins nucléaires, respectivement $1/2$ et $3/2$. La structure hyperfine du niveau 6^3P_1 est élevée et bien résolue. Le tableau ci-dessous (VI.1) donne les positions respectives des diverses composantes.



(VI.1)

Energie en GHz (——— largeur Doppler)

Il est donc possible, en utilisant les coïncidences éventuelles, d'exciter sélectivement tel ou tel niveau hyperfin d'un isotope impair donné. Cette propriété est extrêmement importante pour effectuer une étude détaillée de la relaxation et des transferts entre niveaux hyperfins. Elle permet aussi, dans une cellule contenant un isotope impair, d'exciter sélectivement un isotope pair qui s'y trouve à l'état de traces, permettant ainsi de comparer leurs relaxations.

Nous reproduisons ci-après un tableau donnant la composition (en pourcentage) des échantillon d'isotopes séparés utilisés.

Ce tableau (VI.2) a été donné par OMONT (¹⁹) et contient d'une part l'analyse par spectrographie de masse donnée par le préparateur de l'échantillon (colonnes (1)), d'autre part des estimations complémentaires obtenues par J. MEUNIER (⁹²) et OMONT (¹⁹) (colonnes (2)).

échantillon composition	Naturel	198		199		200		201		202		204	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
198	10	>99,7	-	-	-	1,3	-	0,03	-	0,1	-	0,1	-
199	17	-	0,1	>99	-	0,9	-	0,04	-	0,2	0,2	0,2	0,15
200	24	-	<0,05	-	0,45	91,3	-	0,08	0,06	0,5	0,2	0,3	0,1
201	13	-	-	-	-	1,6	-	99,35	-	0,4	-	0,2	-
202	29	-	<0,05	-	0,05	4,6	-	0,45	0,12	98,3	-	0,6	0,2
204	7	-	-	-	-	0,4	-	0,05	-	0,6	-	98,7	-

(VI. 2)

C'est ainsi que, par exemple, dans une cellule contenant un échantillon d'isotope 199, nous excitons l'isotope 200 présent à l'état de traces à l'aide d'une lampe à isotope 200 suivie d'un filtre à isotope 199.

2) Cellule de résonance. Gaz étrangers

a) Les cellules de résonance utilisées, en silice fondue, sont cubiques, de 2 cm de côté. Elles sont du type de celles employées par CAGNAC (¹⁰) et COHEN-TANNOUJJI (⁶²). Les cellules sont étuvées sous vide pendant plusieurs heures à 450°C et pendant une demi-heure à 800°C environ. Celles qui nous ont servi à étudier l'effet de la température sur la relaxation ont été étuvées pendant plusieurs heures à 1000°C.

Le mercure est introduit dans le queusot de la cellule par distillations successives, sous vide. La tension de vapeur est déterminée par la température de ce queusot. Cette température (inférieure à la température ambiante) est obtenue par un procédé classique. Le schéma du système de refroidissement et de la régulation de température est représenté sur la figure 16. Le queusot plonge dans un pot cylindrique en cuivre contenant de l'alcool éthylique. Ce pot est placé dans un vase Dewar, dans lequel on fait arriver de l'azote à basse température. Cet azote est obtenu par ébullition d'azote liquide contenu dans un autre vase Dewar et est amené par une canne de transfert. L'ébullition de l'azote liquide est provoquée par une résistance électrique chauffante. La régulation de température est assurée par une

thermistance fixée sur le pot en cuivre. Cette thermistance est placée dans une branche du pont d'un oscillateur à pont. Cet oscillateur alimente un amplificateur de puissance dont la charge est constituée par la résistance chauffante. Le point d'équilibrage du pont est réglé par un potentiomètre 10 tours placé dans la branche opposée à celle de la thermistance. Lorsque la température du queusot devient supérieure à la température pour laquelle le pont est équilibré, l'oscillateur "s'accroche" et alimente la résistance de chauffage. L'intérêt de ce type de stabilisation est bien connu : on obtient une régulation "proportionnelle" du moins dans une zone de température proche de la température d'équilibre. On atteint ainsi facilement une régulation au dixième de degré. Il faut cependant prendre garde au fait que, en l'absence d'agitation, un gradient de température important s'établit dans l'alcool, ce qui entraîne comme conséquence que la température du queusot est mal définie et peu reproductible. Nous avons remédié à cet inconvénient en provoquant dans l'alcool un mouvement de convection au moyen de petites bulles d'air (environ une par seconde), amenées au fond du récipient par un tuyau fin en polyvinyle. Sans cette précaution, la différence de température entre le haut et le bas du récipient atteint facilement 1 à 2 degrés centigrades.

Pour une pression de vapeur saturante déterminée par la température T_0 du queusot, le nombre d'atomes par cm^3 , N , dans la tête de la cellule dépend de la température T de celle-ci. Pour des pressions faibles où le libre parcours moyen est grand devant les dimensions de la cellule (et a fortiori du capillaire) qui joint la tête au queusot, l'équilibre dynamique est obtenu lorsque le nombre d'atomes traversant le capillaire dans un sens est égal à celui le traversant dans l'autre sens. Ce nombre, dans le sens queusot-tête, est proportionnel au nombre d'atomes par cm^3 , N_0 , et à la racine carrée de la température T_0 du queusot

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2}$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits, on en déduit :

$$N = 9,65 \cdot 10^{18} \cdot p_0 (T_0 \cdot T)^{-1/2} \quad (\text{température en } ^\circ\text{K}).$$

p_0 pression de vapeur saturante en mm de Hg à la température T_0

Si un gaz étranger est introduit dans la cellule à une pression suffisante (de l'ordre de 1 torr), le libre parcours moyen (de l'ordre de 10^{-2} mm) devient plus petit que les dimensions du capillaire. La relation précédente ne s'applique plus et l'équilibre est obtenu pour l'égalité des pressions partielles. On obtient alors

$$N = 9,65 \cdot 10^{18} p_0 / T$$

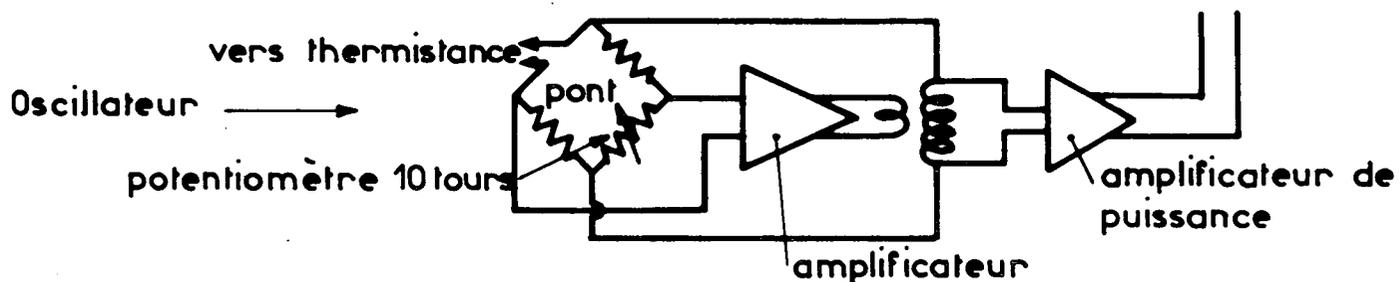
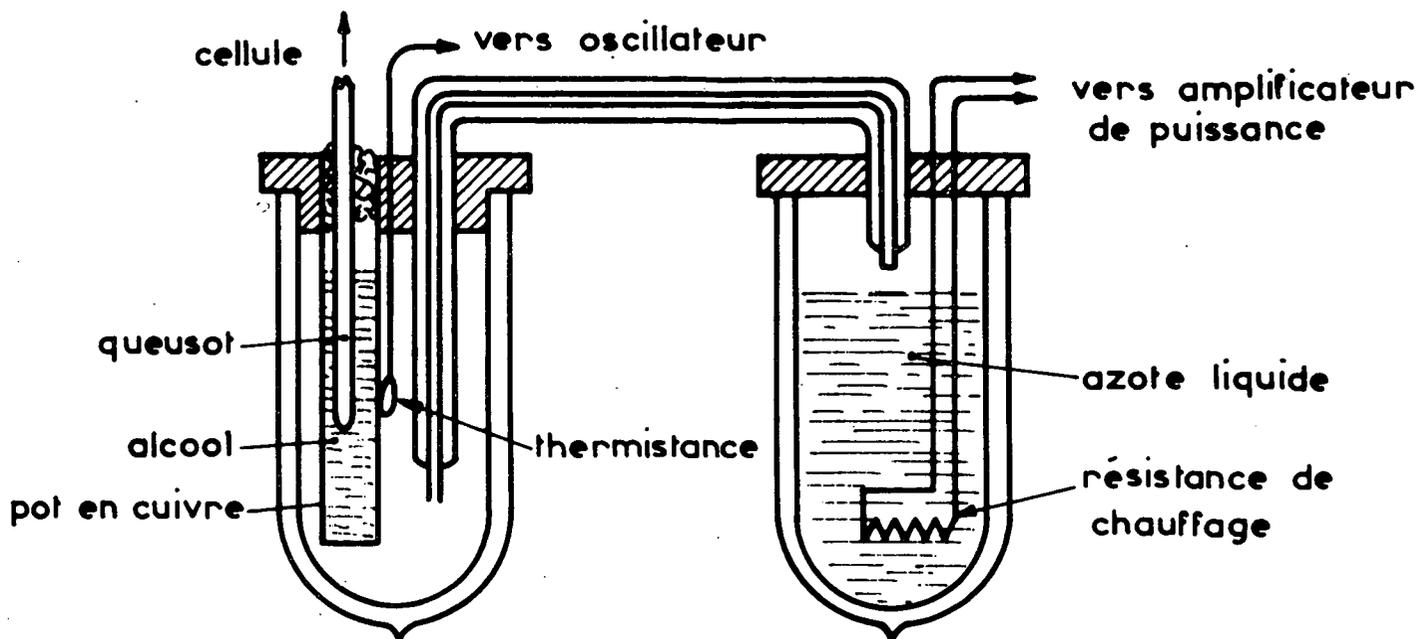


Fig.16 — Refroidissement du queusot — schéma —

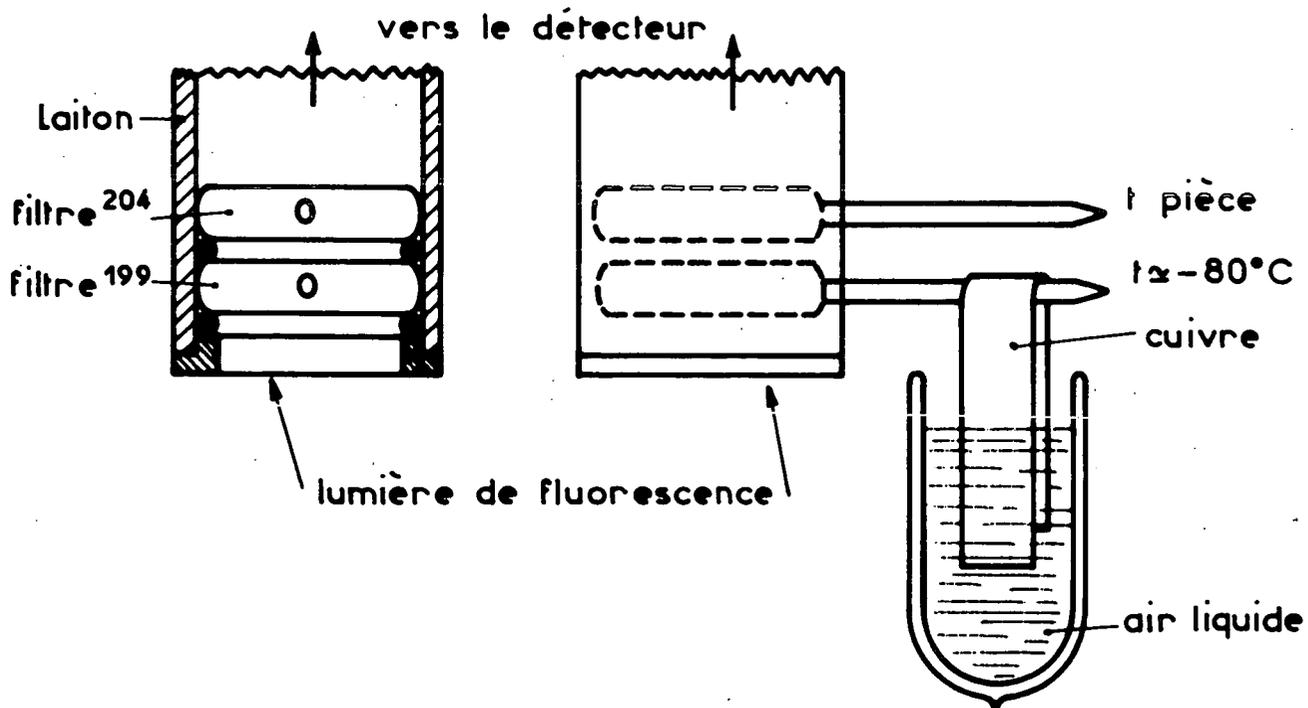


Fig.17 — Etude de l'isotope ¹⁹⁹ — filtres analyseurs de la lumière de fluorescence

Pour des valeurs identiques de T et T₀ (T > T₀), cette dernière détermination est inférieure à la précédente. Cela a simplement pour effet de diminuer l'amplitude des signaux (en absence de diffusion multiple). Pour donner un ordre de grandeur, avec T = 293°K (20°C) et T₀ = 243°K (-30°C), le rapport est de 0,91; l'écart est de 10%. La première détermination (sans gaz) donne avec ces valeurs numériques :

$$N = 1,73.10^{11} \text{ atomes/cm}^3$$

la deuxième détermination (avec gaz sous pression suffisante) :

$$N = 1,58.10^{11} \text{ atomes/cm}^3$$

En règle générale, nous avons travaillé avec une température du queusot T₀ égale à 244°K (-29°C). Nous avons choisi une température aussi basse pour éviter tout phénomène de diffusion multiple. Bien entendu, les élargissements par collision sont les mêmes que l'on soit en présence ou non de diffusion multiple (¹⁹), mais les affinements que provoque celle-ci ne sont pas identiques pour tous les groupes d'observables des isotopes pairs; les affinements sont différents pour l'orientation et l'alignement (¹⁹); de même, ils sont différents pour les isotopes impairs, ils dépendent du moment cinétique du niveau étudié (¹⁹). Les corrections à apporter auraient été délicates pour obtenir avec précision les rapports entre les constantes de relaxation par collisions des diverses observables.

Lorsque nous étudions un isotope à l'état de traces, nous augmentons la température du queusot pour obtenir un rapport signal/bruit convenable tout en évitant cependant la diffusion multiple sur l'isotope étudié. En opérant à -10°C, la tension de vapeur est multipliée environ par 12, en opérant à 0°C par 36, par rapport à la tension de vapeur correspondant à -30°C.

Pour les études de relaxation en fonction de la température, nous avons utilisé des cellules scellées contenant du mercure en vapeur sèche, à une tension de vapeur correspondant à -29°C.

b) Les gaz rares utilisés sont de haute pureté :

He	Ne	A	Kr	Xe
>99,998%	>99,8%	>99,998%	>99,95%	>99,94%

Pour les quatre gaz rares les plus lourds, les mesures des constantes de relaxation ont été effectuées en utilisant des cellules scellées après introduction du gaz rare. Pour chaque gaz rare, plusieurs cellules ont été remplies à des pressions différentes. La mesure de la pression était effectuée juste avant le scellement à l'aide d'une jauge Edwards "Vacustat", séparée de la cellule par un piège à azote liquide ou à neige carbonique-acétone. La température de la cellule était notée et quelques corrections effectuées pour évaluer la pression réelle de gaz dans la cellule lorsque la tête de celle-ci est à la température ordinaire et le queusot refroidi. Il est certain que le nombre d'atomes par cm³ n'est

pas obtenu avec une grande précision par cette technique. L'incertitude sur la pression dans la cellule est en tout cas inférieure à 10%; nous l'estimons en moyenne à 5%, en tenant compte de l'incertitude de lecture, de la température lors du scellement, et du volume de cellule refroidi lors des expériences. Cette dernière correction n'est pas à négliger, elle atteint 3% pour une température de queusot de -29°C .

Il faut cependant remarquer que cette incertitude sur la pression se répercute sur les valeurs absolues des constantes de relaxation et celles des sections efficaces, mais non sur leurs rapports qui peuvent être obtenus avec une précision supérieure et qui sont importants pour tester la validité des hypothèses théoriques. Lorsque l'on change la température du queusot pour étudier un isotope à l'état de traces, il ne faut cependant pas oublier de tenir compte de la variation de pression avant d'effectuer les rapports, la correction de pression atteint 1,5 à 2% lorsque la température du queusot passe de -30°C à 0°C .

Dans le cas de l'hélium, la technique précédente a aussi été utilisée. Cependant, pour nos premiers essais, nous avons voulu avoir la possibilité de faire varier à volonté la pression d'hélium. Pour cela, sur un tube latéral relié au queusot de la cellule, nous avons disposé une jauge PIRANI étuvable (jauge LKB) et un diffuseur à hélium en quartz. L'ensemble a été étuvé sous vide à 400°C pendant plusieurs heures comme le reste de la cellule et le diffuseur à 800°C pendant plus d'une heure. La jauge PIRANI a alors été étalonnée soigneusement sur le banc de pompage avec de l'hélium, les mesures étant faites avec une jauge Edwards "Vacustat". L'ensemble vidé de gaz et contenant l'isotope de mercure est alors scellé et placé dans le montage. En mettant de l'autre côté du diffuseur une pression d'hélium de 1 atm. environ et en chauffant légèrement celui-ci (100 à 200°C), la diffusion de l'hélium est rapide et nous avons pu observer et mesurer ainsi la relaxation de l'alignement du niveau $F = 3/2$ de l'isotope 199. Mais pour pouvoir effectuer d'autres mesures sur d'autres observables, nous avons chauffé fortement le diffuseur (500°C) en effectuant le vide de l'autre côté. La différence de pression étant faible, il a fallu chauffer longtemps (20 jours) pour redescendre en pression de 5 torrs à 1 torr. Toutes les mesures effectuées ensuite sur cette cellule ont donné des résultats ne concordant pas parfaitement avec les prévisions théoriques, un écart très notable (50%) était en particulier trouvé pour le coefficient de transfert de populations entre niveaux hyperfins de l'isotope 199. Les mesures furent reprises, après avoir effectué l'étude avec les autres gaz, en utilisant la même méthode que pour ceux-ci et furent alors trouvées en accord très satisfaisant avec les prévisions théoriques, comme nous le verrons plus loin. Une étude de la lumière de fluorescence de la cellule avec diffuseur nous montra qu'un "quenching" notable de la raie de fluorescence était présent faussant ainsi l'ensemble des mesures. L'impureté cause de ce "quenching" a dû sortir du quartz du diffuseur lors du chauffage intense et prolongé. Nous pouvons aussi

signaler ici que, lorsque nous avons effectué des mesures de relaxation en fonction de la température, nous avons toujours observé à partir de 600°C un élargissement parasite notable des courbes d'effet Hanle correspondant à un dégazage certain des parois de quartz, bien que celles-ci aient été étuvées pendant plusieurs heures à 1000°C.

3) Champs magnétiques

Deux bobines (construites par S.F.M.E.) en position de Helmholtz produisent un champ magnétique H_0 dont la direction est prise comme axe \vec{Oz} (fig. 19). L'homogénéité du champ magnétique est très élevée dans le volume occupé par la tête de la cellule ($\delta H < 3.10^{-6}$ dans un volume cubique de 2 cm de côté). Le réglage des bobines a été effectué à l'aide d'une résonance de protons (¹⁰). Ces bobines sont alimentées soit par une alimentation continue stabilisée VARIAN qui permet d'obtenir un champ magnétique stable compris entre 5 et 450 gauss au centre des bobines (et que nous avons utilisé pour les expériences où nous avons effectué une résonance nucléaire du mercure dans son état fondamental), soit par une alimentation basse tension constituée de 2 alimentations CRC (60 V, 2 A) montées en série. Cette dernière alimentation fut celle utilisée pour les expériences de croisements de niveaux en champ nul (effet Hanle). Cette alimentation débite dans les bobines de Helmholtz par l'intermédiaire d'un "rhéostat électronique" (montage du type DARLINGTON). La tension de commande de ce "rhéostat" varie linéairement avec le temps au moyen d'un potentiomètre (type hélipot) commandé par un petit moteur synchrone. En début d'expérience, le champ décroît en valeur absolue. Lorsque le potentiomètre arrive en bout de course (tension de sortie et champ H_0 nuls), il se produit une inversion automatique du sens de rotation du moteur et simultanément une inversion des connexions des bobines. La plage de balayage en champ magnétique peut aller de -25 gauss à +25 gauss.

La composante verticale du champ magnétique terrestre est compensée par le champ produit par deux bobines de grand diamètre (1,10 mètre) d'axes verticaux (\vec{Oy}) et en position de Helmholtz.

Enfin deux bobines plus petites, de 25 cm de diamètre, en position de Helmholtz, ont leurs axes parallèles à \vec{Ox} ; situées au centre du montage, elles permettent d'avoir un champ magnétique de radiofréquence pour effectuer la résonance nucléaire sur l'état fondamental du mercure.

4) Faisceaux d'excitation

Le montage expérimental comporte deux directions possibles d'excitation. Une première direction est parallèle à \vec{Oz} (faisceau 1, fig. 19). Elle sert à effectuer un pompage optique des isotopes impairs du mercure dans les expériences avec résonance nucléaire. La deuxième direction d'excitation, perpendiculaire, dirigée suivant \vec{Ox} , sert d'une part, lors des expériences de résonance nucléaire, à

détecter celle-ci par absorption ou effet Faraday modulé (62)(101), d'autre part à exciter le mercure dans toutes les expériences d'effet Hanle.

Les lampes sont du type utilisé couramment au Laboratoire de Spectroscopie de l'E.N.S. (62) (10); il en est de même pour l'optique en silice fondue nécessaire pour l'U.V., les polariseurs (POLACOAT 105 UVR ou PL40), les lames quart d'onde. Celles-ci sont de grand diamètre (70 mm) et ont été réalisées au laboratoire de Madame DEVAUX-MORIN (Laboratoire de Recherches Physiques de la Faculté des Sciences de Paris). Notons cependant que les polariseurs ne sont pas parfaits (19) et que nous en avons systématiquement utilisé deux en série.

Des filtres de 1 cm d'épaisseur (parfois 2 cm) et contenant chacun un isotope séparé du mercure de très haute pureté sont employés en association avec les lampes pour former des combinaisons permettant d'exciter sélectivement l'isotope choisi ou un niveau hyperfin déterminé. Nous indiquerons les combinaisons utilisées dans chaque type d'expériences avec la description de celles-ci.

5) Détection de la lumière de fluorescence

La direction de détection choisie (direction \vec{Oy}) est perpendiculaire à celle de l'excitation transversale utilisée pour les expériences d'effet Hanle. Il faut pouvoir, à la détection, choisir comme à l'excitation un isotope et un niveau hyperfin déterminés. Il faut de plus sélectionner l'observable que l'on désire étudier. Comme nous l'avons vu en (V-B-3), cette dernière sélection peut être réalisée en utilisant un montage différentiel des signaux issus de deux photomultiplicateurs. Il est nécessaire de mettre devant chacun de ces photomultiplicateurs un analyseur de polarisation réglé de telle façon que le signal désiré donne des effets de signes contraires sur les courants des photomultiplicateurs et les signaux indésirables des effets identiques.

Détecteurs - Le faisceau de lumière de fluorescence doit donc être séparé en deux pour pouvoir interposer les analyseurs et attaquer deux photomultiplicateurs. Deux montages séparateurs très différents dans leurs conceptions furent essayés et utilisés. Ils donnèrent tous les deux toutes satisfactions, en particulier les rapports signal/bruit étaient comparables. La figure 18-a donne un schéma du premier séparateur utilisé. A la sortie de la cellule, la lumière de fluorescence traverse les filtres analyseurs dont nous parlerons un peu plus loin, éventuellement une lame quart d'onde, puis une lentille focalisatrice et pénètre dans le système détecteur. La séparation du faisceau se fait par une lame semi-réfléchissante (réflexion à 45° : 30%, transmission 30% pour la raie 2537 \AA) (lame MTO). Chaque faisceau, transmis et réfléchi, traverse un polariseur monté sur un support rotatif et arrive sur la photocathode de photomultiplicateurs RCA type IP 21. La rotation des polariseurs dans leur plan se commande de l'extérieur de la boîte contenant

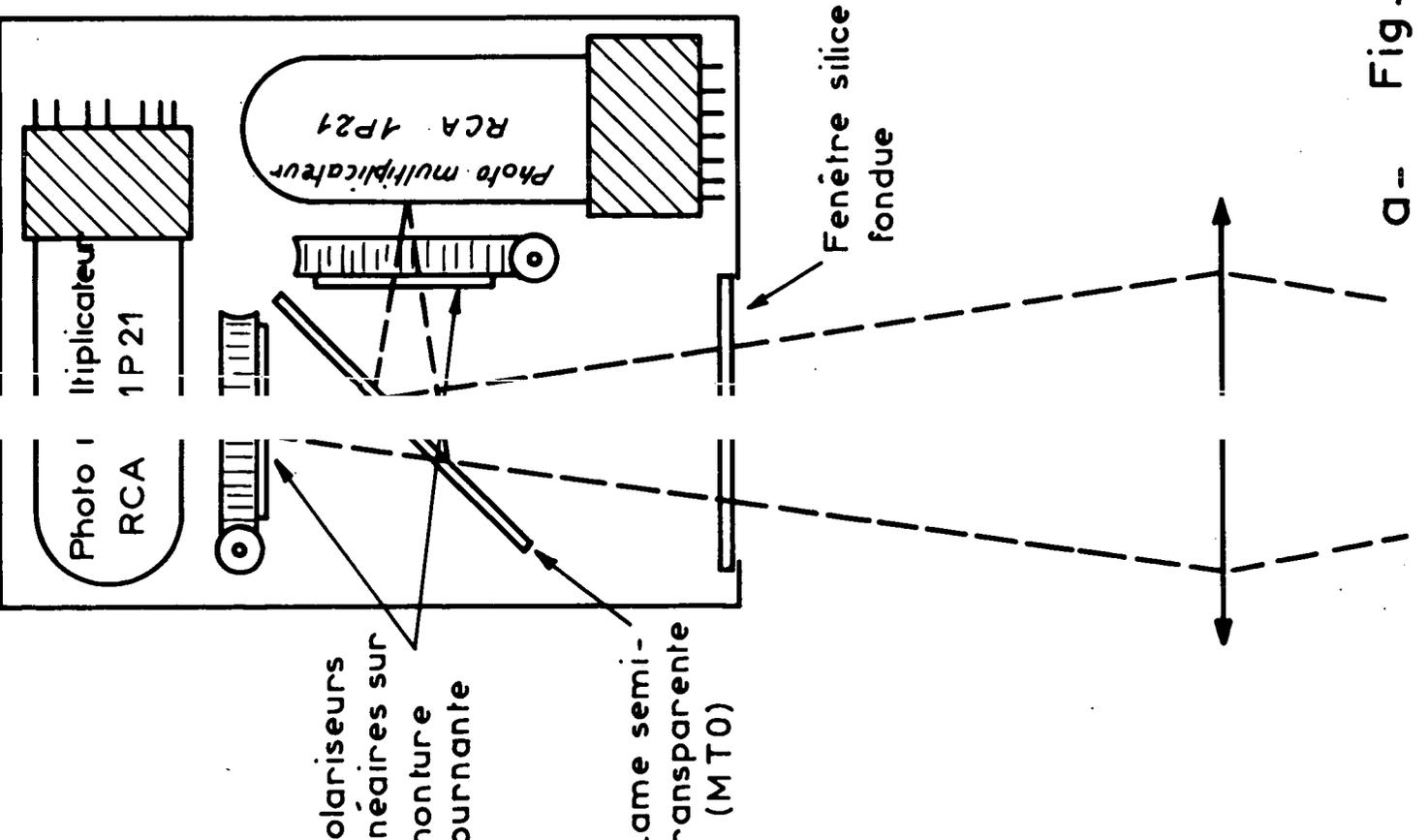
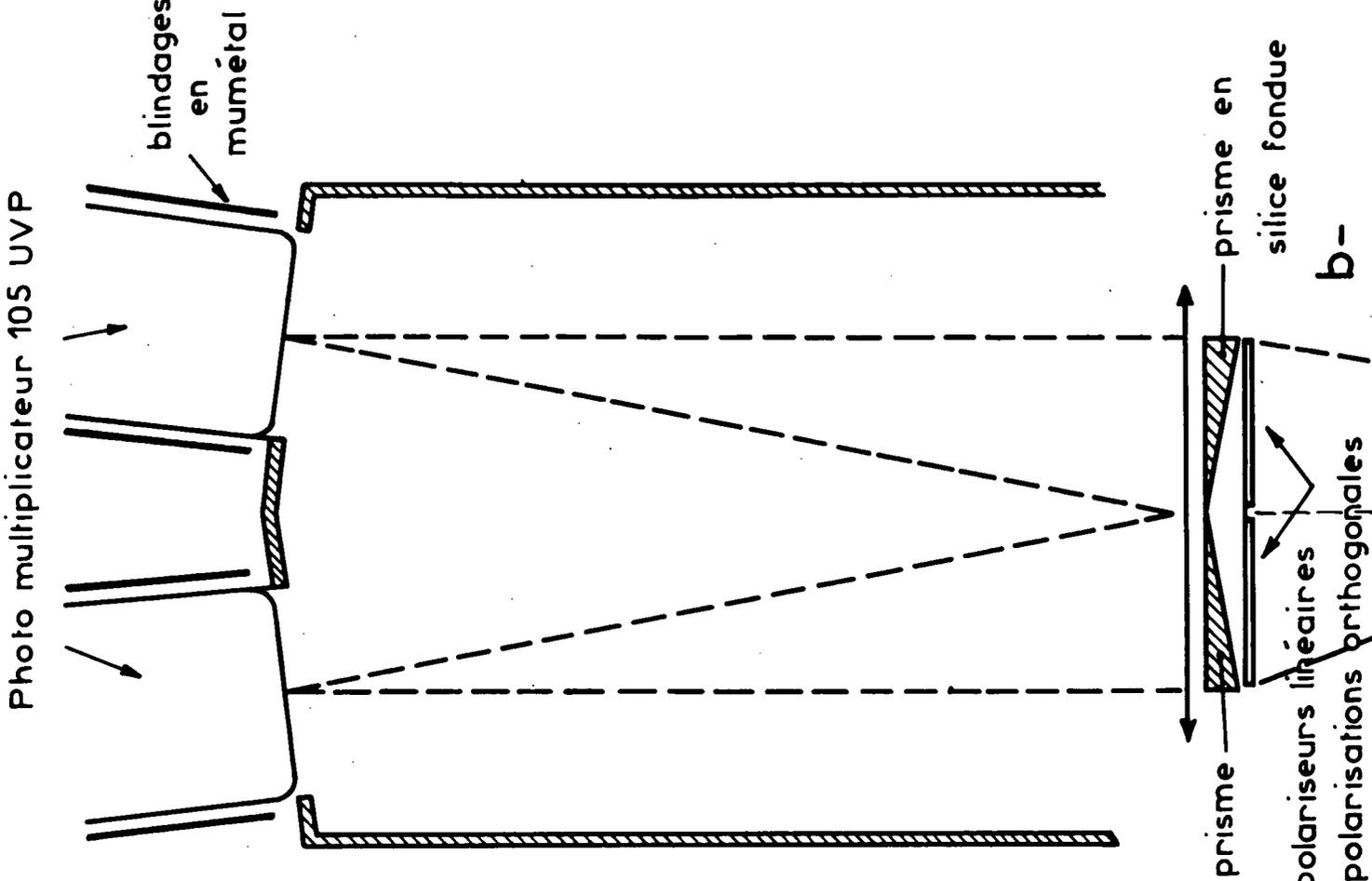


Fig - 18

Schéma général du montage

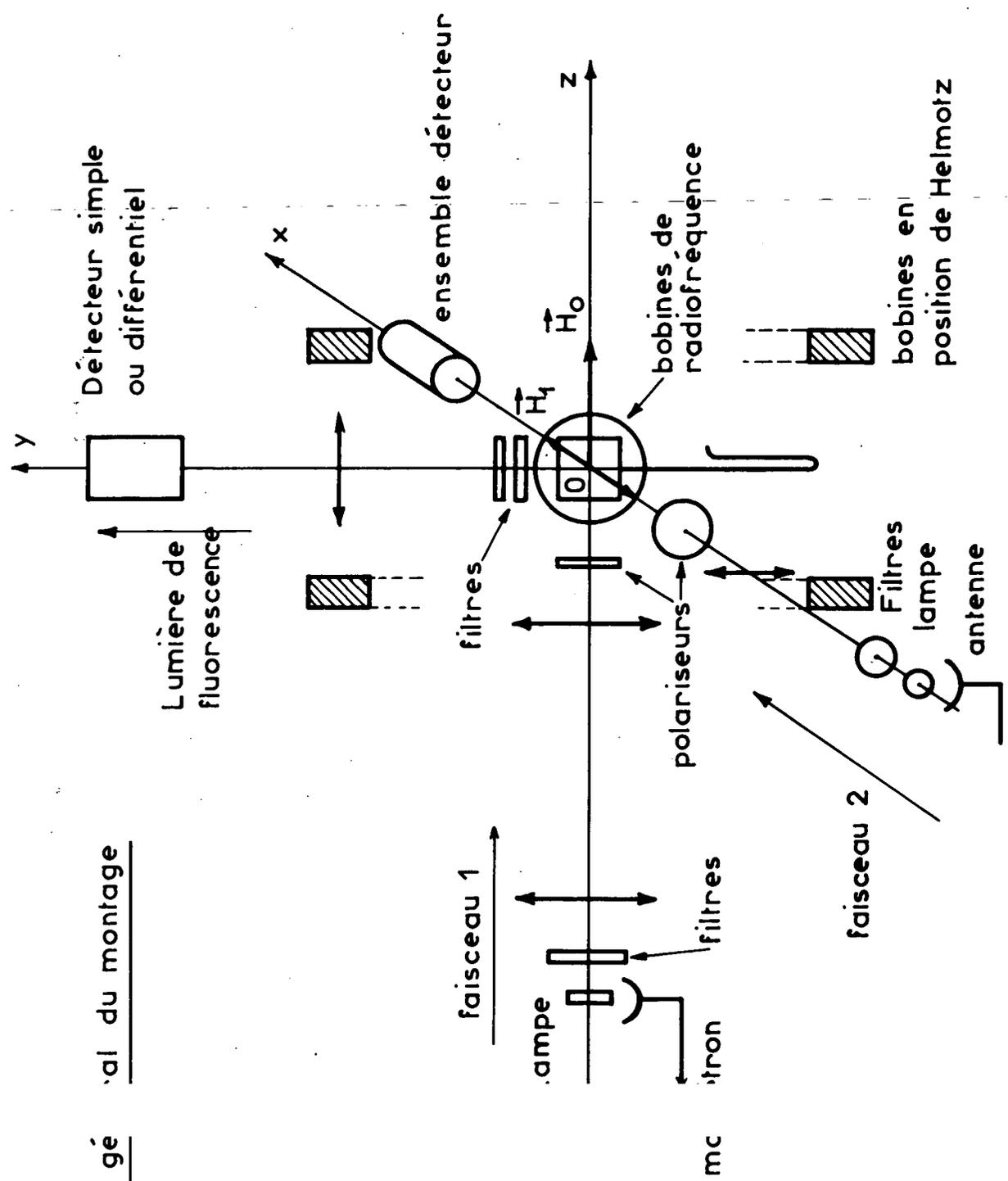


Fig. 19

l'ensemble détecteur par un bouton actionnant une vis sans fin. Nous allons donner quelques précisions sur ce système. En effet, la lame séparatrice possède deux directions de polarisation principales : polarisations parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence. Les coefficients de transmission et de réflexion pour ces deux polarisations sont voisins mais non identiques. Expérimentalement, le point important est qu'il n'y pas de déphasage introduit entre ces deux polarisations lors de la transmission ou de la réflexion. Il n'y a donc pas d'ellipticité introduite. Cela peut être vérifié simplement; pour tout faisceau incident polarisé rectilignement, de direction et de polarisation quelconques par rapport au plan d'incidence de la lame, il existe toujours, pour chaque polariseur mobile, une position qui éteint complètement le faisceau correspondant. Après un tel réglage, le photomultiplicateur n'est alors sensible qu'à la composante de polarisation de la lumière de fluorescence perpendiculaire à celle du faisceau incident utilisé pour ce réglage. On règle ainsi facilement les deux polariseurs de façon que les photomultiplicateurs soient sensibles à deux polarisations linéaires orthogonales choisies. Si une lame quart d'onde est placée auparavant sur le faisceau, avec ses lignes neutres à 45° des polarisations détectées, l'ensemble sera sensible à la polarisation circulaire, donc à l' "orientation" du système étudié.

Le deuxième type de séparateur utilisé est représenté schématiquement sur la figure 18-b. Le faisceau est géométriquement séparé en deux au moyen de deux prismes en silice fondue, d'angle au sommet égal à 10°. Ils sont placés dans un même plan, leurs arêtes étant jointives. Devant chaque prisme est placé un polariseur, les directions de polarisation choisies sont orthogonales, l'une parallèle aux arêtes des prismes, l'autre perpendiculaire. Une lentille en silice fondue focalise les faisceaux émergents sur les photocathodes de deux P.M. Radiotechnique 150 UVP. Ces photomultiplicateurs sont plus sensibles que les RCA IP 21, ont une photocathode de grande dimension en bout, mais ils sont très sensibles au champ magnétique et nous les avons toujours utilisé avec deux blindages en mu-métal concentriques. Enfin, l'ensemble : séparateur, optique et photomultiplicateurs est fixé sur une même monture tubulaire pouvant tourner autour de l'axe vertical \vec{Oy} .

Le premier montage présente cependant un avantage de principe car chaque photomultiplicateur reçoit une partie de la lumière de fluorescence émise dans une direction qui est la même pour chacun. Au contraire dans le deuxième type de séparateur, les photomultiplicateurs reçoivent la lumière émise en moyenne dans deux directions voisines mais différentes. Il faut cependant noter qu'en effectuant la différence des signaux, on élimine en principe les signaux indésirables issus de cet écart angulaire.

Les deux montages ont cependant des inconvénients : les deux "voies" ne sont jamais identiques : sensibilités différentes des analyseurs (linéaires ou circulaires), intensités transmises ou réfléchies non identiques, sensibilités différentes des photomultiplicateurs, taux de lumière parasite différents. De plus, les fenêtres et séparateurs ajoutent des surfaces de séparation air-silice fondue, et les angles solides de lumière de fluorescence détectée sont faibles. Les courants issus des deux photomultiplicateurs sont opposés dans un pont de résistances. Ce pont est équilibré de façon à obtenir un signal nul en l'absence d'orientation ou d'alignement.

L'étude du mercure dans le niveau 6^3P_1 étant un cas favorable (rapport signal/bruit très satisfaisant), toutes nos mesures ont été effectuées avec l'un ou l'autre de ces deux systèmes séparateurs.

Cependant, pour pouvoir effectuer des mesures dans des cas plus défavorables (état excité quelconque, faible intensité lumineuse ou faible taux de polarisation), nous avons imaginé un système beaucoup plus adapté par son principe même aux mesures à effectuer. Il consiste à faire tourner dans son plan un disque circulaire polarisant, autour de son axe, cet axe coïncidant avec celui du faisceau lumineux à analyser; une lentille et un seul photomultiplicateur sont centrés sur le même axe. Le disque polarisant peut être de grandes dimensions (un diamètre de 12 cm a été utilisé). Ce disque est monté au centre d'une couronne tournante, le maintien et la suspension de celle-ci étant effectués par coussin d'air. Les frottements sont négligeables; la rotation est excitée par un jet d'air comprimé tombant sur quelques encoches latérales de la couronne. Le système est entièrement a-magnétique et des vitesses de rotation de 100 tours/seconde sont facilement atteintes. Nous avons réalisé un prototype dont les essais ont été très satisfaisants. Le principe a été repris par F. LALOE qui a fait de nombreux essais pour optimiser les paramètres de fonctionnement et y a apporté des perfectionnements (stabilisation de pression de l'air utilisé, obtention optique d'un signal modulé pouvant servir de référence pour la rotation : fréquence et phase). Les avantages de ce montage sont nombreux : angle solide important, pas de système séparateur, le faisceau lumineux traversant toujours la même partie du polariseur, il n'y a pas de modulation d'intensité avec de la lumière incidente naturelle si le polariseur est homogène. De plus, les signaux dus à la polarisation sont modulés au double de la fréquence de rotation. En utilisant une détection synchrone, on voit immédiatement par l'utilisation de l'équation (V.22) et du tableau (V.14) (en posant $\phi = \omega t$) que l'on détecte $\text{Re}(\phi_{+2}^2)$ et en quadrature $\text{Im}(\phi_{+2}^2)$ (l'axe du détecteur, donc du faisceau, est pris ici comme axe de quantification). Si on met devant le système une lame quart d'onde, on détecte alors d'une part une modulation due à la composante suivant sa direction de propagation de l' "orientation" du faisceau détecté (ϕ_0^1), d'autre part une modulation en quadrature avec la précédente due soit à $\text{Re}(\phi_{+2}^2)$, soit à $\text{Im}(\phi_{+2}^2)$ (composantes transversales de l'alignement transporté par le faisceau détecté) selon l'orientation des lignes neutres de la lame.

On peut aussi faire tourner la lame quart d'onde au lieu du polariseur. Le tableau (V.15) nous montre alors que l'on détecte, à la fréquence double de la rotation, l' "orientation" du faisceau ($\phi_0^{(1)}$) et à la fréquence quadruple soit $\text{Re}(\phi_{+2}^{(2)})$ soit $\text{Im}(\phi_{+2}^{(2)})$ selon le réglage de phase. Si le détecteur est placé dans une direction quelconque, il suffit d'appliquer les formules données en appendice H pour connaître les signaux détectés.

Filtres - Les études effectuées sur les isotopes impairs du mercure nécessitent l'utilisation de filtres pour analyser la lumière de fluorescence et séparer les signaux issus des divers niveaux hyperfins.

Pour l'étude du mercure 199, nous utilisons deux filtres de 1 cm d'épaisseur contenant l'un du mercure 199, l'autre du mercure 204, tous les deux de haute pureté. Le schéma de leur montage est donné en figure 17. Les queusots de ces filtres sont horizontaux et sont séparés angulairement. A la température ordinaire (20°C), le filtre ^{199}Hg absorbe complètement toute la lumière de fluorescence émise par l'isotope 199 présent dans la cellule. Le filtre ^{204}Hg absorbe totalement à la température ordinaire uniquement la composante 1/2 de la lumière émise par l'isotope 199; la coïncidence entre les deux raies est presque parfaite (l'écart étant de l'ordre de un dixième de la largeur Doppler).

Pour refroidir les queusots de ces filtres, il suffit de mettre "à cheval" sur le queusot un cavalier de cuivre (épaisseur 5/10 mm, largeur 20 mm) dont les extrémités plongent dans de l'azote liquide que contient un vase Dewar (fig. 17) et dont le niveau est à environ 5 à 7 cm en-dessous des queusots des filtres. Des mesures effectuées montrent que la température du queusot des filtres à l'endroit où est placé le cavalier atteint -80°C à -90°C. Dans ces conditions, les deux filtres sont transparents pour la lumière de fluorescence. Nous avons ainsi un système simple et rapide d'analyse de la lumière de fluorescence. Pour toutes les mesures effectuées sur l'isotope 199, nous avons effectué le cycle d'opérations suivantes :

$\alpha)$ { Filtres 199 } température ordinaire (+20°C)
 { " 204 }

On obtient un signal S_1 variant ou non avec le champ magnétique H_0 et provenant de traces d'isotopes (200 et 202) contenus dans la cellule et excités par la lampe excitatrice. Ce signal est toujours très faible (< 1,5% en valeur relative).

$\beta)$ { Filtre 199 à -80°C
 { " 204 à +20°C

Dans ces conditions, on obtient un signal S_2 somme de S_1 et du signal de fluorescence issu du niveau $F = 3/2$ de l'isotope 199.

γ { Filtre 199 } à -80°C
 { " 204 }

On obtient un signal S_3 constitué de S_1 et de toute la lumière de fluorescence issue de l'isotope 199.

La différence $S_2 - S_1$ donne le signal $I_{3/2}$ et la différence $S_3 - S_2$ donne le signal $I_{1/2}$. Un exemple de tels signaux et de leurs différences est donné par la figure 32.

Pour l'étude de l'isotope 201, nous avons utilisé la même technique; la lumière de fluorescence traverse trois filtres de 1 cm d'épaisseur et contenant respectivement du mercure 198, du mercure 199 et du mercure 204. Si nous regardons le tableau (V.1) nous constatons que les coïncidences des raies hyperfines du mercure 201 avec les raies des isotopes pairs ne sont pas idéales : écart de 0,3 GHz entre la composante 1/2 du 201 et 3/2 du 199, écart de 0,7 GHz entre la composante 3/2 du 201 et la raie du 198, écart de 0,9 GHz entre la composante 5/2 du 201 et la raie du 204. Aussi à la température ordinaire (20°C environ), les filtres ne sont pas totalement absorbants. Une solution possible est d'élever la température des filtres pour augmenter l'épaisseur optique ($+60^{\circ}\text{C}$ par exemple). L'inconvénient de cette solution est que les isotopes contenus en impuretés dans les filtres ont alors une absorption non négligeable, surtout l'isotope 201 dont les raies d'absorption coïncident évidemment avec celles étudiées ! La solution suivante a été adoptée. Pour refroidir les queusots, la technique (cavalier en cuivre et azote liquide) est la même que pour l'étude de l'isotope 199. Pour l'absorption, nous fixons soigneusement la température des queusots des filtres à $+20^{\circ}\text{C}$, les cuves des filtres étant maintenues à une température supérieure (environ $+50^{\circ}\text{C}$). La figure 20-a représente un schéma du montage utilisé. Pour pouvoir faire varier rapidement la température du queusot (ce qui est nécessaire pour que les dérives des lampes, alimentations, etc. ne rendent pas les signaux inutilisables), et la stabiliser à $+20^{\circ}\text{C}$, nous emmanchons un tube de bakélite par lequel arrive un courant d'air stabilisé à $+20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Le schéma de la régulation est indiqué sur la figure 20-b. L'air obtenu par un manodétendeur à partir de la canalisation d'air comprimé est à une température très variable, à peu près celle de la pièce (entre $+18^{\circ}$ et $+25^{\circ}\text{C}$). Il passe dans un serpentin de cuivre refroidi dans un récipient par de l'eau courante froide (environ 10°C), puis dans un tube chauffant; celui-ci est constitué d'un tube de bakélite d'environ 10 cm de longueur à l'intérieur duquel nous avons disposé régulièrement en zig-zag un fil résistant de chauffage qui suit ainsi les génératrices d'un hyperboloïde de révolution. La raison d'être de ce montage est que nous obtenons ainsi une inertie thermique très faible et l'échange thermique entre le fil et l'air est très satisfaisant. A l'extrémité d'un des tubes, donc au voisinage immédiat du queusot, nous disposons dans le courant d'air une thermistance (fig. 20-a et 20-b). Cette thermistance fait partie d'une branche d'un oscillateur à pont (fig. 20-c) qui commande de façon proportionnelle le courant de chauffage par l'intermédiaire d'un amplificateur de puis-

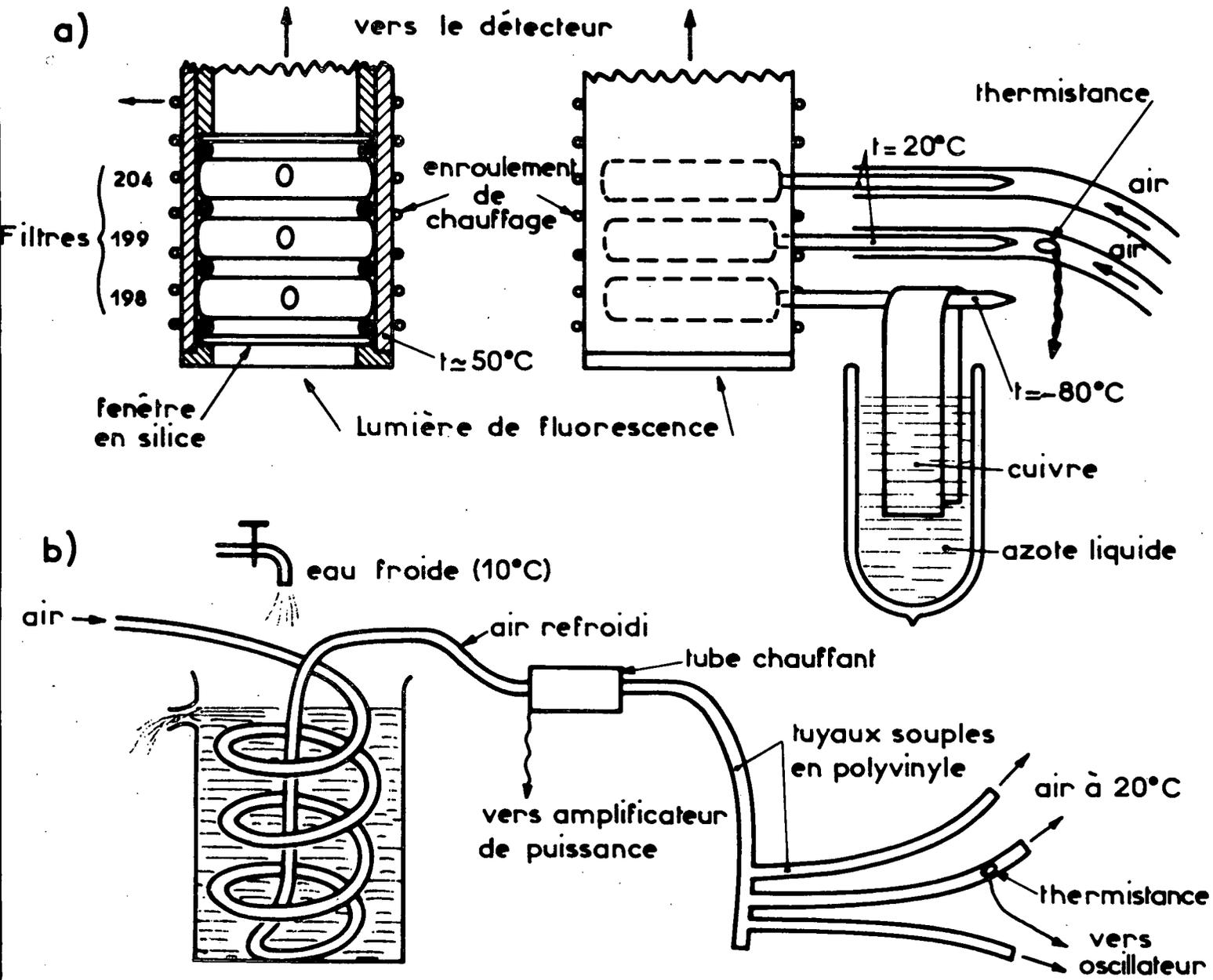
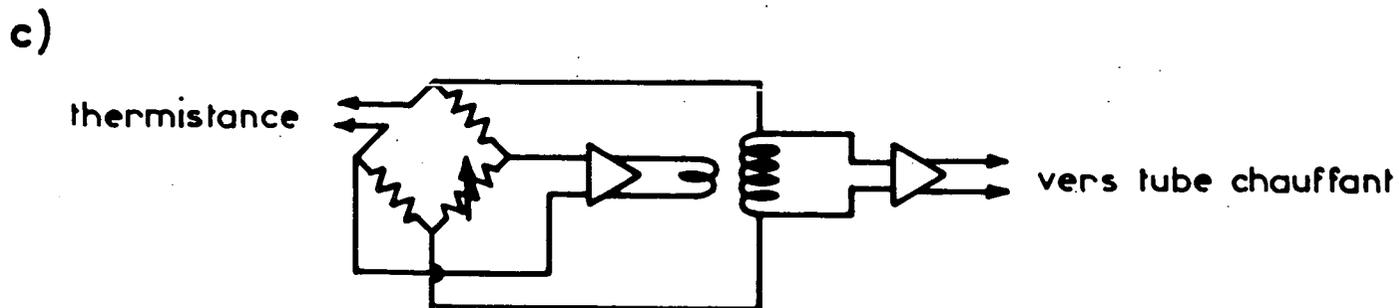


schéma de production d'air à 20°C



Oscillateur de thermostation

Etude de l'isotope 201 - Filtres analyseurs de la lumière de fluorescence

sance. L'inertie thermique étant faible et la régulation proportionnelle, il n'y a pas d'oscillation de pompage du système bouclé.

Les mesures effectuées sur l'isotope 201 comprenaient le cycle d'opérations suivantes :

α) Filtre 198) + 20°C
 " 199))
 " 204))

Nous obtenons un signal S_1 comprenant des signaux d'isotopes parasites et une combinaison linéaire des intensités $I_{1/2}$, $I_{3/2}$ et $I_{5/2}$ issues de chaque niveau hyperfin.

β) Filtre 198 à -80°C

 Filtre 199))
 " 204)) à +20°C

Nous obtenons un signal S_2 qui, outre le signal S_1 , comporte une combinaison linéaire des trois intensités hyperfines mais est surtout sensible à $I_{3/2}$ étant donnée la coïncidence des raies

γ) Filtre 198) -80°C
 " 199))

 Filtre 204 +20°C

Nous obtenons un signal S_3 , qui en plus de S_2 , comporte essentiellement la lumière issue du niveau $F = 1/2 : I_{1/2}$

δ) Filtre 198))
 " 199)) à -80°C
 " 204))

Le signal S_4 obtenu, en plus de S_3 , comporte essentiellement la lumière issue du niveau $F = 5/2 : I_{5/2}$. Il n'y a plus aucune absorption. Les signaux $S_{3/2} = S_2 - S_1$, $S_{1/2} = S_3 - S_2$, $S_{5/2} = S_4 - S_3$ sont donc chacun des combinaisons linéaires de $I_{1/2}$, $I_{3/2}$ et $I_{5/2}$ mais chacun a une dominante qui est respectivement : $I_{3/2}$, $I_{1/2}$ et $I_{5/2}$. Nous mesurons $S_{3/2}$, $S_{1/2}$ et $S_{5/2}$. Nous en obtenons $I_{3/2}$, $I_{1/2}$ et $I_{5/2}$ par la matrice inverse de celle qui donne les signaux en fonction des intensités. Il faut donc étalonner les absorptions des filtres en valeur relative.

Etalonnage - Nous utilisons une cellule contenant de l'isotope 201 pur. Nous excitons successivement chaque niveau hyperfin et mesurons dans chaque cas les trois signaux $S_{3/2}$, $S_{1/2}$ et $S_{5/2}$ à l'aide d'un photomultiplicateur monté sur l'axe du faisceau de détection (\vec{Oy}). Nous ne mettons aucun système polariseur ni à l'excitation ni à la détection, l'excitation se fait suivant la direction du faisceau l de la figure 19. Nous faisons donc l'hypothèse que l'absorption des filtres ne dépend pas de la polarisation, ce qui est justifié : les filtres étant dans un champ magnétique H_0 qui dans toutes les expériences réalisées reste faible (< 25 gauss).

En utilisant une lampe à mercure 198 suivie d'un filtre à mercure 199 à la température ordinaire, nous excitons seulement le niveau $F = 3/2$. Nous obtenons ainsi :

$$S_{3/2} = 0,902 \quad I_{3/2}$$

$$S_{1/2} = 0,006 \quad I_{3/2}$$

$$S_{5/2} = 0,006 \quad I_{3/2}$$

En utilisant une lampe à mercure 199, suivie d'un filtre à 204 de 1 cm, chauffé à 60°C, d'un autre filtre à 204 de 2 cm d'épaisseur et d'un filtre à 198 de 2 cm d'épaisseur, nous n'excitons que la composante $F = 1/2$. Nous obtenons :

$$S_{3/2} \text{ négligeable}$$

$$S_{1/2} = 0,932 \quad I_{1/2}$$

$$S_{5/2} = 0,025 \quad I_{1/2}$$

Enfin, avec une lampe à 204, suivie d'un filtre à 198 et d'un filtre à 202, nous excitons la composante $F = 5/2$: $S_{3/2}$ négligeable

$$S_{1/2} = 0,013 \quad I_{5/2}$$

$$S_{5/2} = 0,920 \quad I_{5/2}$$

Il suffit d'inverser la matrice donnant S_α en fonction de I_β pour obtenir

$$(VI.3) \quad \begin{pmatrix} I_{3/2} \\ I_{1/2} \\ I_{5/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1,11 & 0 & 0 \\ -0,007 & 1,073 & -0,015 \\ -0,007 & -0,029 & 1,087 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{3/2} \\ S_{1/2} \\ S_{5/2} \end{pmatrix}$$

Il faut noter que toutes ces difficultés de mesure peuvent être supprimées, à condition de disposer d'isotopes séparés de très haute pureté (puretés supérieures à 99,99%). La précision des mesures serait fortement améliorée et les possibilités d'expériences multipliées.

C - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DES ISOTOPES PAIRS

1) Technique des mesures

Toutes les mesures des constantes de relaxation $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ du niveau 6^3P_1 des isotopes pairs ont été effectuées par la mesure de l'élargissement de courbes d'effet Hanle. L'isotope étudié est excité par une lampe du même isotope (faisceau 2, axe \vec{Ox} , figure 19) suivie éventuellement d'un filtre pour absorber les composantes d'isotopes indésirables. La détection de la lumière de fluorescence est effectuée dans la direction perpendiculaire (\vec{Oy}) à l'aide d'un détecteur différentiel décrit plus haut

en (VI-B-5). Le champ magnétique H_0 est perpendiculaire à la fois aux directions d'excitation et de détection.

Pour mesurer $\gamma^{(2)}$, constante de relaxation de l'alignement, nous disposons sur le faisceau excitateur un polariseur (double) dont la direction de polarisation fait un angle de 45° avec le champ magnétique H_0 . On règle les polariseurs du système détecteur de manière que les directions de polarisation linéaire détectées soit à $+45^\circ$ et à -45° par rapport à \vec{Oz} . Dans ces conditions, il est facile de voir (appendice H, tableau (H.12)) que si l'équilibrage est bien réalisé, le système détecteur n'est sensible qu'à : $\text{Re}(\phi_{f1}^2)$ donc à $\text{Re}(\rho_1^2)_{ST}$ en utilisant les notations de (V-D-3). Cette composante de l'alignement : ρ_1^2 est bien excitée avec l'orientation du polariseur choisie. L'équation (V.54) nous donne alors l'équation du signal observé, le coefficient d'excitation b_{+1}^2 étant dans ce cas imaginaire pur : cf app. H, tableau (H.10).

$$I_D \sim \text{Re} \left(\frac{i\Gamma}{\Gamma^{(2)} + i\omega} \right) = \frac{\omega\Gamma}{(\Gamma^{(2)})^2 + \omega^2}$$

dont la courbe représentative en fonction de ω a l'allure classique d'une courbe de dispersion. Rappelons que $\Gamma^{(2)} = \Gamma + \gamma^{(2)}$. Les extrêmums de cette courbe sont obtenus pour $\omega = \pm\Gamma^{(2)}$. La mesure de leur distance en champ fournit donc un moyen d'atteindre $\gamma^{(2)}$.

Le signal I_D est envoyé sur une voie d'un enregistreur XY SEFRAM; l'autre voie est alimentée par une tension prise aux bornes d'un shunt placé dans le circuit électrique d'alimentations des bobines. Nous obtenons ainsi un balayage qui suit le champ magnétique lorsque celui-ci varie à l'aide du système décrit plus haut en (VI-B-3). La figure 21 est la reproduction de tels enregistrements. Les courbes (1) et (2) ont été obtenues dans les mêmes conditions (aucune modification des paramètres); elles ont été simplement décalées en hauteur pour éviter leur superposition. Les courbes (3) et (4) sont obtenues de façon semblable, mais le signal est de signe opposé, le polariseur d'excitation ayant été tourné de 90° dans son plan. Le but de cette opération est d'éliminer les effets des signaux parasites dus aux imperfections des polariseurs, de leurs orientations et des directions des faisceaux. Il suffit pour cela d'utiliser les formules du tableau (H.9) (app. H) et de remplacer a_{+2}^2 par son expression en fonction de la position du polariseur (tableau V.14). Notons cependant qu'un signal parasite en forme de courbe d'absorption déforme les courbes mais déplace de la même quantité et dans le même sens les extrêmums, donc ne change pas leur distance.

Pour déterminer les positions des extrêmums, nous procédons de la manière suivante : on connaît avec une bonne approximation l'abscisse du point correspondant au champ nul. On coupe la courbe d'effet Hanle au voisinage des extrêmums par des droites parallèles à l'axe des champs. Ces droites coupent la

courbe en deux points d'abscisses a_i et b_i (fig. 21). On obtient une détermination $\Gamma_i^{(2)}$ de $\Gamma^{(2)}$ en prenant la moyenne géométrique de ces deux abscisses : $\Gamma_i^{(2)} = \sqrt{a_i b_i}$. Pour chaque extrêmu, on détermine ainsi 8 à 10 valeurs $\Gamma_i^{(2)}$. On en prend la moyenne et on ajoute les deux moyennes obtenues pour les deux extrêmu d'une même courbe. Une erreur légère sur la position de l'abscisse correspondant au champ nul est ainsi éliminée. De plus, cette méthode fournit un bon test pour détecter des déformations éventuelles de la courbe de dispersion, déformations qui apparaissent si les déterminations successives de $\Gamma_i^{(2)}$ ont une variation continue en fonction de l'ordonnée et non des fluctuations aléatoires autour d'une valeur moyenne. On détermine ainsi successivement les largeurs des courbes (1) (2), puis (3) (4). Sur la figure 21, les largeurs sont indiquées en millimètres d'enregistrement. Nous effectuons ensuite une moyenne générale si les deux groupes de mesure ne donnent pas des résultats trop discordants.

Lorsque le rapport signal/bruit est bon (de l'ordre de 100), on peut ainsi déterminer la largeur des courbes en alignement avec une imprécision de l'ordre de 1% environ (l'étalonnage en champ est très précis, il est effectué à l'aide de la résonance nucléaire du mercure 199 dans son état fondamental).

Pour mesurer $\gamma^{(1)}$, la technique est très semblable. On ajoute sur le faisceau excitateur, après le polariseur, une lame quart d'onde. On fait de même sur le faisceau détecteur. Sur celui-ci on place les lignes neutres de la lame à $\pm 45^\circ$ par rapport à \vec{Oz} et on règle les polariseurs du détecteur différentiel de façon que les photomultiplicateurs (+ polariseurs) soient sensibles aux directions de polarisation linéaire, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe \vec{Oz} . Dans ces conditions, le signal obtenu après équilibrage du pont de résistances est proportionnel à la composante de l'orientation de la lumière de fluorescence le long de sa direction de propagation (\vec{Oy}), c'est-à-dire $\text{Im}(\phi_{+1}^1)$ en prenant \vec{Oz} comme axe de quantification. On place de même à l'excitation les lignes neutres de la lame quart d'onde à $\pm 45^\circ$ de \vec{Oz} . Pour exciter en lumière circulaire la vapeur de mercure, le polariseur qui la précède est orienté en π (parallèle à \vec{Oz}). Dans ces conditions, on excite les composantes $\rho_{\pm 1}^1$ et $\rho_{\pm 2}^2$ de la matrice densité de la vapeur atomique mais non $\rho_{\pm 1}^2$ (cf appendice H, tableau (H.10)). L'évolution de $\rho_{\pm 1}^1$ est donnée de même par l'équation (V.52) et sa solution stationnaire par (V.53). Ici b_{+1}^1 est réel et le signal détecté est donc proportionnel à :

$$I_D \sim \text{Im} \left(\frac{-\Gamma}{\Gamma^{(1)} + i\omega} \right) = \frac{\omega\Gamma}{(\Gamma^{(1)})^2 + \omega^2}$$

On obtient des enregistrements semblables à ceux obtenus pour l'alignement. On change le signe du signal obtenu en tournant la lame quart d'onde excitatrice de 90° . On peut ainsi éliminer, en effectuant la moyenne des largeurs, les effets parasites dus aux imperfections des orientations des polariseurs, des directions des faisceaux et aussi de la lame quart d'onde. On utilise pour vérifier

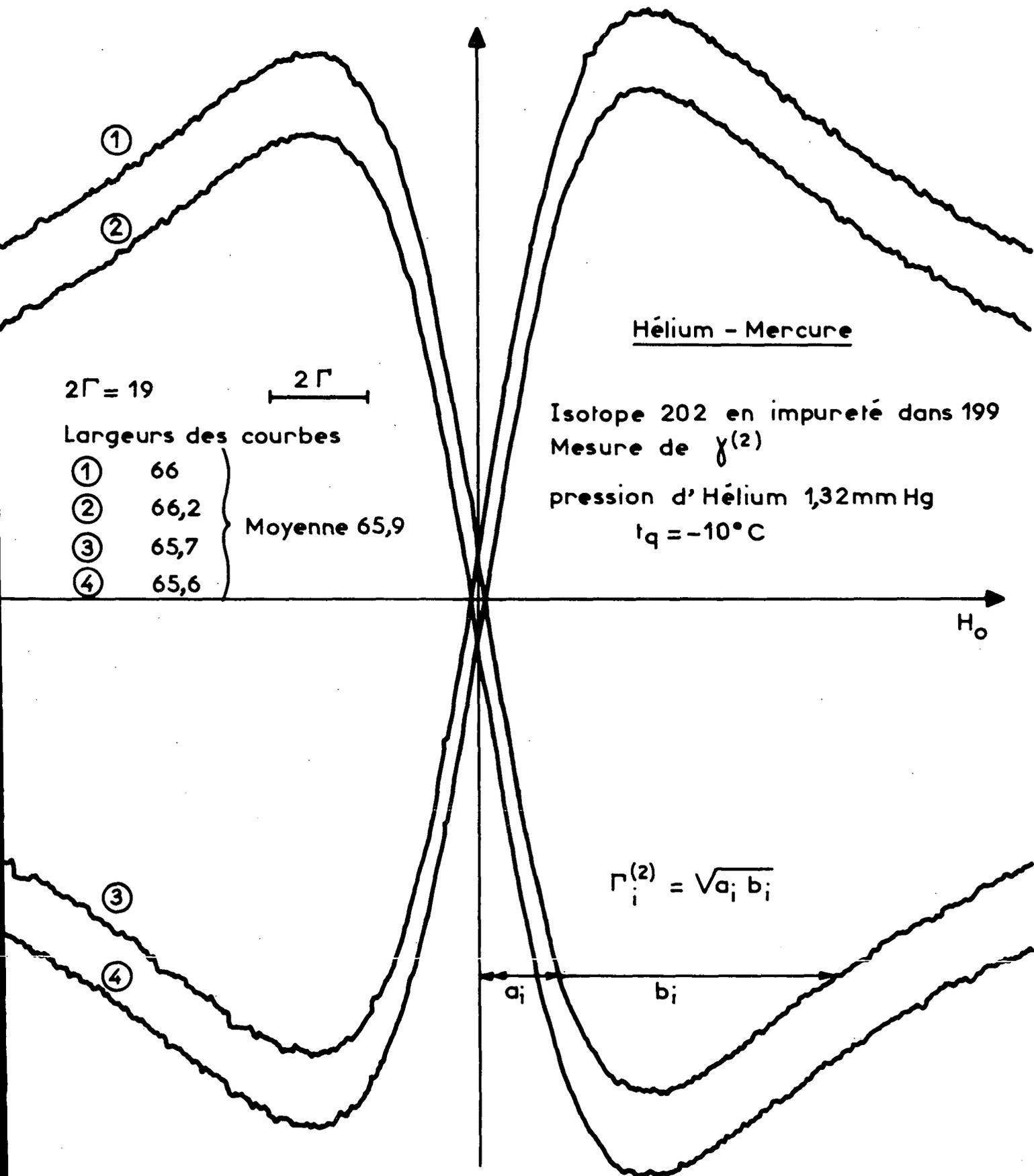


Fig. 21

cela les formules du tableau (H.9) (app. H) et on remplace a_{+2}^2 par son expression en fonction de la position du polariseur, de celle de la lame quart d'onde et du déphasage de celle-ci (tableau V.15). On fait de même sur le faisceau de détection. On élimine ainsi les effets dus à la présence éventuelle de composantes de l'alignement $\rho_{\pm 1}^2$ et $\rho_{\pm 2}^2$ dans les signaux. Cela donne quatre combinaisons possibles pour chacune desquelles nous prenons un réseau de courbes, deux au minimum lorsque le rapport signal/bruit est très bon (≈ 100). On effectue la moyenne des largeurs des courbes ainsi obtenues. On porte sur un graphique cette largeur moyenne $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$ en fonction de la pression si on désire obtenir les valeurs absolues des sections efficaces de relaxation.

2) Valeurs absolues des sections efficaces de relaxation (température ordinaire)

En réalité, pour obtenir les valeurs des sections efficaces de relaxation des isotopes pairs du mercure, nous avons procédé de façon légèrement différente. Nous nous intéressons en effet aux rapports entre les constantes de relaxation des isotopes pairs et celles des isotopes impairs. Aussi les cellules utilisées étaient emplies d'isotope 199. L'élargissement en fonction de la pression des courbes d'effet Hanle sur l'alignement du niveau F = 3/2 est soigneusement mesuré, le rapport signal/bruit étant très bon. Nous prenons la droite moyenne passant au mieux par les points expérimentaux. Nous en donnons plus loin, en (VI-D-3), les résultats.

Dans les mêmes cellules, les isotopes 200 ou 202 présents en impuretés (cf tableau (VI.2)) sont excités et facilement observés si on prend une température de queusot légèrement supérieure (-10°C à 0°C). On utilise une lampe à isotope 200, ou isotope 202, suivie d'un filtre à isotope 199 qui absorbe les raies de cet isotope contenu en impureté dans la lampe. De même, à la détection les filtres 204 et 199 décrits en (VI-B-5) étaient à la température ordinaire. On mesure ainsi $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ en utilisant la méthode décrite au paragraphe précédent. La figure 21 en est précisément un exemple. On en déduit ensuite les rapports $\gamma^{(1)} / \frac{\frac{3}{2} \frac{3}{2}}{\frac{3}{2} \frac{3}{2}} \gamma^{(2)}$ et $\gamma^{(2)} / \frac{\frac{3}{2} \frac{3}{2}}{\frac{3}{2} \frac{3}{2}} \gamma^{(2)}$. Ces rapports sont a priori indépendants de la pression. Bien entendu, nous utilisons la valeur mesurée de $\frac{3/2 \ 3/2}{3/2 \ 3/2} \gamma^{(2)}$ dans la même cellule mais avec la correction indiquée plus haut (en VI-B-2) due à l'augmentation de pression dans la tête de la cellule lorsque l'on élève la température du queusot. Les rapports étant voisins de 1, une correction de 1,5 à 2% n'est pas négligeable ! De la pente choisie pour représenter $\frac{3/2 \ 3/2}{3/2 \ 3/2} \gamma^{(2)}$ en fonction de la pression, nous en déduisons ensuite avec ces rapports les pentes représentant $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ en fonction de la pression. Nous les donnons dans le tableau suivant en $10^7 \cdot \text{sec}^{-1} / \text{torr}$ (10^9).

		He	Ne	A	Kr	Xe
(VI.4)	$\gamma^{(1)}$	$1,82 \pm 0,05$	$1,08 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,07$	$1,40 \pm 0,07$	$1,66 \pm 0,08$
	$\gamma^{(2)}$	$1,58 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,06$	$1,17 \pm 0,07$	$1,25 \pm 0,07$	$1,52 \pm 0,08$

De ces valeurs, nous déduisons, comme indiqué en (III-B-4), une section efficace $\overline{\sigma}_1$ ou $\overline{\sigma}_2$ en divisant par $N \langle v \rangle$. On obtient ainsi le tableau suivant où les sections efficaces sont exprimées en 10^{-16} cm^2 :

		He	Ne	A	Kr	Xe
(VI.5)	$\overline{\sigma}_1$	$44,0 \pm 1,0$	$56,2 \pm 2,5$	$100,2 \pm 5,0$	134 ± 7	179 ± 8
	$\overline{\sigma}_2$	$38,2 \pm 1,0$	$46,8 \pm 2,5$	$82,2 \pm 4,0$	119 ± 6	$164,5 \pm 8$

Remarque 1. Les valeurs que nous obtenons pour $\overline{\sigma}_1$ et $\overline{\sigma}_2$ sont pour tous les gaz compatibles avec celles obtenues par BARRAT et coll. (¹¹³) et qui sont rassemblées dans le tableau suivant (VI.6) :

	Réf (¹¹³)	He	Ne	A	Kr	Xe
(VI.6)	$\overline{\sigma}_1$	$45,6 \pm 1,5$	$59,7 \pm 3$	$100,5 \pm 3$	144 ± 3	178 ± 9
	$\overline{\sigma}_2$	$39,6 \pm 1,5$	$47,2 \pm 3$	$83,3 \pm 3$	124 ± 3	173 ± 9

Ces résultats (VI.6) ont été obtenus par excitation sélective de l'isotope 202 dans du mercure naturel et utilisation de la dépolarisation magnétique (effet Hanle). La précision indiquée par ces auteurs est voisine de ou supérieure à la nôtre. Ils faisaient varier à volonté la pression de gaz étranger dans leur cellule et mesuraient cette pression durant les expériences mêmes. Notons que le plus grand écart entre ces mesures et les nôtres se trouve pour le krypton, les plages d'incertitude pour $\overline{\sigma}_1$ se rejoignant tout juste.

Remarque 2. Si nous comparons les valeurs expérimentales obtenues pour $\overline{\sigma}_1$ aux valeurs théoriques $\sigma_1(v_0)$, que nous avons calculées en (III-B-3) (tableau III.57) et que nous rappelons dans le tableau ci-dessous, nous constatons que pour les trois gaz rares les plus lourds, l'accord est excellent.

	He	Ne	A	Kr	Xe
σ_1 en Å^2	33	45	104	137	178
$a(12) = 0,6$					

Pour ces trois gaz, nous n'avons considéré que la partie attractive du potentiel (en R^{-6}). Au contraire, pour l'hélium et le néon, nous n'avons pris que la partie répulsive et pour ces deux gaz, l'accord est nettement moins bon. Or, d'après la discussion des chapitres II et III, il ne fait aucun doute que pour

l'hélium la partie attractive (en R^{-6}) et son anisotropie ne sont pas assez importantes pour dominer la section efficace de relaxation. La cause du désaccord doit être cherchée dans les approximations grossières que nous avons effectuées pour évaluer ce potentiel répulsif, et nous avons signalé à ce moment que nous devons le minimiser.

Pour le néon, un doute réel subsiste; d'autant plus que si on calcule comme pour les gaz les plus lourds une section efficace à partir de la seule partie attractive (en utilisant les données des tableaux (III.55) et (III.56)), nous obtenons $\sigma_1(v_0) = 53.10^{-16} \text{ cm}^2$ qui est une valeur beaucoup plus proche de la valeur expérimentale.

En conclusion, la comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques des sections efficaces de relaxation de l'orientation n'est pas un test sensible pour déterminer la nature du potentiel qui est la cause de cette relaxation.

3) Valeurs des rapports $\gamma^{(1)} / \gamma^{(2)}$ des constantes de relaxation

Comme nous le voyons sur le tableau (VI.4), les constantes $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ sont différentes conformément à la théorie (chapitre II).

Le rapport de ces constantes $\gamma^{(1)} / \gamma^{(2)}$ est indépendant de la pression donc peut être déterminé avec une précision meilleure que ces constantes séparément. Nous obtenons (¹⁰⁹)

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
(VI.7) $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$	$1,15 \pm 0,02$	$1,20 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,02$

Les incertitudes indiquées correspondent aux écarts extrêmes par rapport à la valeur moyenne des déterminations.

Nous avons vu au chapitre II que les diverses approximations utilisées pour calculer σ_1 donnaient sensiblement la même valeur; il n'en était pas de même pour σ_2 donc pour le rapport $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ qui dépend de l'approximation. Nous rappelons ci-dessous les valeurs obtenues (II.78, II.88, II.99, II.109) pour un potentiel en R^{-n} :

	n = 6	n = 12
Trajectoire rectiligne; approximation scalaire :	5/3	5/3
" calcul numérique :	1,12	-
Approximation d'Anderson :	1,11	1,05
Trajectoire de sphère dure :	1,25	1,19

Pour les deux gaz rares les plus lourds, krypton et xénon, les valeurs expérimentales du rapport $\gamma^{(1)} / \gamma^{(2)}$ sont très proches des déterminations théoriques obtenues pour $n = 6$ avec l'approximation d'Anderson ou le calcul numérique avec trajectoire rectiligne. Cela confirme que l'interaction pré-

dominante est en R^{-6} et s'étend à assez grandes distances.

Pour l'argon la valeur expérimentale est nettement plus élevée; les approximations précédentes donnent un résultat très faible. L'hypothèse de trajectoire de sphère dure avec adiabaticité pour les faibles paramètres d'impact (II-D-3) donne un résultat pour $n = 6$ beaucoup plus proche de la détermination expérimentale.

Il en est de même pour l'hélium et le néon; l'approximation d'Anderson pour $n = 12$ donne un résultat beaucoup trop faible. Elle surestime nettement, comme nous l'avons déjà fait remarquer, la relaxation de l'alignement. Au contraire, la dernière hypothèse (sphère dure et adiabaticité) rend nettement mieux compte des valeurs expérimentales. Signalons que pour un potentiel de plus en plus raide ($n \rightarrow \infty$), cette dernière approximation donne comme limite au rapport la valeur de 1,15 (cf. éq. (II.108)).

En conclusion, on peut constater un bon accord qualitatif entre la valeur expérimentale $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ pour un gaz et l'importance relative de son potentiel attractif en R^{-6} . Si celui-ci devient faible, le potentiel répulsif prend plus d'importance et la déviation de la trajectoire a un rôle non négligeable.

4) Variations des constantes de relaxation et des sections efficaces avec la température

Nous avons vu au chapitre (II-D) que pour un potentiel anisotrope en R^{-n} , les sections efficaces théoriques de relaxation σ_1 et σ_2 avaient une dépendance en $v^{-2/(n-1)}$, où v est la vitesse relative des atomes en collision; pour les constantes de relaxation $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$, la dépendance est en $\frac{n-3}{\sqrt{n-1}}$. Ce résultat était obtenu aussi bien avec l'approximation de trajectoire rectiligne : solution scalaire (éq. II.80), solution numérique (éq. II.88), qu'avec l'approximation d'Anderson (éq. II.96) et celle de trajectoire de sphère dure (éq. II.107).

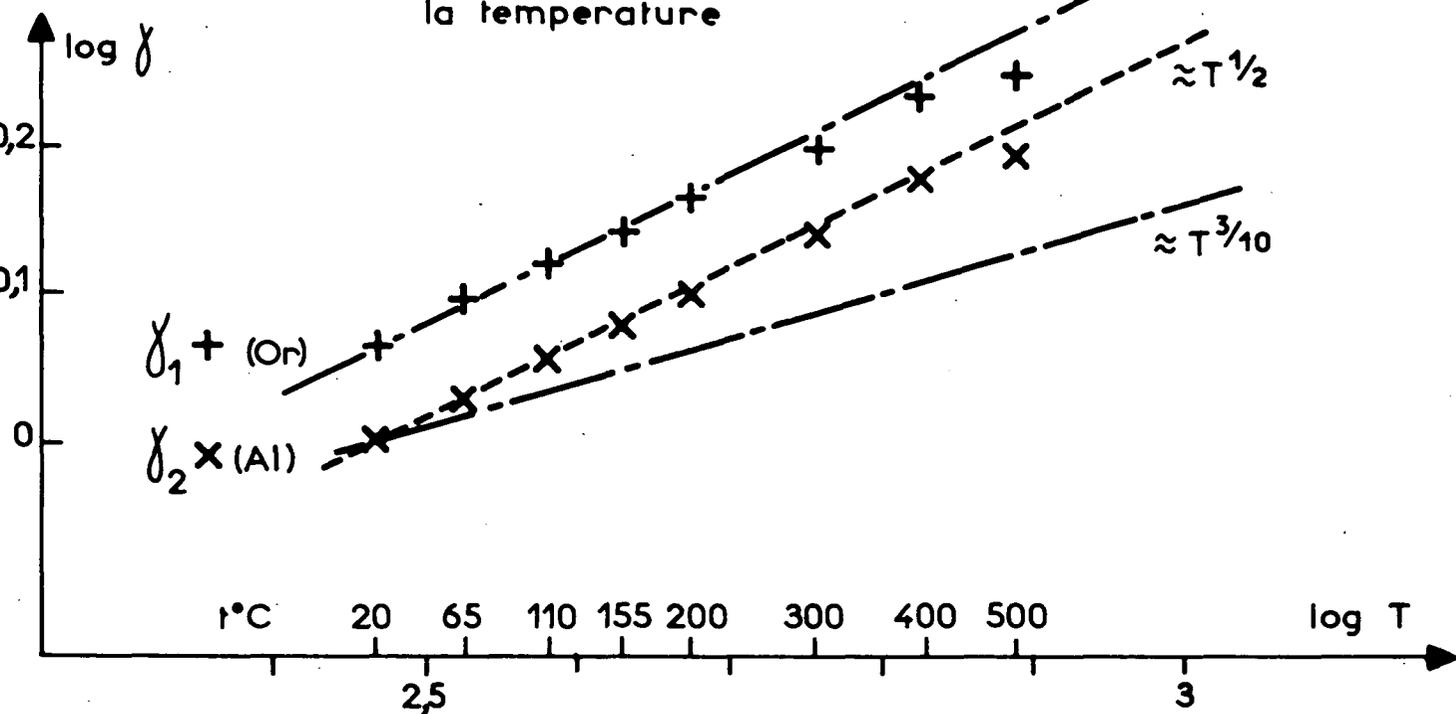
Il s'ensuit, lorsque l'on effectue les moyennes sur une distribution maxwellienne de vitesses, que les constantes de relaxation doivent varier comme $T^{\frac{(n-3)/2}{(n-1)}}$ (éq. II.90, II.97) et les sections efficaces comme $T^{-1/(n-1)}$, où T désigne la température absolue. Il en est de même pour les grandeurs $\overline{\sigma_1}$ et $\overline{\sigma_2}$ définies par $\overline{\sigma_k} = \frac{\langle v \sigma_k(v) \rangle}{\langle v \rangle}$ (éq. III.61).

Aussi l'étude expérimentale de la variation de ces grandeurs avec la température doit être un test décisif en ce qui concerne le potentiel relaxant.

Nous avons effectué ces mesures avec des cellules en silice fondue, étuvées préalablement sous vide pendant plusieurs heures à 1000°C. Elles contenaient du mercure 198 de haute pureté (tableau VI.2) en vapeur sèche à une pression correspondant à la tension de vapeur saturante à -29°C. Les pressions des gaz rares introduits étaient de l'ordre du millimètre de mercure. La cellule était placée

Hélium - Mercure

Variation des constantes de relaxation avec la température



Néon - Mercure

Variation des constantes de relaxation avec la température

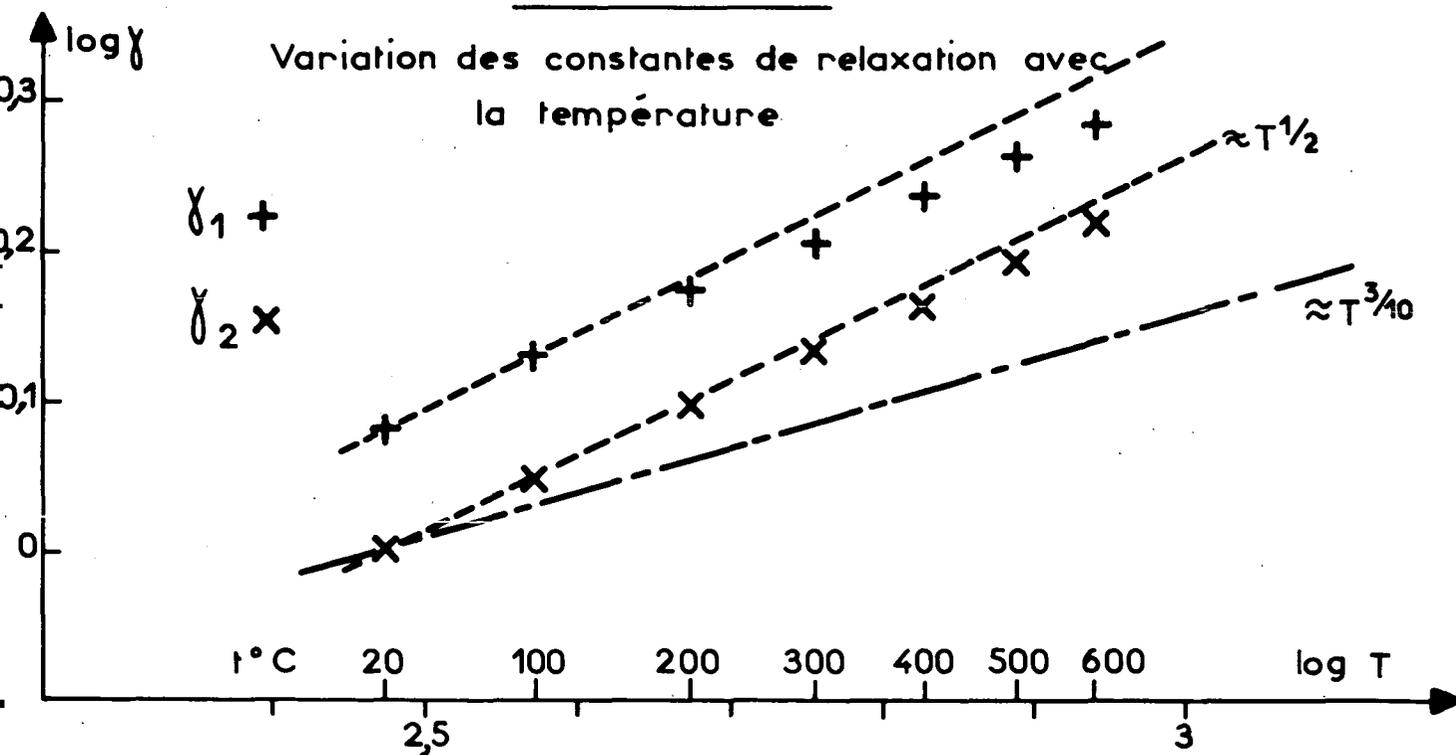
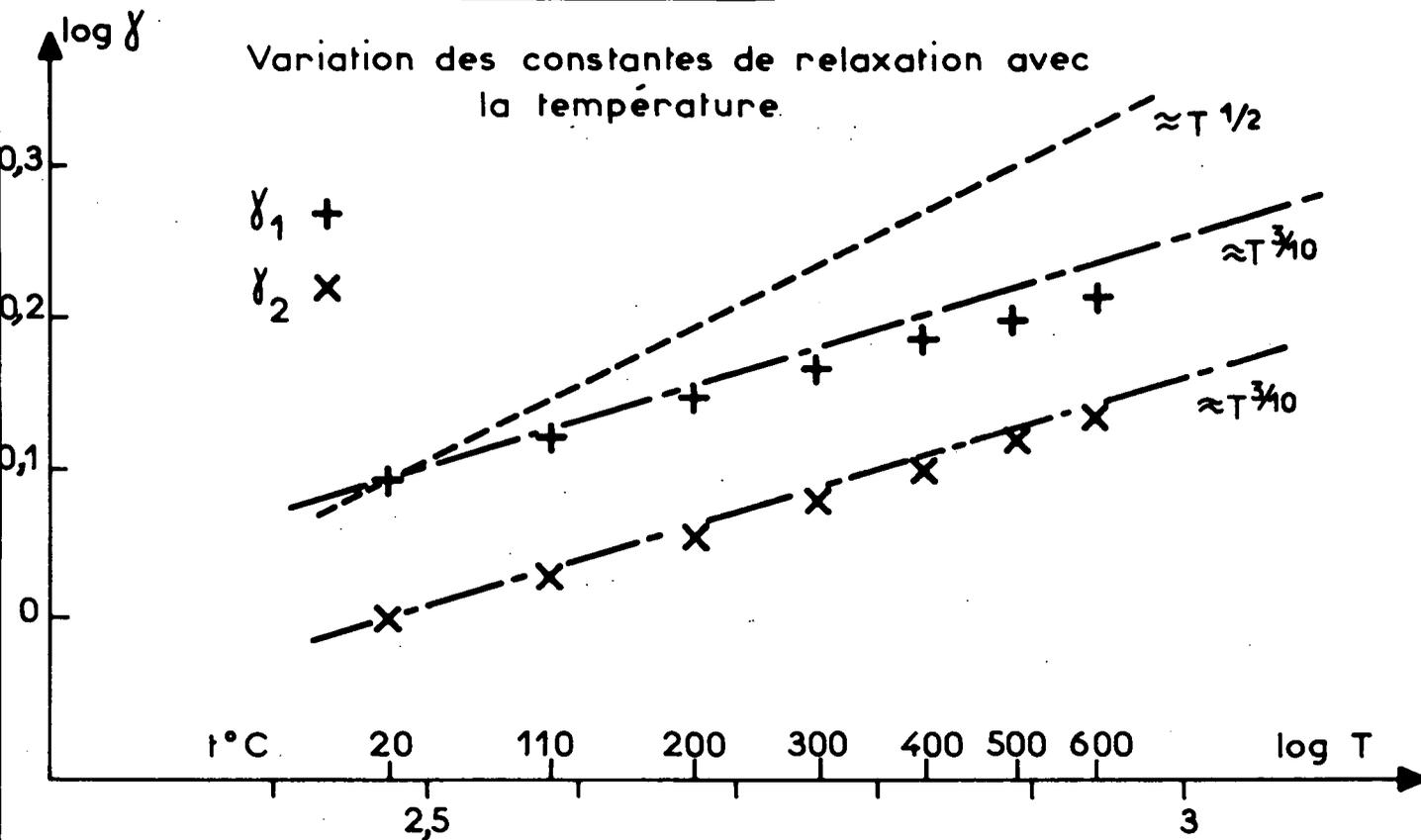


Fig. 22

Argon - Mercure



Krypton - Mercure

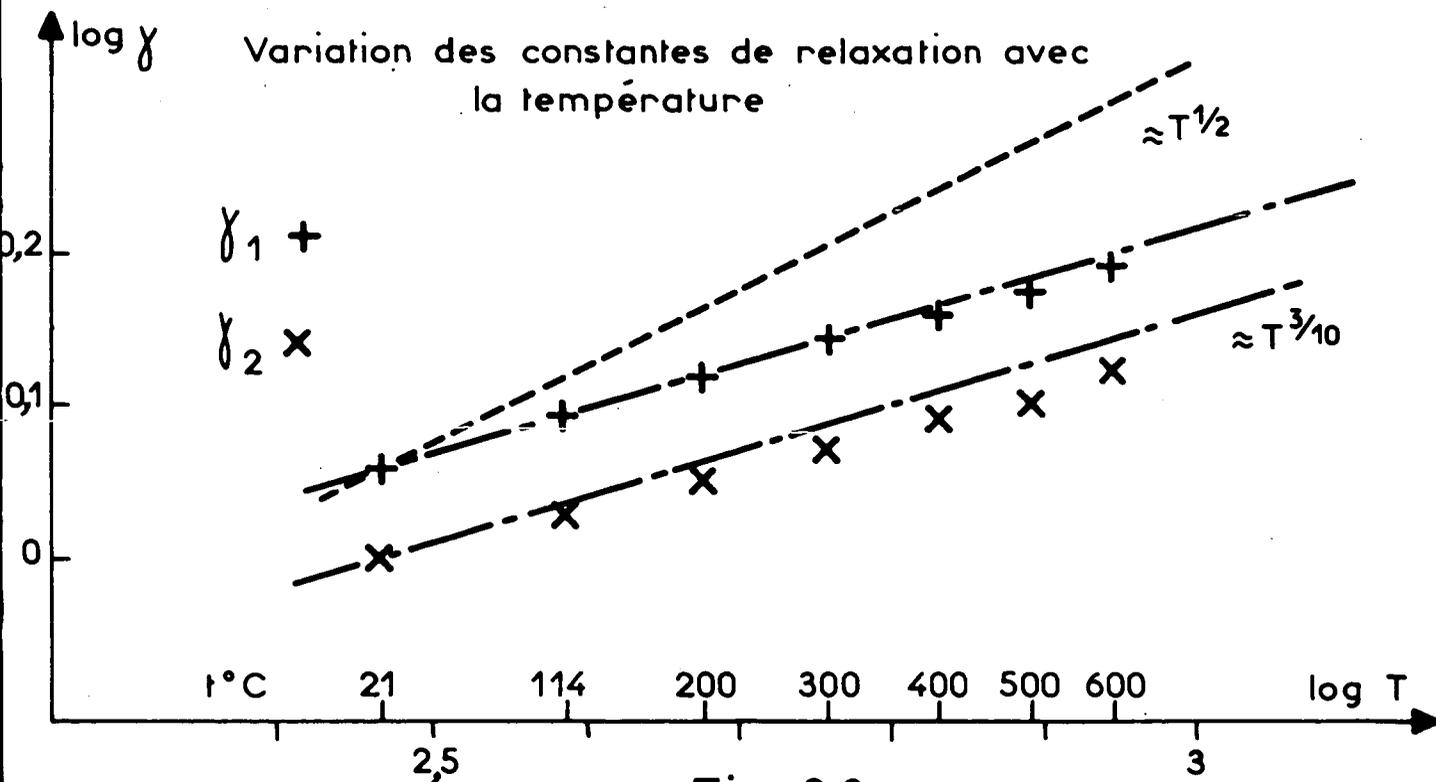


Fig. 23

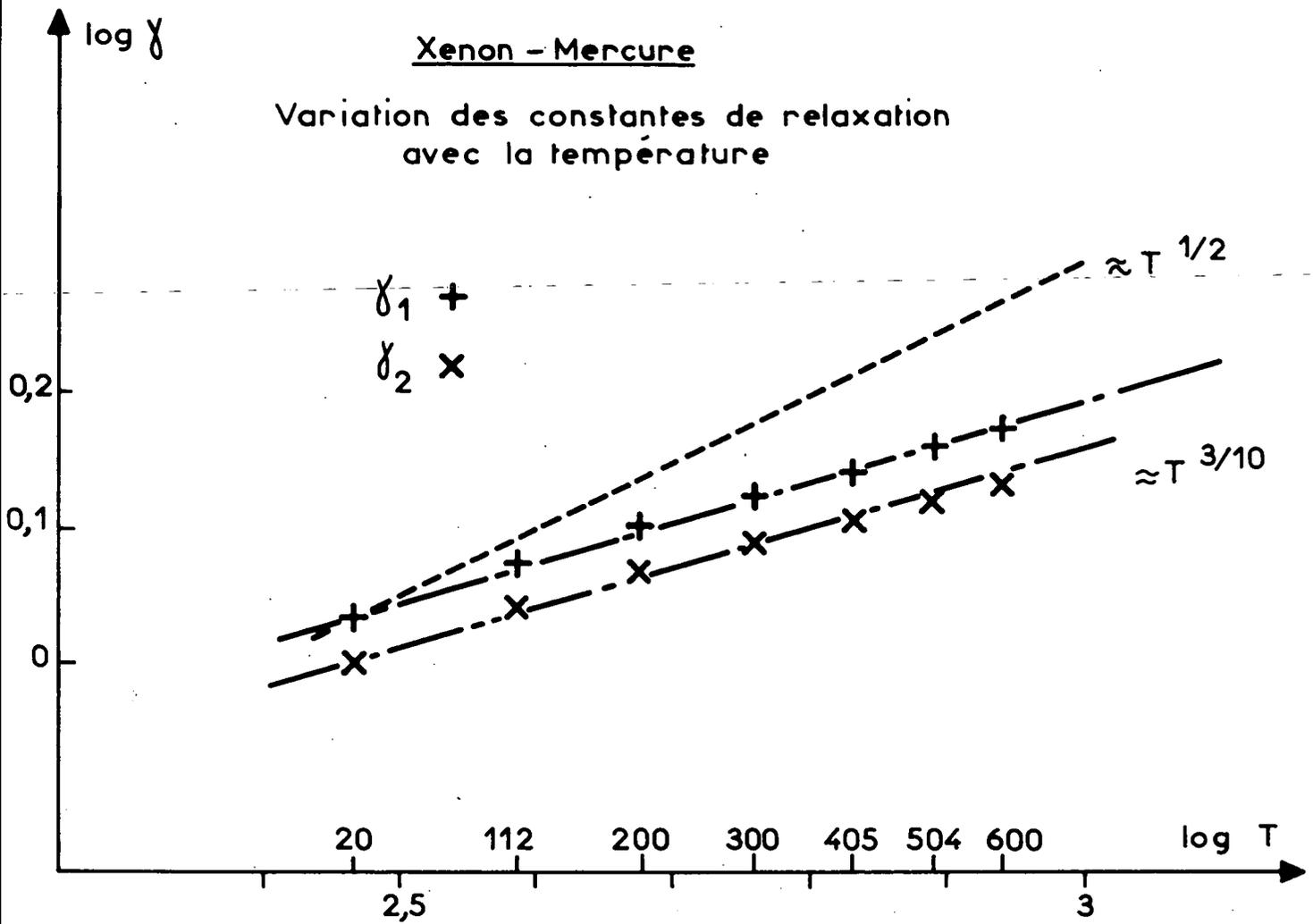


Fig . 24

dans un four muni de fenêtres de quartz; la température était mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au voisinage de la cellule. La gamme de température étudiée va de 20°C à 600°C. Au-dessus de 600°C, les parois de quartz de la cellule dégazent notablement avec apparition d'impuretés désorientantes. On s'en aperçoit en remesurant les constantes de relaxation à la température ordinaire après refroidissement. Avec l'hélium les difficultés sont plus grandes du fait que, dès 200°C, ce gaz diffuse dans les parois de la cellule, modifiant ainsi la densité d'atomes d'hélium. Les corrections indispensables furent faites, en remesurant dans tous les cas les largeurs des courbes d'effet Hanle à la température ordinaire, après chaque mesure à température plus élevée. Dans le cas où un dégazage se produit, la largeur de raie à la température ordinaire augmente après le cycle de température correspondant (> 600°C). L'inverse se produit pour l'hélium dont la pression baisse lors du cycle précédent.

Les résultats expérimentaux concernant les constantes de relaxation sont représentés sur les figures 22, 23 et 24. En abscisses est porté le logarithme décimal de la température absolue et en ordonnées les logarithmes décimaux de $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ (unité arbitraire). Dans ces conditions, pour un potentiel en R^{-n} , $\log \gamma^{(k)}$ en fonction de $\log T$ doit être théoriquement une droite de pente $\frac{n-3}{2(n-1)}$. Pour $n = 6$, cette pente vaut 3/10, pour $n = 12$, elle vaut 9/22 ($\approx 0,41$) et pour de très grandes valeurs de n , elle tend vers 1/2. Ce cas limite correspond à un potentiel relaxant du type sphère dure (section efficace constante). Nous avons représenté en pointillés sur chaque figure les droites correspondant à $n = 6$ et au cas limite ($n \rightarrow \infty$). Les croix représentent les points expérimentaux.

Nous constatons, sur la figure 22, que pour les deux gaz rares les plus légers, hélium et néon, un potentiel en R^{-6} est incapable de rendre compte des résultats expérimentaux. Les droites moyennes passant au mieux par les points expérimentaux sont pour l'hélium pratiquement confondues avec celles de pente 0,5 ($\approx T^{1/2}$); pour le néon, leurs pentes sont légèrement inférieures à 0,5 ($\approx 0,45$ pour $\log \gamma^{(1)}$ et 0,47 pour $\log \gamma^{(2)}$), mais supérieures à 9/22 ($\approx 0,41$) correspondant à $n = 12$. Ce résultat montre sans ambiguïté que dans les couples hélium-mercure et néon-mercure la relaxation n'est pas produite par l'anisotropie des forces dipôle-dipôle induit, mais sans doute par l'anisotropie du potentiel répulsif.

Pour les autres gaz rares (Argon, Krypton, Xenon), les résultats expérimentaux sont portés de même sur les figures 23 et 24. Nous constatons que les points expérimentaux se placent remarquablement près des droites de pente 3/10 correspondant à un potentiel en R^{-6} . Cela justifie pour ces trois gaz l'hypothèse de l'interaction dipôle-dipôle induit comme interaction relaxante.

Corrélativement, nous obtenons les variations expérimentales des sections efficaces $\overline{\sigma}_1$ et $\overline{\sigma}_2$. Nous avons porté en figure 25 les valeurs de leurs logarithmes décimaux pour les cinq gaz rares en fonction de $\log T$ (111). Nous voyons nettement que la section efficace expérimentale varie peu pour l'hélium

et le néon, ce qui correspond bien à un potentiel relaxant proche d'un potentiel de sphère dure. Pour ces deux gaz le désaccord constaté entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques du tableau (III.57) doit être recherché dans les approximations grossières effectuées pour évaluer le potentiel répulsif.

D - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION DES OBSERVABLES DES ISOTOPES IMPAIRS

Nous allons dans ce paragraphe décrire les expériences réalisées sur les isotopes impairs 199 et 201 et en donner les résultats. Comme ordre d'exposition, nous prenons l'ordre tensoriel des observables étudiées : d'abord les populations des niveaux hyperfins, puis leurs orientations et leurs alignements. Nous donnerons ensuite les résultats de l'étude du croisement de niveaux de l'isotope 199. Enfin, nous utiliserons les résultats expérimentaux obtenus pour résoudre explicitement certains problèmes comme le calcul du taux de pompage optique du mercure 199 en présence de gaz rare.

1) Evolution des populations des niveaux hyperfins

Nous avons vu au chapitre IV que les équations d'évolution des populations sont couplées. Il y a transfert d'un niveau hyperfin aux autres niveaux. Notre but est de mesurer ces coefficients de transfert. La méthode utilisée est l'excitation sélective d'un seul niveau et la mesure des intensités de fluorescence réémises par chaque niveau.

α) Isotope 199

Les équations d'évolution par collision sont données par les équations (IV.19)

$$(VI.8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d}{dt} N_{1/2} \right)_{\text{coll}} = - \frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma(0) \cdot N_{1/2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma(0) \cdot N_{3/2} \\ \left(\frac{d}{dt} N_{3/2} \right)_{\text{coll}} = - \sqrt{2} \frac{1/2}{3/2} \frac{1/2}{3/2} \gamma(0) \cdot N_{1/2} - \frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma(0) \cdot N_{3/2} \end{array} \right.$$

Nous avons fait usage de : $N_{1/2} = \sqrt{2} \frac{1/2}{1/2} \rho_0^{(0)}$ et $N_{3/2} = 2 \cdot \frac{3/2}{3/2} \rho_0^{(0)}$ (éq. IV.18)

Soient $b_{1/2}^0$ et $b_{3/2}^0$ les nombres d'atomes excités dans les niveau 1/2 et 3/2 par unité de temps.

Les équations d'évolution globales sont (en utilisant le fait qu'il n'y a pas de "quenching" : $\gamma^{(0)} = 0$) :

$$(VI.9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} N_{1/2} = -\Gamma \cdot N_{1/2} + \sqrt{2} \frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma(0) \left(N_{1/2} - \frac{1}{2} N_{3/2} \right) + b_{1/2}^0 \\ \frac{d}{dt} N_{3/2} = -\Gamma \cdot N_{3/2} - \sqrt{2} \frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma(0) \left(N_{1/2} - \frac{1}{2} N_{3/2} \right) + b_{3/2}^0 \end{array} \right.$$

Nous avons fait usage des relations (IV.28).

Si le niveau $F = 1/2$ est seul excité, $b_{3/2}^0 = 0$ et la deuxième équation de (VI.9) donne :

$$(VI.10) \quad \frac{N_{3/2}}{N_{1/2}} = \frac{-\sqrt{2} \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0)}{\Gamma - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0)}$$

Si on désigne par $\phi_0^{(0)} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$ et $\phi_0^{(0)} \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix}$ les parties isotropes de la lumière de fluorescence issues respectivement des niveaux $F = 1/2$ et $F = 3/2$, leur rapport est égal au rapport des populations correspondantes. Soit α la mesure expérimentale de ce rapport :

$$\frac{\phi_0^{(0)} \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix}}{\phi_0^{(0)} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}} = \alpha = \frac{N_{3/2}}{N_{1/2}} ; \text{ on en déduit : } \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0) = -\frac{\sqrt{2} \cdot \alpha}{2 - \alpha} \Gamma$$

La mesure de α en fonction de la pression nous permet d'obtenir le coefficient de transfert $\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0)$.

De même, si on excite uniquement le niveau $F = 3/2$, $b_{1/2}^0 = 0$ et la première des équations

(VI.9) donne :

$$(VI.12) \quad \frac{N_{1/2}}{N_{3/2}} = \frac{\phi_0^{(0)} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}}{\phi_0^{(0)} \begin{smallmatrix} 3 \\ 2 \end{smallmatrix}} = \frac{-\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0)}{\sqrt{2} (\Gamma - \sqrt{2} \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0))}$$

Soit β la mesure expérimentale de ce rapport. De sa mesure en fonction de la pression, on en déduit une autre mesure du coefficient de transfert.

$$\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{smallmatrix} \gamma(0) = -\frac{\sqrt{2} \beta}{(1 - 2\beta)} \Gamma$$

Expérimentalement la cellule de résonance contient du ^{199}Hg à 99,7%. Elle est placée dans un champ magnétique H_0 de quelques gauss; le queusot est maintenu à -29°C . Le faisceau d'excitation (non polarisé) se propage suivant la direction de \vec{H}_0 (faisceau 1, fig. 19). On excite sélectivement le niveau $F = 1/2$ à l'aide d'une lampe à ^{204}Hg . La lumière de fluorescence est détectée dans la direction \vec{Oy} (fig. 19) par un simple photomultiplicateur. Comme nous l'avons décrit plus haut en (VI-B-5) un filtre à ^{199}Hg et un filtre à ^{204}Hg sont placés sur le trajet du faisceau de fluorescence. Le filtre à ^{204}Hg permet d'isoler la partie $I_{3/2}$ issue du niveau $F = 3/2$; lorsque les deux filtres sont à -80°C , on obtient $I_{\text{total}} = I_{1/2} + I_{3/2}$. Avec ce type d'excitation, la lumière de fluorescence n'est pas polarisée linéairement, même celle issue du niveau $F = 3/2$ car les collisions en phase vapeur lors du transfert n'introduisent pas de direction privilégiée. En conséquence, aucun polariseur n'est nécessaire à la détection et nous avons :

$$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = \frac{\phi_0^{(0)} \left(\frac{3}{2}\right)}{\phi_0^{(0)} \left(\frac{1}{2}\right)} = \alpha \quad \text{d'où } \alpha$$

De même, avec une lampe à ^{199}Hg suivie d'un filtre à ^{204}Hg , on excite sélectivement (en σ) le niveau $F = 3/2$. Sur le faisceau de détection un polariseur est nécessaire et nous mesurons successivement $I_{3/2}^{\pi}$ et $I_{3/2}^{\sigma}$ de polarisations respectivement parallèle et perpendiculaire à H_0 . La combinaison $I_{3/2} = \frac{1}{3} (I_{3/2}^{\pi} + 2 I_{3/2}^{\sigma})$ permet d'obtenir un signal proportionnel à $\phi_0^{(0)} \left(\frac{3}{2}\right)$ (cf. app. H, tableau (H.12)). $I_{1/2}$ n'est jamais polarisé et du rapport $I_{1/2} / I_{3/2} = \beta$, on déduit $\frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} (0)$.

Remarque. Dans ce dernier cas, on peut régler le polariseur du faisceau de détection de manière que la polarisation détectée fasse un angle de $54^{\circ}55'$ avec l'axe \vec{Oz} ($3 \cos^2 \phi - 1 = 0$). Dans ces conditions, on ne détecte que $\phi_0^{(0)} \left(\frac{3}{2}\right)$ (cf. tableau H.12). Cela paraît être un avantage. Cependant, au voisinage d'un tel angle, le signal obtenu est très sensible à l'orientation du polariseur; il n'en est pas de même lors des mesures de $I_{3/2}^{\pi}$ et $I_{3/2}^{\sigma}$ qui sont des extrêmes d'intensité, donc beaucoup moins sensibles à une incertitude d'orientation du polariseur.

Dans l'interprétation des résultats, il faut tenir compte de la lumière parasite réfléchie par la cellule. Pour la connaître, il faut refaire les mêmes mesures, le queusot de la cellule étant dans l'air liquide. Ces changements de température du queusot demandent du temps et des dérives d'intensité peuvent fausser les résultats. De plus, les autres isotopes contenus en impuretés dans la lampe et la cellule peuvent donner des signaux de fluorescence parasites (en théorie non absorbés par le filtre à ^{199}Hg , lorsque celui-ci est à la température ordinaire).

Aussi avons-nous utilisé une deuxième méthode qui élimine ces deux sources d'erreur. Une lampe à ^{204}Hg suivie d'un polariseur circulaire permet par pompage optique d'orienter le noyau de ^{199}Hg dans l'état fondamental dans la direction de \vec{H}_0 (faisceau 1, figure 26). Un champ alternatif \vec{H}_1 , de fréquence ν permet d'effectuer la résonance magnétique nucléaire ($\nu = \nu_0 = 50 \text{ KHz}$ pour $H_0 \approx 66 \text{ gauss}$). On obtient alors une orientation nucléaire transversale précessant autour de \vec{H}_0 à la fréquence ν .

Un deuxième faisceau, produit par une lampe à ^{204}Hg et polarisé circulairement, se propage suivant \vec{Ox} ; l'absorption de ce faisceau croisé est alors modulée à la fréquence ν (62). Cette modulation est détectée par un photomultiplicateur, PM_1 , placé derrière la cellule. Nous avons utilisé ce signal pour, à l'aide d'une détection synchrone, stabiliser automatiquement le champ H_0 à la valeur de résonance imposée par la fréquence. L'absorption du faisceau croisé étant modulée, le nombre d'atomes excités, et la lumière de fluorescence issue de chaque niveau hyperfin sont modulés à la même fréquence. La modulation de la lumière de fluorescence est en phase avec celle de l'absorption. Elle est détectée (sans polariseurs) par un photomultiplicateur PM_2 et mesurée à l'aide d'une détection synchrone. On enregistre le signal de

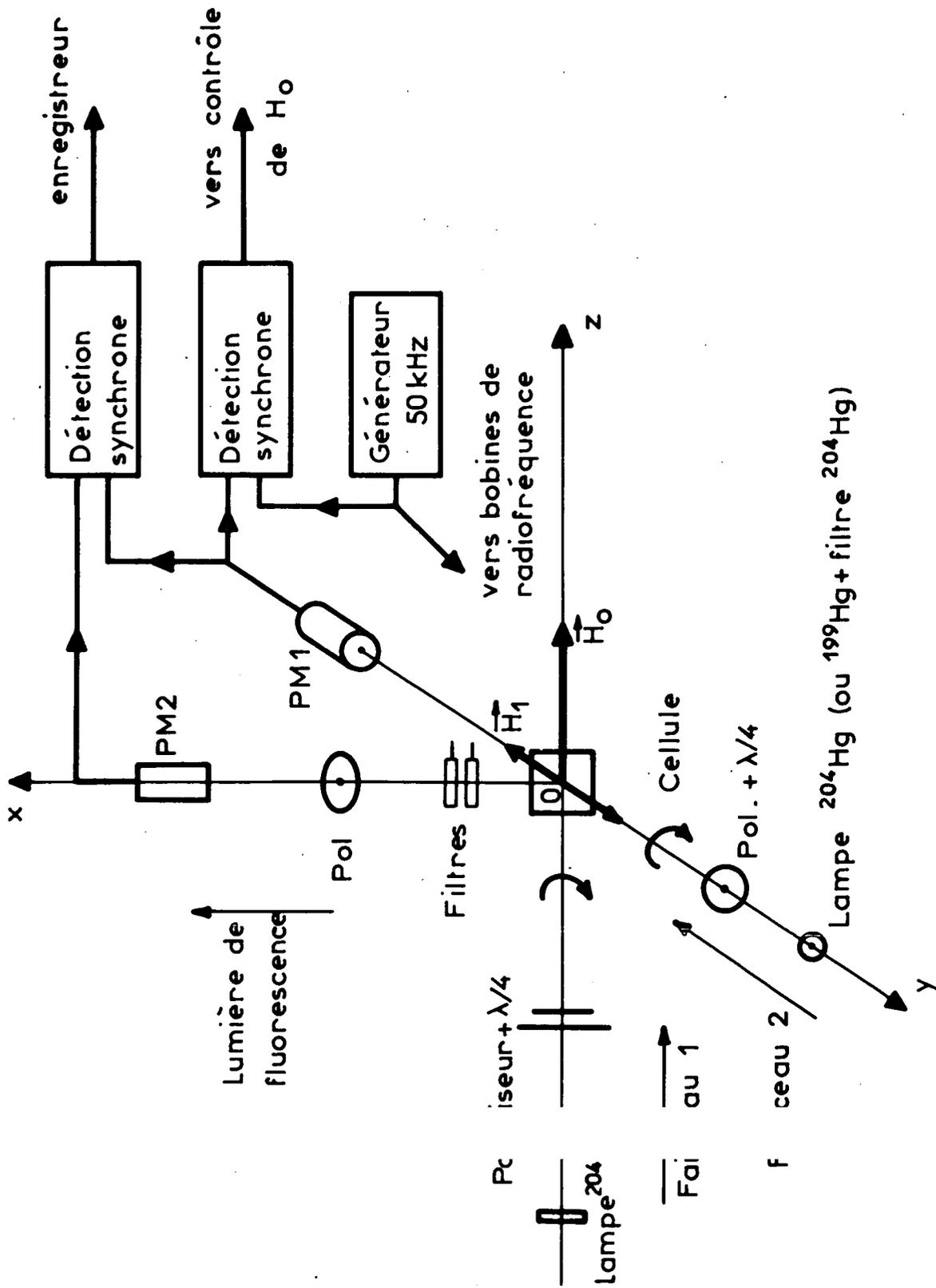


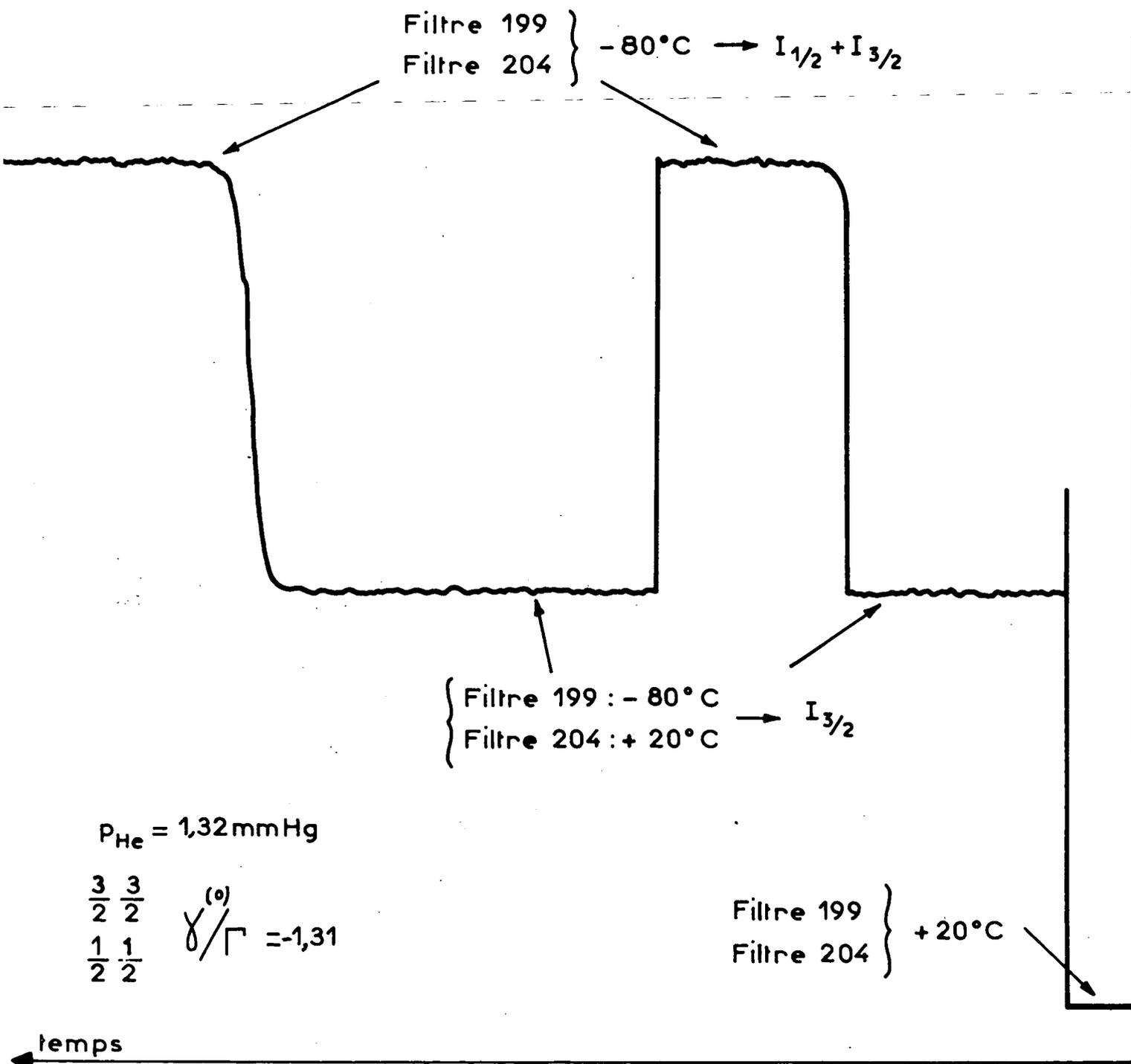
Fig. 26

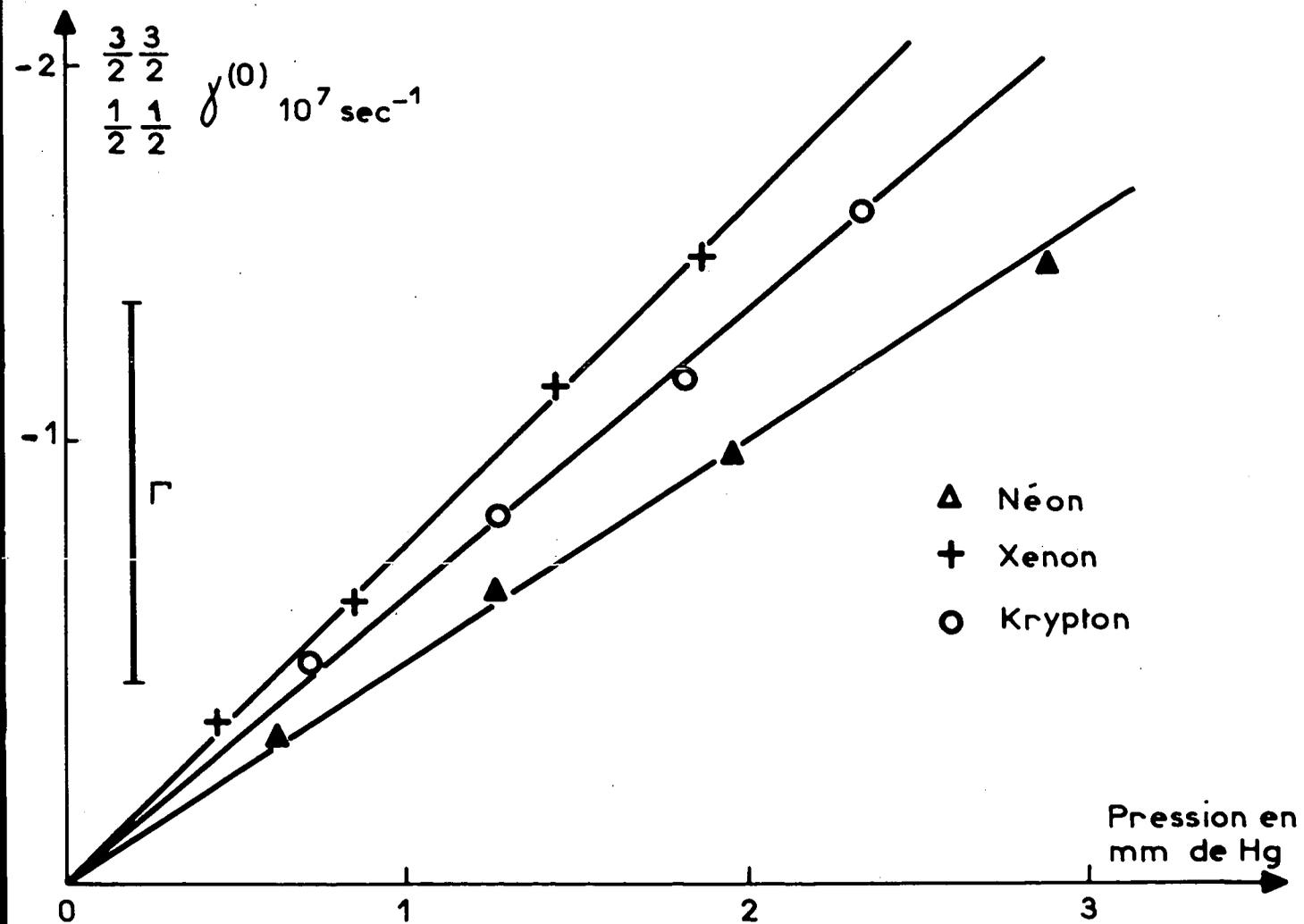
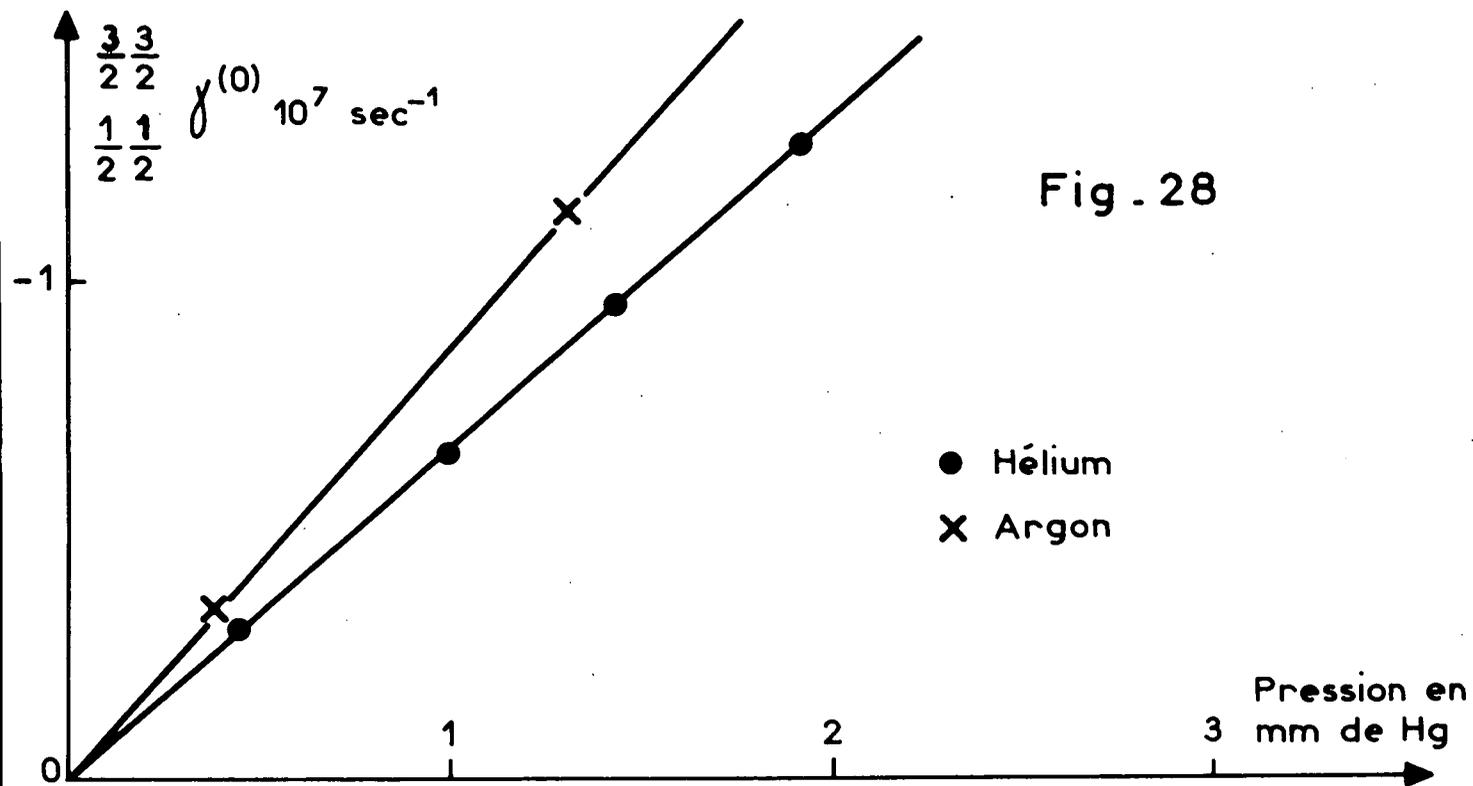
Hélium - Mercure

Fig . 27

Transfert de populations

Excitation $F = 1/2$





sortie, en fonction du temps, lorsqu'on effectue les changements de température des filtres comme nous l'avons indiqué en (VI-B-5).

On ne détecte ainsi que la lumière de fluorescence (la lumière parasite n'étant pas modulée) et uniquement celle de l'isotope étudié ^{199}Hg , la modulation étant spécifique de cet isotope.

Remarque : le champ H_0 étant grand, il n'y a pas de transfert cumulatif de cohérences de l'état fondamental à l'état excité. La modulation de la lumière de fluorescence ne peut provenir que d'une modulation des populations; de plus, la détection d'une cohérence éventuelle modulée nécessite un analyseur circulaire à la détection.

Nous avons reproduit sur la figure 27 un enregistrement effectué de cette façon. Le filtre à ^{204}Hg effectue le cycle de température plusieurs fois, ce qui permet de tenir compte d'éventuelles dérives des intensités lumineuses. On en déduit le rapport $\frac{3/2 \ 3/2 \gamma(0)}{1/2 \ 1/2} / \Gamma \quad (1^{12})$.

Si on module à l'aide du faisceau croisé l'excitation du niveau $F = 3/2$ (sur les deux faisceaux pompage et détection, on utilise une lampe à ^{199}Hg suivie d'un filtre à ^{204}Hg), un polariseur est nécessaire à la détection comme dans l'expérience statique. Mais dans ce cas, une modulation supplémentaire apparaît due à l' "alignement" transversal modulé introduit dans l'état excité. En effet, l'état fondamental est orienté et l'équation (V.28) montre bien que la composante $\frac{3/2 \ 3/2}{\rho_{+2}^2}$ de l'alignement est excitée par combinaison de la composante σ_{+1}^1 de l'orientation nucléaire modulée à ν et de la composante ϕ_{+1}^1 de l'orientation du faisceau transverse. Il en est de même pour $\frac{3/2 \ 3/2}{\rho_{-2}^2}$. On rend ces composantes négligeables en opérant en champ assez fort pour que leurs amplitudes soient faibles et leur phase en quadrature avec la modulation de l'absorption (6^2). La comparaison du rapport $\beta = \frac{I_{1/2}}{I_{3/2}}$ obtenu et de la valeur β_0 calculée à partir de α pour une même pression de gaz rare ($\beta_0 = \alpha / (\alpha + 2)$) permet de contrôler les résultats obtenus. Il faut noter que la détermination du transfert par l'excitation du niveau $F = 1/2$ est plus précise que par le niveau $F = 3/2$, le transfert étant plus important en valeur relative dans le sens $F = 1/2 \rightarrow F = 3/2$ que dans le sens inverse.

- Notons que la méthode de modulation utilisée permet d'étudier les transferts en employant du mercure naturel sans être gêné par les coïncidences.

Nous avons porté les valeurs ainsi obtenues de $\frac{3/2 \ 3/2 \gamma(0)}{1/2 \ 1/2}$ en fonction de la pression du gaz rare (fig. 28). Les points expérimentaux sont indiqués. Pour l'hélium, le nombre de points est plus faible. Cela est dû au fait que nos premières mesures sur ce gaz étaient entachées d'une erreur due à un "quenching" parasite produit par une impureté sortie lors du chauffage du tube diffuseur en quartz (cf. VI-B-2-b). Les mesures ont été reprises postérieurement avec deux cellules.

Comparaison avec les prévisions théoriques.

Nous avons vu en (VI-B-2) que l'hypothèse d'immobilité du spin nucléaire durant la collision associée à la symétrie sphérique du processus de relaxation entraînait que la combinaison linéaire $(2N_{1/2} - N_{3/2})$ était un vecteur propre de cette relaxation avec la constante $\gamma^{(1)}$, celle de l'orientation des isotopes pairs. Il s'ensuit que $\frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma^{(0)}$ s'exprime simplement en fonction de $\gamma^{(1)}$ (éq. IV.28) :

$$\frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma^{(0)} = - \frac{\sqrt{2}}{3} \gamma^{(1)}$$

Or nous connaissons $\gamma^{(1)}$ par nos expériences sur les isotopes pairs. Sur la figure 28, nous avons porté pour chaque gaz les droites qui représentent $(-\frac{\sqrt{2}}{3} \gamma^{(1)})$ en fonction de la pression. Nous constatons qu'elles passent remarquablement bien par les points expérimentaux, validant ainsi l'hypothèse que le spin nucléaire n'est pas affecté durant les collisions. De façon plus précise, le rapport $\frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma^{(0)} / \gamma^{(1)}$ vaut théoriquement $-\frac{\sqrt{2}}{3}$ ($\approx -0,47$). Expérimentalement en prenant la meilleure droite passant par les points expérimentaux, nous obtenons :

$\frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma^{(0)} / -\gamma^{(1)}$	Théo	He	Ne	Ar	Kr	Xe
	0,47	0,464±0,015	0,455±0,015	0,463±0,015	0,463±0,015	0,460±0,015

Les valeurs absolues en sec^{-1} de $\frac{3/2}{1/2} \frac{3/2}{1/2} \gamma^{(0)}$ peuvent être obtenues en utilisant (VI.4)

β) Isotope 201

L'étude théorique complète de l'évolution des populations du mercure 201 a été donnée au chapitre IV; les vecteurs propres de cette évolution ont été explicités et leurs équations de relaxation données en (IV.30). Les expériences réalisées ont pour but de vérifier que les combinaisons linéaires des populations : $\langle W_1 \rangle = N_{1/2} + \frac{2}{5} N_{3/2} - \frac{3}{5} N_{5/2}$ et $\langle W_2 \rangle = N_{1/2} - \frac{4}{5} N_{3/2} + \frac{1}{5} N_{5/2}$ sont bien vecteurs propres avec des constantes de relaxation égales respectivement à $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$. Nos vérifications n'ont porté que sur le couple mercure-hélium.

Plusieurs cellules de résonance contenant du mercure 201 à 99,8% sont emplies d'hélium de haute pureté à des pressions différentes. Le faisceau excitateur non polarisé se propage suivant \vec{Oz} (faisceau 1, fig. 19). On utilise une lampe à ^{199}Hg suivie d'un filtre à ^{204}Hg . On excite dans ces conditions sélectivement le niveau $F = 1/2$ de ^{201}Hg (cf. tableau VI.1). Avec ce type d'excitation, la lumière de fluorescence issue de la cellule n'est pas polarisée; aucun polariseur n'est nécessaire à la détection, les intensités lumineuses issues de chaque niveau hyperfin sont proportionnelles aux populations de ces niveaux. La lumière de fluorescence passe à travers le jeu de filtres contenant ^{198}Hg ,

Fig - 29

$\langle W_0 \rangle / \langle W_1 \rangle$ ●

$\langle W_0 \rangle / \langle W_2 \rangle$ +

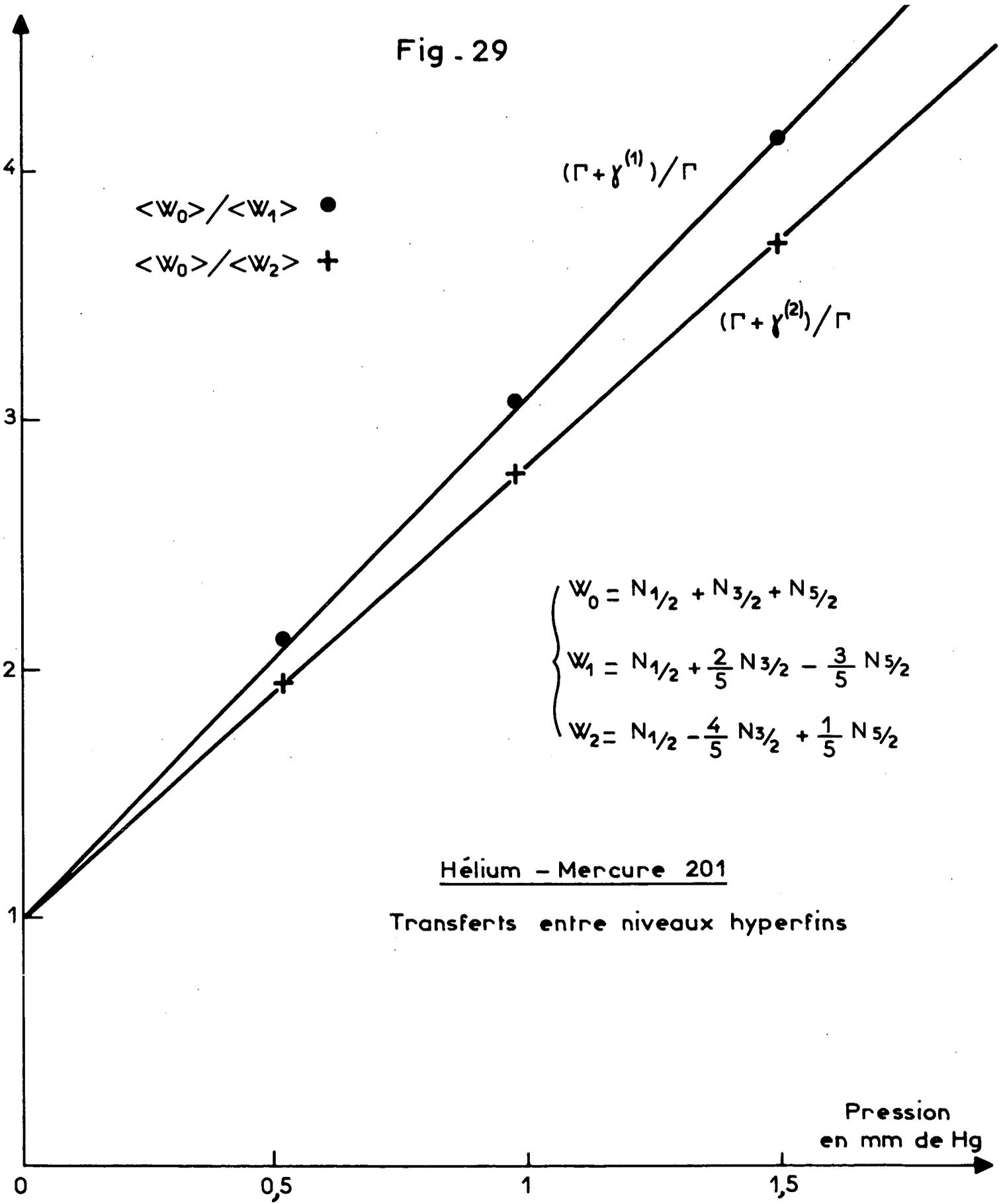
$(\Gamma + \gamma^{(1)}) / \Gamma$

$(\Gamma + \gamma^{(2)}) / \Gamma$

$$\begin{cases} W_0 = N_{1/2} + N_{3/2} + N_{5/2} \\ W_1 = N_{1/2} + \frac{2}{5} N_{3/2} - \frac{3}{5} N_{5/2} \\ W_2 = N_{1/2} - \frac{4}{5} N_{3/2} + \frac{1}{5} N_{5/2} \end{cases}$$

Hélium - Mercure 201

Transferts entre niveaux hyperfins



Pression
en mm de Hg

^{199}Hg et ^{204}Hg , filtres dont nous avons étudié les propriétés en (VI-B-5). De la mesure des signaux de fluorescence observés successivement $S_{3/2}$, $S_{1/2}$ et $S_{5/2}$, nous en déduisons à l'aide de la matrice (VI.3) les intensités réémises $I_{3/2}$, $I_{1/2}$ et $I_{5/2}$. Les mêmes mesures sont répétées mais avec le queusot de la cellule dans l'air liquide pour obtenir le taux de lumière parasite.

Remarque. La méthode d'excitation modulée utilisée pour l'isotope 199 a aussi été essayée sur l'isotope 201. Mais le taux de pompage est faible : on excite le niveau 1/2 (la probabilité d'absorption est 1/6 de celle d'un isotope pair), par une lampe à 199 suivie d'un filtre, et la relaxation de l'état fondamental de l'isotope 201, d'origine quadrupolaire est forte à la température ordinaire. Aussi le rapport signal/bruit n'est pas excellent. On peut l'améliorer nettement en chauffant la cellule (10), mais l'évaluation de la pression serait difficile.

Soit $b_{1/2}^0$ l'excitation par unité de temps du niveau $F = 1/2$. A l'état stationnaire, les équations (IV.30) nous donnent :

$$(VI.13) \quad \begin{cases} \langle W_0 \rangle = N_{1/2} + N_{3/2} + N_{5/2} = \frac{b_{1/2}^0}{\Gamma} \\ \langle W_1 \rangle = N_{1/2} + \frac{2}{5} N_{3/2} - \frac{3}{5} N_{5/2} = \frac{b_{1/2}^0}{\Gamma + \gamma^{(1)}} \\ \langle W_2 \rangle = N_{1/2} - \frac{4}{5} N_{3/2} + \frac{1}{5} N_{5/2} = \frac{b_{1/2}^0}{\Gamma + \gamma^{(2)}} \end{cases}$$

On en déduit :

$$(VI.14) \quad \frac{\langle W_0 \rangle}{\langle W_1 \rangle} = 1 + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma} \qquad \frac{\langle W_0 \rangle}{\langle W_2 \rangle} = 1 + \frac{\gamma^{(2)}}{\Gamma}$$

Ces rapports varient linéairement avec la pression et $\langle W_1 \rangle$ et $\langle W_2 \rangle$ sont les seules combinaisons linéaires possédant cette propriété. Elles sont évaluées à partir des mesures expérimentales des intensités de fluorescence issues de chaque niveau. Les rapports $\frac{\langle W_0 \rangle}{\langle W_1 \rangle}$ et $\frac{\langle W_0 \rangle}{\langle W_2 \rangle}$ sont calculés et portés sur un graphique en fonction de la pression. Nous obtenons ainsi les points portés sur la figure 29 (116). Les deux droites dessinées en traits pleins sont les droites représentant $1 + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}$ et $1 + \frac{\gamma^{(2)}}{\Gamma}$, les valeurs de $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ étant celles obtenues précédemment lors de l'étude des isotopes pairs. Les hypothèses théoriques se trouvent ainsi très bien confirmées.

Dans nos expériences, seul le niveau $F = 1/2$ est excité. En éliminant dans les équations (VI.13) $N_{1/2}$ et $b_{1/2}^0$ on obtient le rapport $\frac{N_{5/2}}{N_{3/2}} = \frac{I_{5/2}}{I_{3/2}}$ rapport des intensités de fluorescence des deux niveaux non excités directement :

$$(VI.15) \quad \frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{3}{2} \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} - \frac{1}{2}\right) + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}}{2 - \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}}$$

En général ce rapport est différent de 3/2 (rapport des poids statistiques). Il lui est égal si $\gamma^{(1)} = \gamma^{(2)}$ (désorientation totale du moment cinétique électronique lors des collisions) ou lorsque $\gamma^{(1)}/\Gamma$ est très grand, c'est-à-dire pour une pression élevée de gaz étranger. Dans ce dernier cas, l'atome subit de nombreux chocs pendant la durée de vie de l'état excité. Le rapport $\gamma^{(1)}/\Gamma$ est proportionnel à la pression. La courbe représentant $I_{5/2}/I_{3/2}$ en fonction de la pression est une hyperbole équilatère.

$$\text{Si } p \rightarrow 0 \quad \frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} \rightarrow \frac{3}{4} \frac{3 \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} - 1}{2 - \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}}}$$

- Il faut noter que si le rapport $I_{5/2}/I_{3/2}$ tend vers une limite lorsque $p \rightarrow 0$, chacune de ces intensités tend aussi vers 0 car les transferts diminuent.

Pour l'hélium, cette valeur limite est égale à 2,16 en prenant $\frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} = 1,15$ (tableau VI.7). Sur la figure 30, nous avons tracé la branche d'hyperbole correspondant au cas de l'hélium. Des expériences précédentes nous déduisons les rapports expérimentaux $I_{5/2}/I_{3/2}$ que nous avons portés sur la même figure. Nous constatons que conformément aux prévisions théoriques, ce rapport est d'autant plus éloigné de 3/2 que la pression est plus faible. La raison physique de cet écart est que, en moyenne, le moment cinétique électronique n'est pas complètement désorienté ($\gamma^{(1)} \neq \gamma^{(2)}$) et cela se traduit ici par un phénomène qui y est très sensible. Pour les faibles pressions, le transfert ne se fait pas suivant les poids statistiques. On peut noter de plus que la courbe ne tend pas rapidement vers son asymptote (hyperbole).

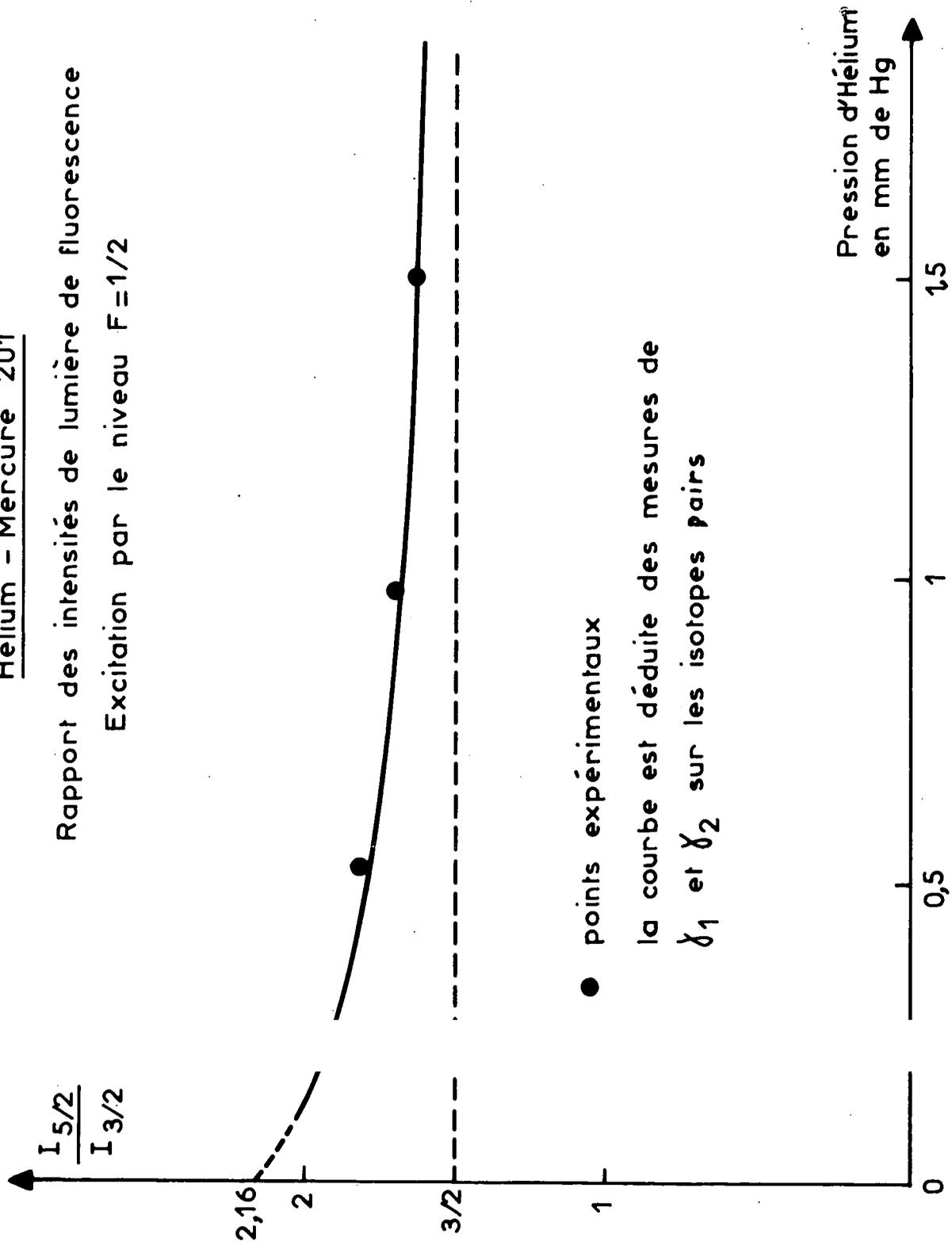
Nous n'avons pas effectué d'expériences de ce type avec les autres gaz rares. Nous avons cependant reproduit sur la figure 31 les courbes qui leur correspondent. Elles représentent l'expression (VI.15) où les valeurs de $\gamma^{(1)}/\Gamma$ et $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ sont les valeurs expérimentales données en (VI-B-2) et (VI-B-3). Plus le rapport $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ est élevé, plus l'écart par rapport à 3/2 est important, le moment cinétique électronique étant en moyenne moins désorienté. Les positions respectives des courbes de la figure 31 sont celles données par le rapport expérimental $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ qui est égal à 1,15 pour l'hélium, croît jusqu'à 1,22 pour l'argon et décroît ensuite à 1,09 pour le xénon.

Enfin nous donnons les expressions des rapports analogues lorsque le mercure 201 est excité par une autre composante hyperfine :

Fig .30

Hélium - Mercure 201

Rapport des intensités de lumière de fluorescence
Excitation par le niveau $F=1/2$



Gaz rare - Mercure 201

Excitation par le niveau $F = 1/2$

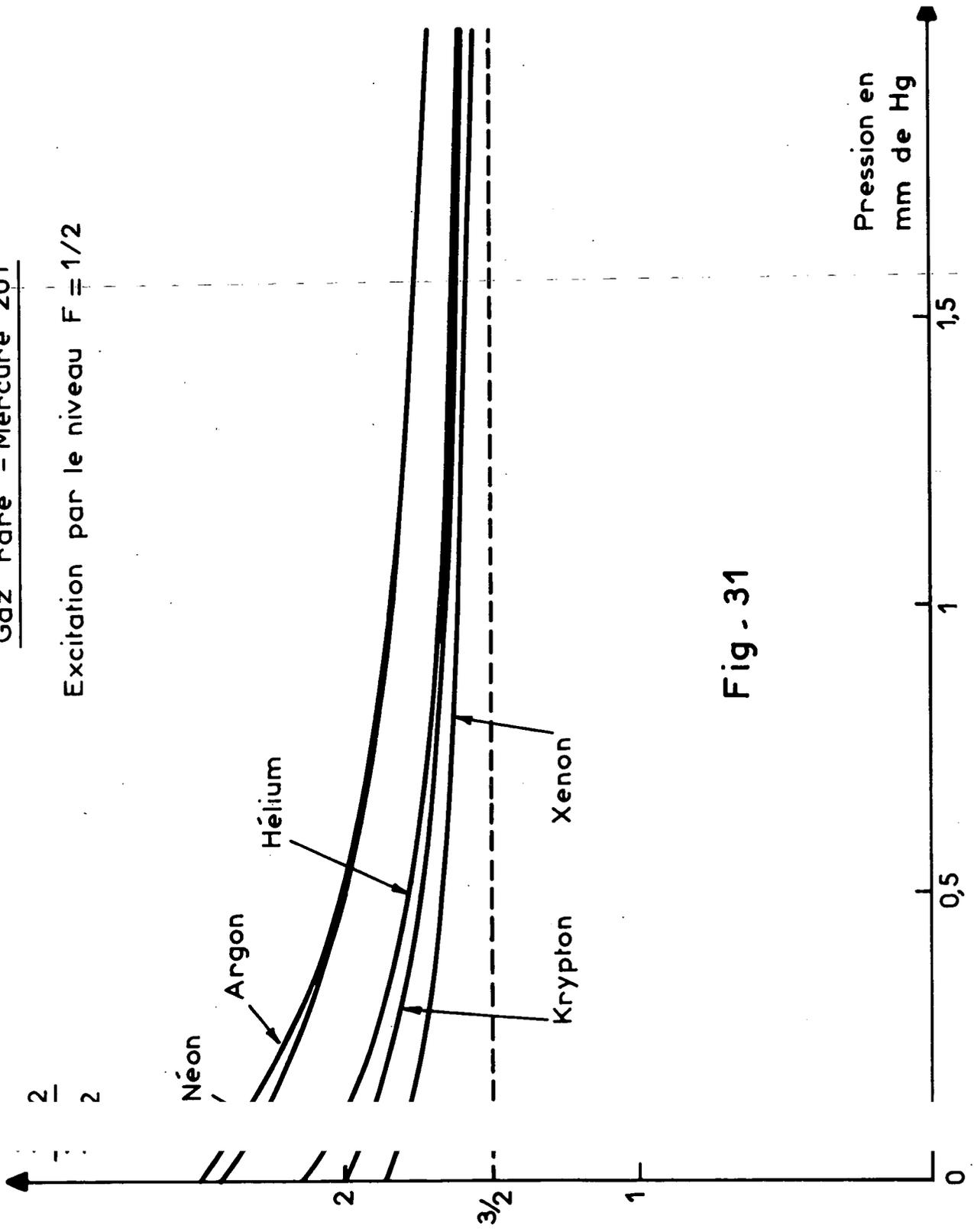


Fig - 31

$$(VI.16) \left\{ \begin{array}{l} \text{Excitation } F = 3/2 \\ \text{Excitation } F = 5/2 \end{array} \right. \begin{array}{l} \frac{I_{1/2}}{I_{3/2}} = \frac{1}{3} \frac{2 - \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}}{\left(\frac{3}{5} \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} + \frac{2}{5}\right) + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}} \\ \frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = 2 \frac{\left(\frac{3}{5} \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} + \frac{2}{5}\right) + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}}{\left(\frac{3}{2} \frac{\gamma^{(1)}}{\gamma^{(2)}} - \frac{1}{2}\right) + \frac{\gamma^{(1)}}{\Gamma}} \end{array}$$

2) Etude expérimentale de l'évolution des orientations

Les techniques d'excitation et de détection de l'orientation dans un niveau hyperfin sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude des isotopes pairs et décrites en (VI-C-1). Les différences viennent des couplages entre les divers niveaux et de la nécessité d'analyser par filtres (cf VI-B-5) la lumière de fluorescence.

α) Isotope 199

Les orientations des deux niveaux hyperfins sont couplées (éq. IV.33) et nous avons évalué en (IV-B-2) les coefficients de la matrice de relaxation.

Appelons $\frac{1}{T_p} \left(\begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & b_q^1 \end{smallmatrix} \right)$ et $\frac{1}{T_p} \left(\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & b_q^1 \end{smallmatrix} \right)$ (cf. éq. V.46) les excitations par unité de temps des composantes $\begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix}$ et $\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix}$ des orientations des niveaux hyperfins. Les équations d'évolution globales sont (IV.33) :

$$(VI.17) \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix} = - \left(\Gamma + \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix} + iq\omega_{1/2} \right) \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix} + \frac{1}{T_p} \left(\begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & b_q^1 \end{smallmatrix} \right) \\ \frac{d}{dt} \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix} = - \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix} - \left(\Gamma + \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix} + iq\omega_{3/2} \right) \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \rho_q^1 \end{smallmatrix} + \frac{1}{T_p} \left(\begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & b_q^1 \end{smallmatrix} \right) \end{array} \right.$$

Nous désirons déterminer expérimentalement les trois coefficients :

$$\begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix} \text{ et } \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} 1/2 & 1/2 \\ & \gamma^{(1)} \end{smallmatrix}.$$

Nous allons, comme pour les isotopes pairs, observer l'effet Hanle : excitation transversale de l'orientation ($q \neq 0$) mais excitation sélective d'un seul niveau hyperfin.

- Excitation du niveau F = 1/2

Dans ce cas, ${}^{3/2}{}_{3/2}b_q^1 = 0$; nous prenons la solution stationnaire de la deuxième équation de (VI.17) qui donne :

$$(VI.18) \quad {}^{3/2}{}_{3/2}\rho_q^1 = - \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)}{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma} \cdot \left(\Gamma + \frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma} + iq\omega_{3/2} \right)^{-1} \cdot {}^{1/2}{}_{1/2}\rho_q^1 \quad \text{avec } q = \pm 1$$

En reportant dans la première équation, nous obtenons la solution stationnaire de ${}^{1/2}{}_{1/2}\rho_q^1$:

$$(VI.19) \quad {}^{1/2}{}_{1/2}\rho_q^1 = \frac{({}^{1/2}{}_{1/2}b_q^1) / T_p}{\Gamma + \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} + iq\omega_{1/2} - \left(\frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} \right)^2 \left(\Gamma + \frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma} + iq\omega_{3/2} \right)^{-1}} \quad (\text{avec } q = \pm 1)$$

L'équation (VI.19) est la solution exacte. La partie réelle et la partie imaginaire n'ont plus a priori la forme de courbes d'absorption ou de dispersion pures obtenues dans un effet Hanle lorsque les niveaux ne sont pas couplés. Pour un paramètre de couplage quelconque, il est difficile d'obtenir simplement les coefficients cherchés à partir de la forme des courbes enregistrées.

Cependant, nous allons mettre à profit le fait que le coefficient de transfert ${}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)$ doit être faible en valeur relative. Les expressions (IV.36) nous permettent d'en avoir une valeur théorique lorsque l'on connaît la relaxation des isotopes pairs. La valeur de son rapport avec $\gamma(1)$ est maximale pour l'argon et est égale à 0,16. Au contraire ${}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)$ est proche de $\gamma(1)$ et ${}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)$ de l'ordre de $\frac{3}{5}\gamma(1)$. Aussi le rapport $\left(\frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} \right)^2 / \left(\Gamma + \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} \right) \left(\Gamma + \frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma} \right)$ est très faible, surtout pour les faibles pressions et ne dépasse jamais 4%.

Si nous effectuons cette hypothèse et négligeons dans (IV.19) le terme en $\left(\frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} \right)$, nous obtenons pour ${}^{1/2}{}_{1/2}\rho_q^1$ la solution que l'on obtient lorsque l'on néglige le couplage de retour du niveau F = 3/2 vers le niveau de départ F = 1/2, c'est-à-dire une solution au 1er ordre du coefficient de transfert. Avec cette approximation, on obtient alors :

$$(VI.20) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}^{1/2}{}_{1/2}\rho_q^1 = \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}b_q^1 / T_p}{\Gamma + \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} + iq\omega_{1/2}} \\ {}^{3/2}{}_{3/2}\rho_q^1 = - \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)}{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma} \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}b_q^1 / T_p}{\left(\Gamma + \frac{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma(1)}{{}^{1/2}{}_{1/2}\gamma} + iq\omega_{1/2} \right) \left(\Gamma + \frac{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma(1)}{{}^{3/2}{}_{3/2}\gamma} + iq\omega_{3/2} \right)} \end{array} \right.$$

Avec le type d'excitation choisie (suivant \vec{Ox}), $\frac{1}{2} \frac{1}{2} b_{\pm 1}^1$ est imaginaire pur et on détecte $\text{Re} ({}^{FF} \rho_{+1}^1)$ d'où les équations des signaux en fonction de ω , donc du champ magnétique :

$$(VI.21) \quad I_{\frac{1}{2}}^{(1)} \approx \frac{2}{3} \frac{\omega_{\frac{1}{2}} \Gamma}{\left(\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}\right)^2 + (\omega_{\frac{1}{2}})^2}$$

$$(VI.22) \quad I_{\frac{3}{2}}^{(1)} \approx -\frac{\sqrt{10}}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)} \cdot \Gamma \frac{\omega_{\frac{1}{2}} \left(\Gamma + \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)}\right) + \omega_{\frac{3}{2}} \left(\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}\right)}{\left(\left(\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}\right)^2 + (\omega_{\frac{1}{2}})^2\right) \left(\left(\Gamma + \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)}\right)^2 + (\omega_{\frac{3}{2}})^2\right)}$$

(Nous avons fait usage des équations (V.55) reliant les orientations des niveaux hyperfins à l'orientation de la lumière de fluorescence). L'équation (VI.21) est du type dispersion classique et la mesure de sa largeur nous permet d'atteindre le coefficient $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}$ en fonction de la pression.

La variation de $I_{\frac{3}{2}}^{(1)}$ est beaucoup plus complexe. La courbe représentative a l'allure d'une courbe de dispersion, mais elle décroît beaucoup plus vite pour les forts champs (en H_0^{-3}). Nous voyons que le signal est proportionnel au coefficient de transfert, ce qui nous permet d'obtenir celui-ci à condition de connaître les autres coefficients.

Remarque. L'expression obtenue en (VI.20) pour $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rho_{\pm 1}^1$ est semblable à celle de l'effet Hanle d'un niveau excité atteint par cascade optique à partir d'un niveau excité supérieur. Le couplage ne se fait que dans un sens (il n'y a pas de retour). Des courbes d'"effet Hanle de transfert" ayant la forme d'absorption ont ainsi été étudiées par M. DUCLOY (⁹⁷). Rappelons que dans le cas que nous étudions nous n'obtenons ces formes qu'avec une approximation. Il y a un mélange des effets Hanle des deux niveaux couplés.

- Excitation du niveau F = 3/2

On peut traiter de même le cas où seul le niveau F = 3/2 est excité. Les équations sont exactement semblables à (VI.20), (VI.21) et (VI.22). Il suffit d'invertir les indices 1/2 et 3/2. On peut ainsi obtenir, avec l'approximation de couplage faible, le coefficient $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)}$.

Connaissant ainsi $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}$ et $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)}$, nous pouvons évaluer le coefficient de $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}$ dans l'équation (VI.22), donc atteindre ce dernier coefficient.

- Expériences réalisées

Pour chaque gaz rare, nous avons étudié l'évolution des orientations sur les mêmes cellules que celles utilisées pour l'étude des populations (VI-D-1). On procède comme pour l'étude de l'effet Hanle en orientation sur les isotopes pairs (¹¹⁴).

On excite le niveau F = 1/2 avec une lampe à ²⁰⁴Hg; on analyse la lumière de fluorescence avec les filtres à ¹⁹⁹Hg et ²⁰⁴Hg, comme nous l'avons décrit en (VI-B-5). La figure 32 est la reproduction

d'un enregistrement en fonction du champ magnétique ainsi obtenu.

= Courbe 1 = Les deux filtres d'analyse sont à -80°C . Le signal détecté est :

=====

$$I_{1/2}^{(1)} + I_{3/2}^{(1)} + I_p \text{ en désignant par } I_p \text{ les signaux parasites.}$$

= Courbe 2 = Le filtre à ^{204}Hg est à la température ordinaire. Le signal détecté est :

=====

$$I_{3/2}^{(1)} + I_p.$$

= Courbe 3 = Les deux filtres sont à la température ordinaire. On ne détecte que la

=====

lumière parasite I_p .

- Remarque - En dilatant l'échelle verticale, la courbe représentant I_p est une courbe d'effet Hanle de dispersion, dont la largeur correspond à celle des isotopes pairs. En retranchant point par point la courbe 2 de la courbe 1, on obtient une courbe dessinée en tirets et représentant $I_{1/2}^{(1)}$. De même, on retranche la courbe 3 de la courbe 2 pour obtenir $I_{3/2}^{(1)}$ (courbe non dessinée sur la figure 32).

On constate que le sens de variation de $I_{3/2}^{(1)}$ est opposé à celui de $I_{1/2}^{(1)}$; or les coefficients reliant les orientations de la lumière de fluorescence à celles des niveaux hyperfins sont tous les deux positifs (éq. V.55).

Donc de l'orientation a été transférée du niveau $F = 1/2$ au niveau $F = 3/2$, et cela, avec changement de signe.

Ce point est bien conforme aux prévisions théoriques exposées en (IV-C-2).

On enregistre de plus les signaux obtenus en effectuant les processus inverses, après avoir tourné la lame quart d'onde de 90° (courbes non représentées sur la figure 32), pour éliminer les signaux parasites.

La mesure de la largeur de la courbe représentant $I_{1/2}^{(1)}$ nous permet d'atteindre le coefficient $\frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma^{(1)}$.

On excite de la même façon le niveau $F = 3/2$. Le filtre à ^{204}Hg étant à la température ordinaire, on obtient $I_{3/2}^{(1)}$ (après avoir retranché le signal parasite I_p qui reste faible). De la largeur, on obtient semblablement $\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(1)}$.

L'obtention du coefficient de transfert d'orientation est plus indirecte. Nous utilisons les enregistrements obtenus par excitation du niveau $F = 1/2$, car le signal de transfert est plus élevé. Connaissant expérimentalement $\frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma^{(1)}$ et $\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(1)}$, nous calculons point par point la fonction déduite de (VI.22) :

$$(VI.23) \quad y = \frac{\left(\frac{\omega_{1/2}}{\Gamma}\right) \left(\frac{\Gamma^{(1)}(3)}{\Gamma}\right) + \left(\frac{\omega_{3/2}}{\Gamma}\right) \left(\frac{\Gamma^{(1)}(1)}{\Gamma}\right)}{\left[\left(\frac{\Gamma^{(1)}(1)}{\Gamma}\right)^2 + \left(\frac{\omega_{1/2}}{\Gamma}\right)^2\right] \left[\left(\frac{\Gamma^{(1)}(3)}{\Gamma}\right)^2 + \left(\frac{\omega_{3/2}}{\Gamma}\right)^2\right]}$$

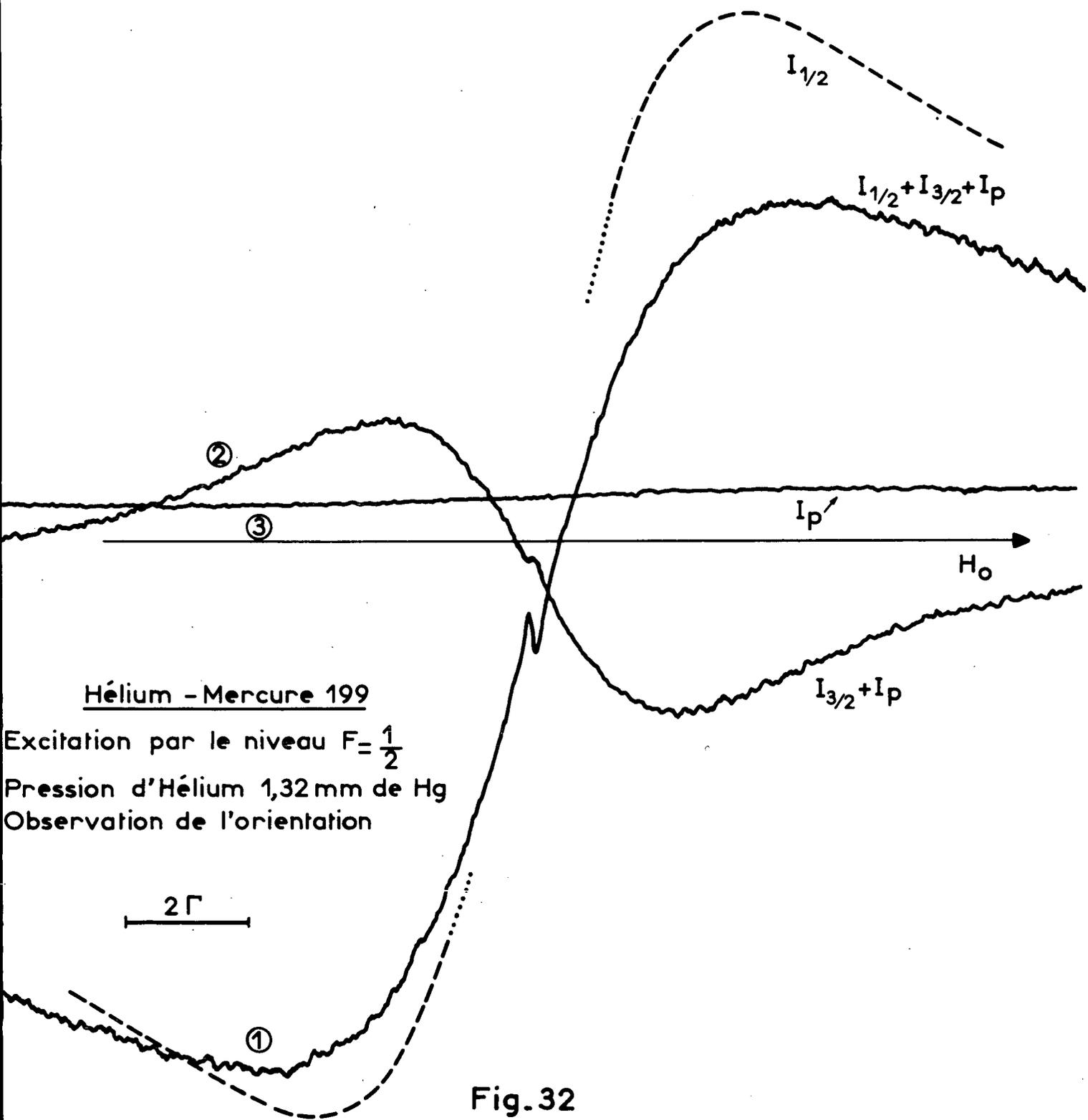
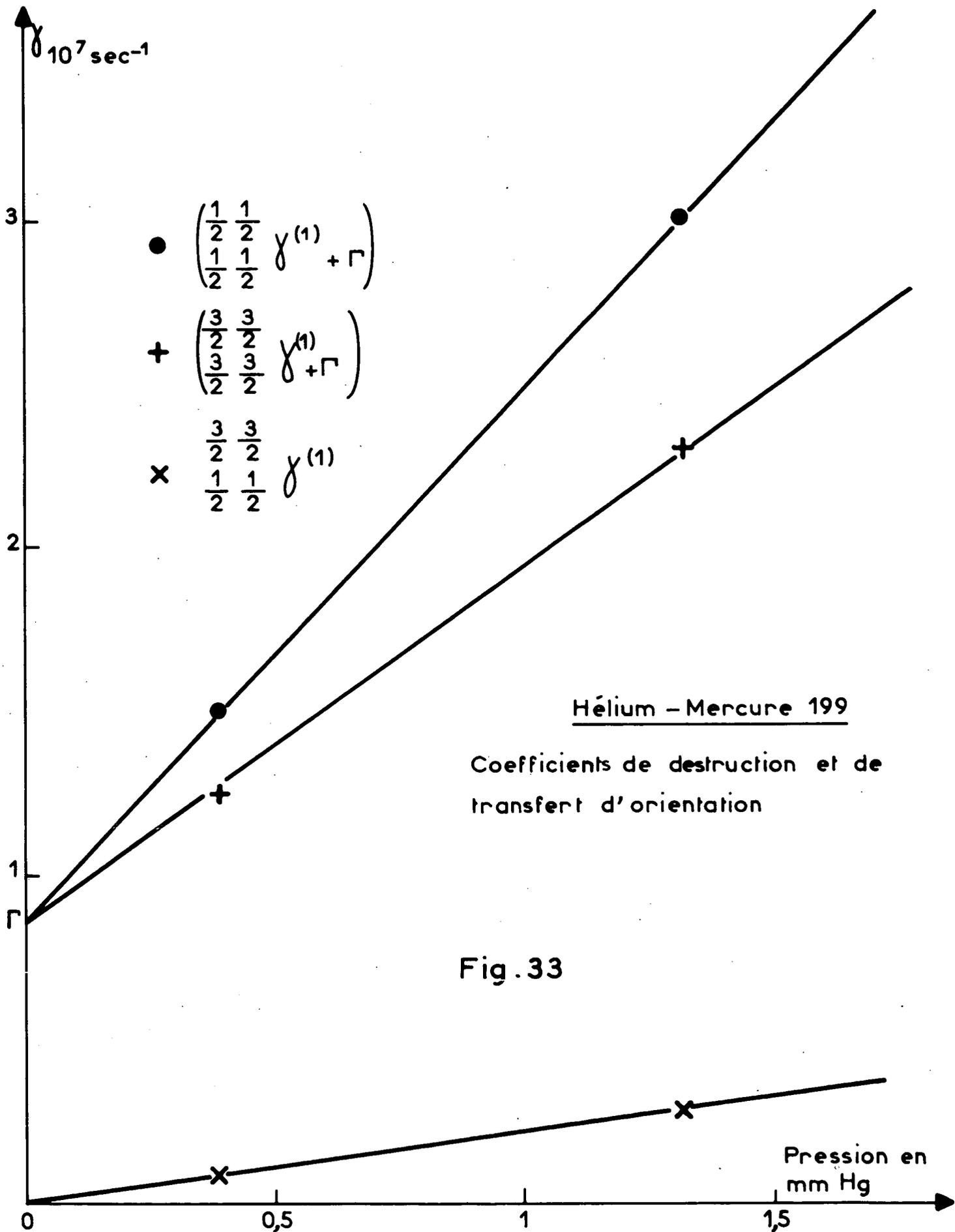


Fig.32



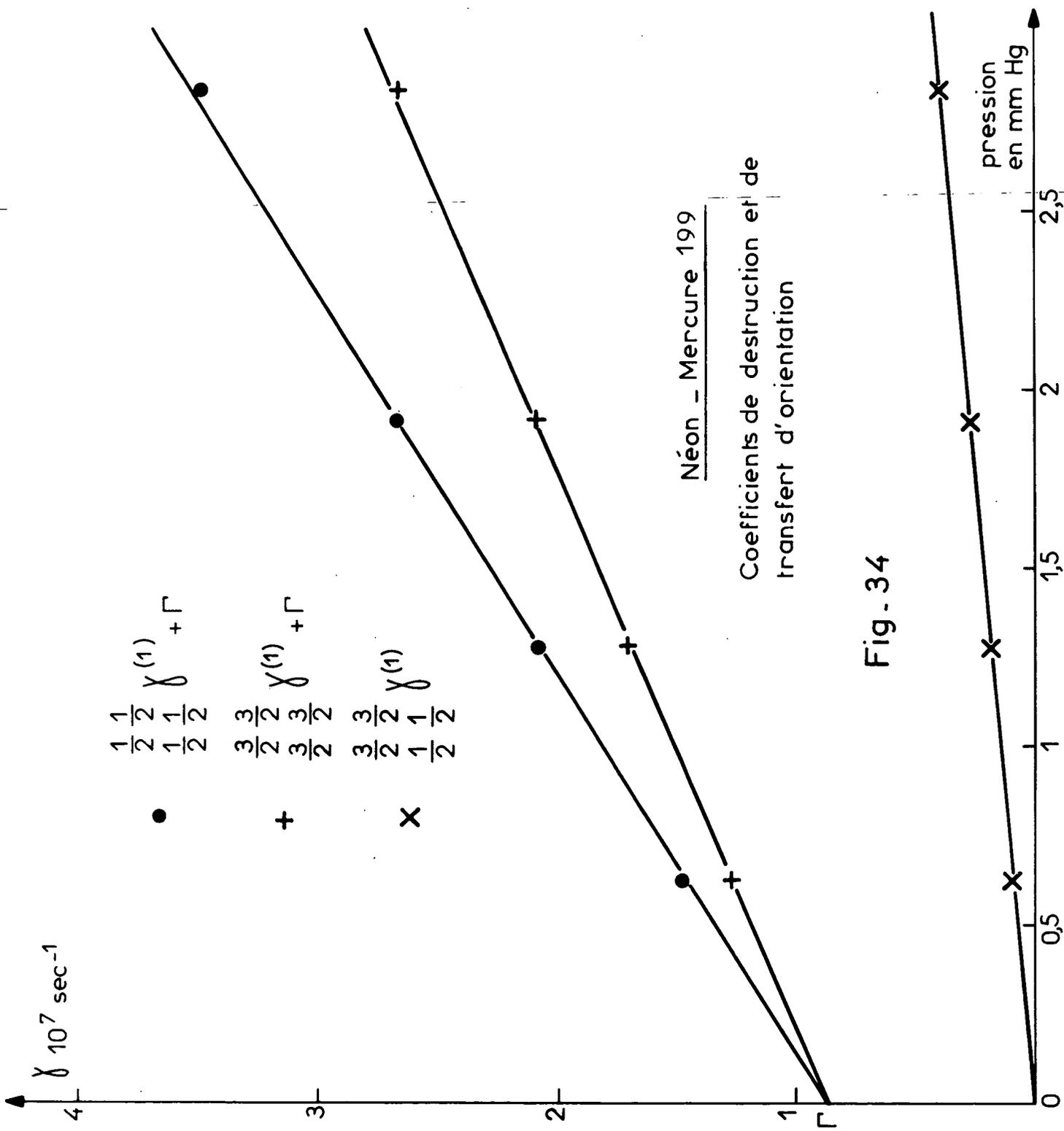
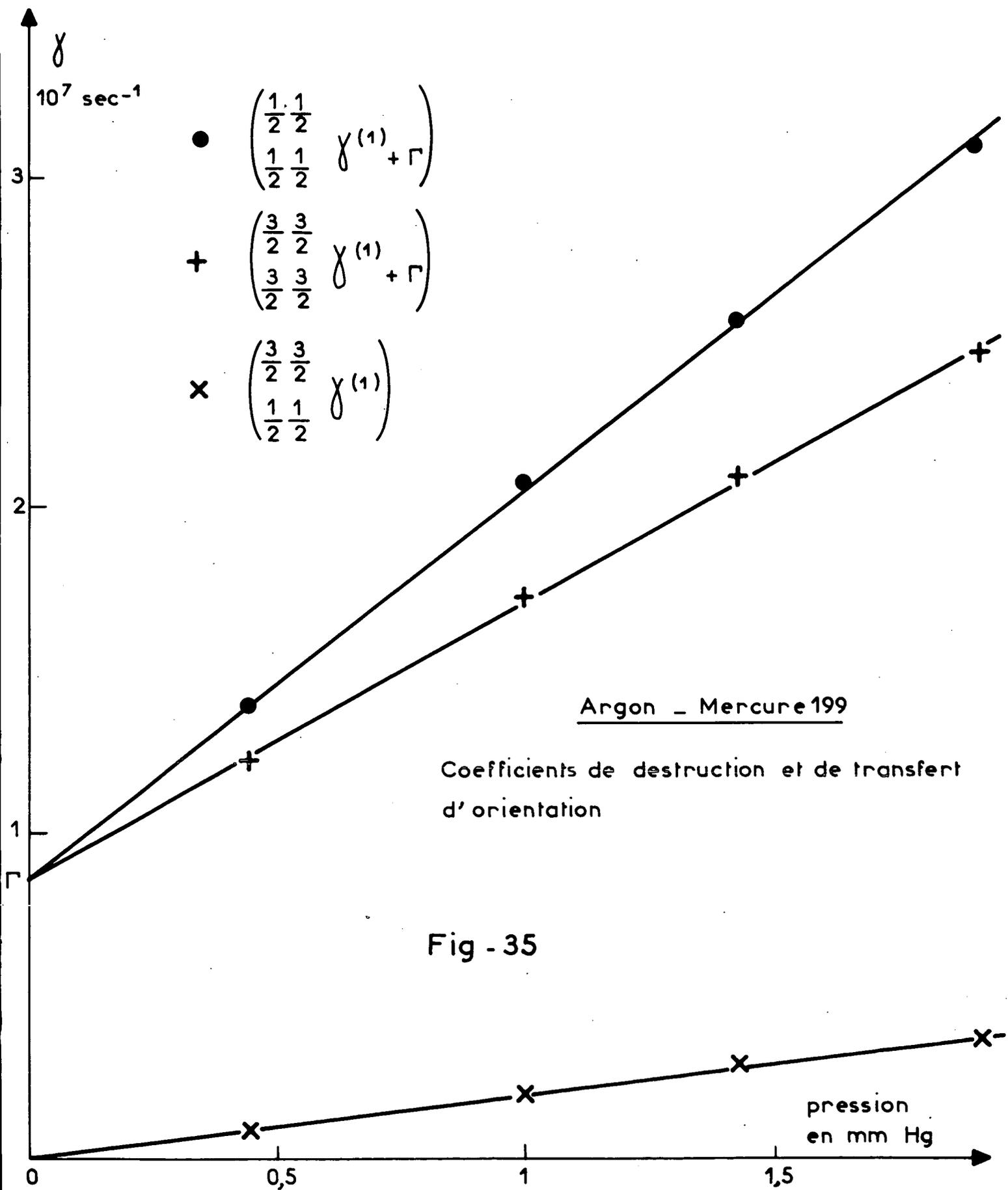
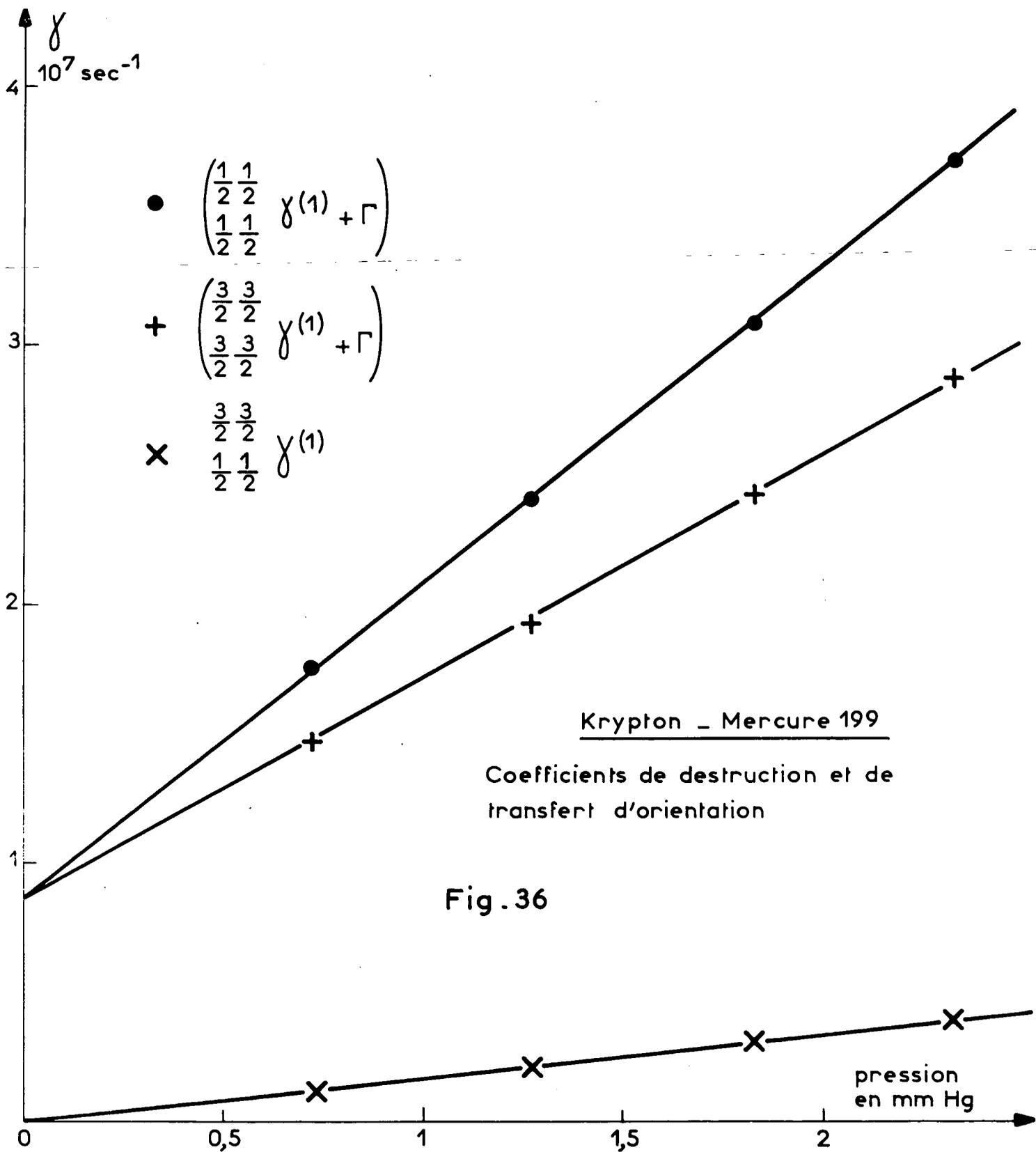
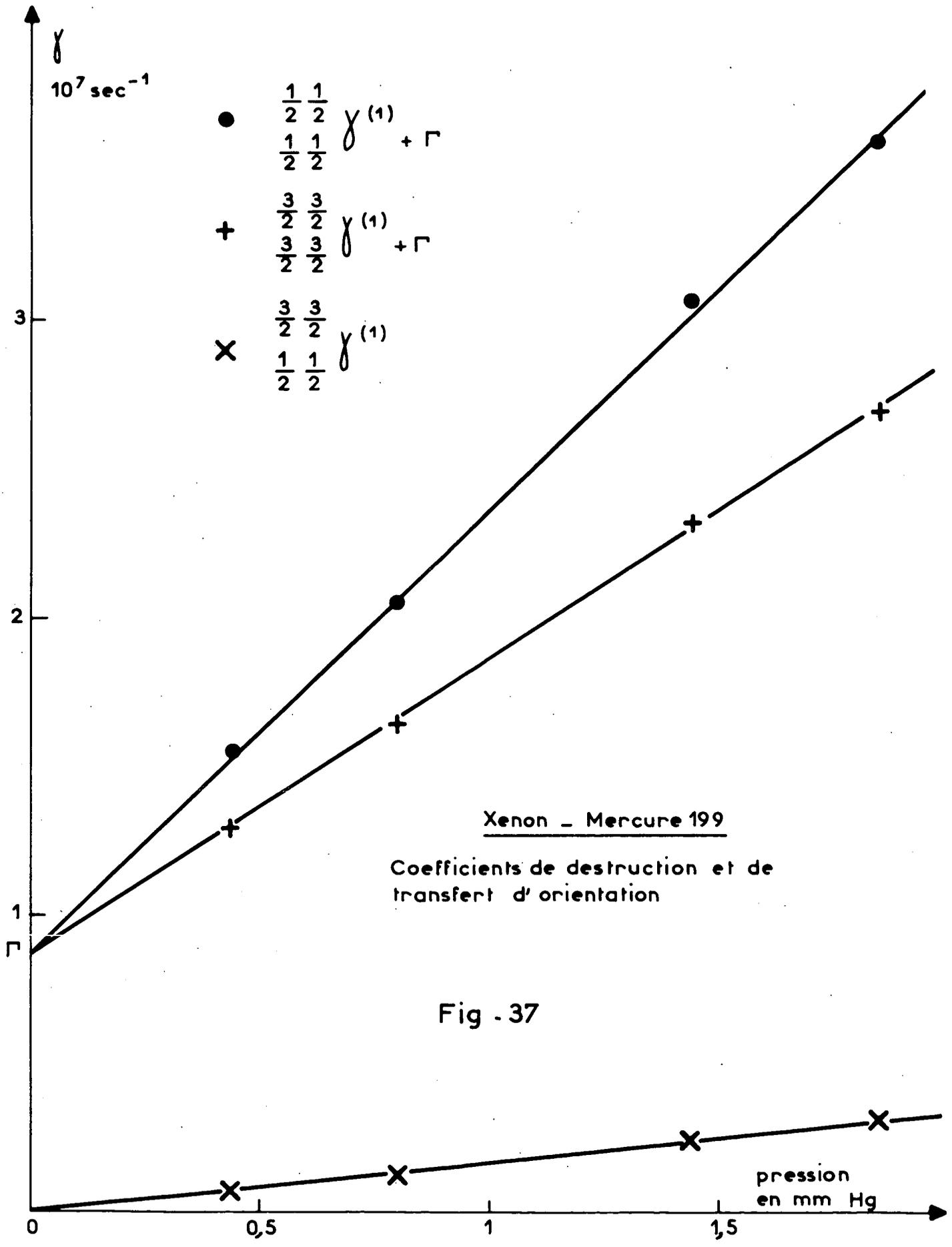


Fig - 34







On n'utilise que des paramètres sans dimensions; la variable utilisée est ω/Γ où ω est la pulsation de Larmor pour un isotope pair dans le champ magnétique H_0 .

On utilise

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{1/2} = 4/3 \omega \\ \omega_{3/2} = 2/3 \omega \end{array} \right.$$

On vérifie bien que la courbe ainsi obtenue a une forme semblable à celle de la courbe théorique. Cette courbe, symétrique par rapport à l'origine, a un maximum (fig. 32). Soit y_m sa valeur. Il y correspond une valeur maximum de $I_{3/2}^{(1)}$:

$$I_{3/2}^{(1)} \max \sim - \frac{\sqrt{10}}{3} \frac{1/2}{3/2} \frac{1/2}{3/2} \gamma^{(1)} / \Gamma \cdot y_m$$

De même, la courbe représentant $I_{1/2}^{(1)}$ a un maximum pour $\omega_{1/2} = \Gamma^{(1)} \left(\frac{1}{2}\right)$:

$$I_{1/2}^{(1)} \max \sim \frac{2}{3} \frac{\Gamma}{2\Gamma^{(1)} \left(\frac{1}{2}\right)}$$

En effectuant le rapport, nous éliminons la constante de proportionnalité du flux incident et nous obtenons :

$$(VI.24) \quad \frac{1/2}{3/2} \frac{1/2}{3/2} \gamma^{(1)} / \Gamma = - \frac{2}{\sqrt{10}} \frac{\Gamma}{\Gamma^{(1)} \left(\frac{1}{2}\right)} \frac{1}{y_m} \cdot \frac{I_{3/2}^{(1)} \max}{I_{1/2}^{(1)} \max}$$

Il nous suffit de mesurer les distances entre les ordonnées des extrêmes pour chaque courbe représentant $I_{1/2}^{(1)}$ et $I_{3/2}^{(1)}$ et de faire leur rapport, qui expérimentalement est obtenu avec une très bonne précision.

- Résultats expérimentaux

Pour chaque gaz, les coefficients obtenus sont portés en fonction de la pression. La pression adoptée est déduite de la mesure du coefficient de relaxation de l'alignement du niveau $F = 3/2$ après avoir pris pour celui-ci la droite passant au mieux par les points expérimentaux (cf. VI-D-3).

Nous avons représenté ces points expérimentaux sur les figures 33, 34, 35, 36, 37 respectivement pour l'hélium, le néon, l'argon, le krypton et le xénon. Nous avons, sur ces figures, tracé les droites passant au mieux par les points expérimentaux.

Connaissant expérimentalement, pour chaque gaz, le rapport $\gamma^{(1)} / \gamma^{(2)} = 1/\zeta$, nous pouvons, en utilisant les expressions (IV.36), calculer théoriquement les pentes des droites représentant les trois coefficients d'évolution des orientations par rapport à celle qui représente $\gamma^{(1)}$.

Le tableau (VI.25) rassemble d'une part ces rapports calculés à partir des résultats obtenus sur les isotopes pairs, d'autre part les déterminations expérimentales de ces rapports.

		He	Ne	A	Kr	Xe	
	$\frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma^{(1)} / \gamma^{(1)}$	exp	0,89	0,87	0,82	0,87	0,90
		calc.	0,87	0,84	0,83	0,88	0,90
(VI.25)	$\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(1)} / \gamma^{(1)}$	exp	0,59	0,60	0,59	0,61	0,595
		calc.	0,62	0,62	0,615	0,62	0,62
	$\frac{1/2}{3/2} \frac{1/2}{3/2} \gamma^{(1)} / \gamma^{(1)}$	exp	0,125	0,135	0,14	0,12	0,095
		calc.	0,145	0,155	0,16	0,14	0,135

Nous voyons que les rapports expérimentaux sont en remarquable accord avec ceux calculés à partir du seul rapport γ_1/γ_2 , justifiant ainsi l'approximation "soudaine" pour le spin nucléaire.

Notons que les rapports expérimentaux pour la désorientation du niveau 3/2 sont systématiquement plus faibles que ceux calculés. Il en est de même pour le coefficient de transfert d'orientation. Mais celui-ci est obtenu de manière très indirecte. L'écart systématique peut être interprété par une légère sous-estimation du signal d'effet Hanle donné par les impuretés.

Remarque. Les rapports donnés dans les références (¹¹⁰) et (¹¹⁵) sont différents de ceux du tableau précédent; en effet, dans ces deux références, les coefficients sont comparés au coefficient de relaxation de l'alignement du niveau F = 3/2 de l'isotope 199 : $\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(2)}$.

β) Isotope 201

L'étude de la désorientation et des transferts d'orientation entre les niveaux hyperfins a été effectuée sur un seul gaz rare : l'hélium. Cette étude est beaucoup plus difficile que celle de l'isotope 199. D'une part, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre (VI-B-5), nous n'obtenons pas directement les intensités issues de chaque niveau, mais par calcul à partir de signaux qui en sont des mélanges. D'autre part, les expressions théoriques des coefficients de transfert (IV.41) laissent prévoir des transferts plus importants en valeur relative que pour l'isotope 199, c'est-à-dire des coefficients de couplage plus forts.

Comme pour l'étude de l'isotope 199, nous excitions suivant \vec{Ox} en lumière polarisée circulairement un seul niveau hyperfin et analysons à l'aide du système de 3 filtres la lumière de fluorescence. La figure 38 est la reproduction d'un enregistrement obtenu en excitant le niveau F = 1/2. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent aux quatre phases du filtrage décrites en (VI-B-5), et qui sont résumées sur la figure elle-même par les indications de température des queusots. Pour obtenir les courbes représentant les effets Hanle sur chaque niveau, nous moyennons les irrégularités dues au bruit des 4 courbes, relevons les coordonnées d'une cinquantaine de points. Pour chaque point, nous effectuons les différences nécessai-

Hélium - mercure 201

Excitation du mercure $F = \frac{1}{2}$

Destruction et transfert d'orientation

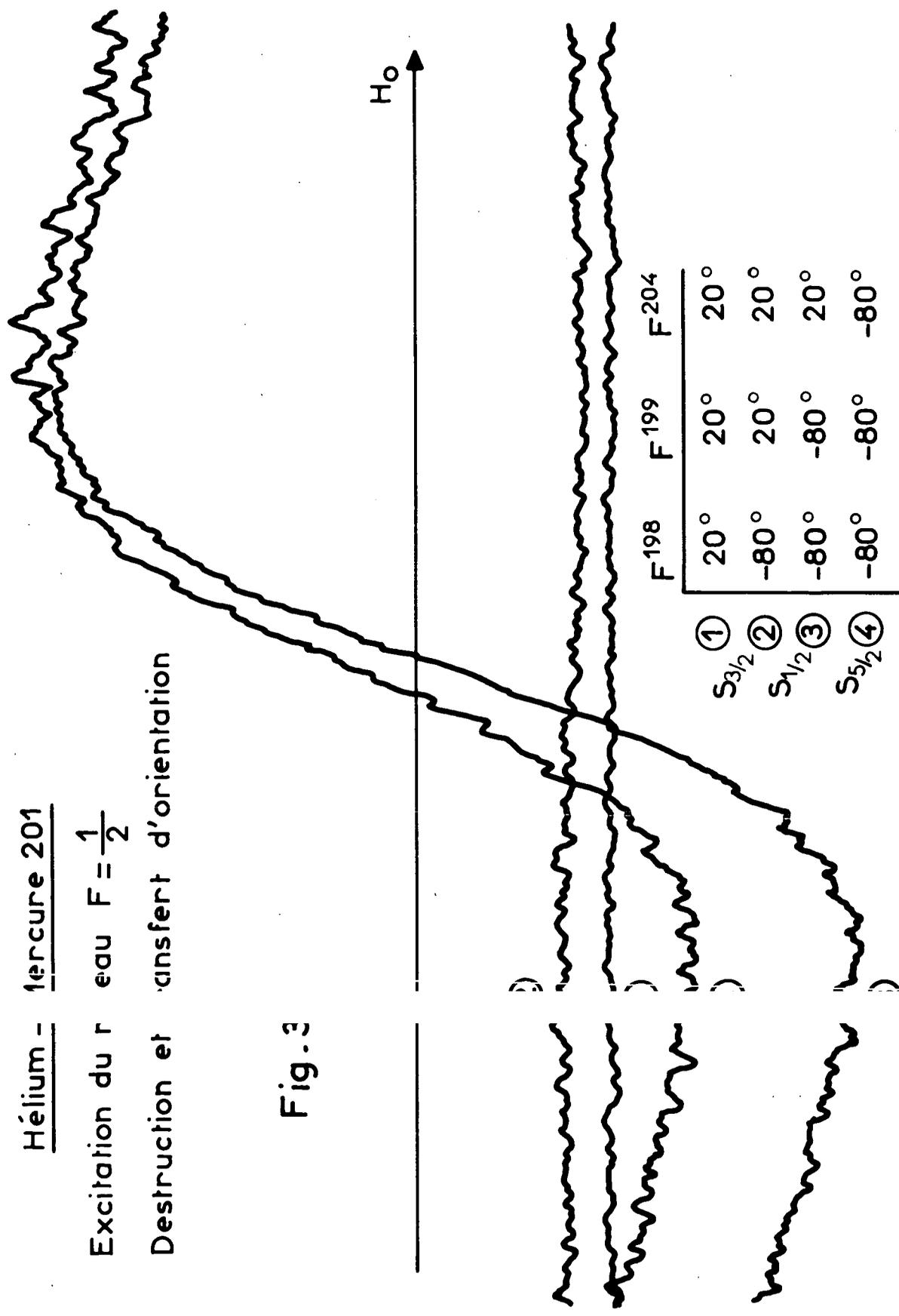


Fig. 3

pression d'hélium : 0,52 mmHg

Hélium - Mercure 201

Excitation du niveau $F = \frac{1}{2}$

Destruction et transfert d'orientation
pression d'Hélium 0,52 mm Hg

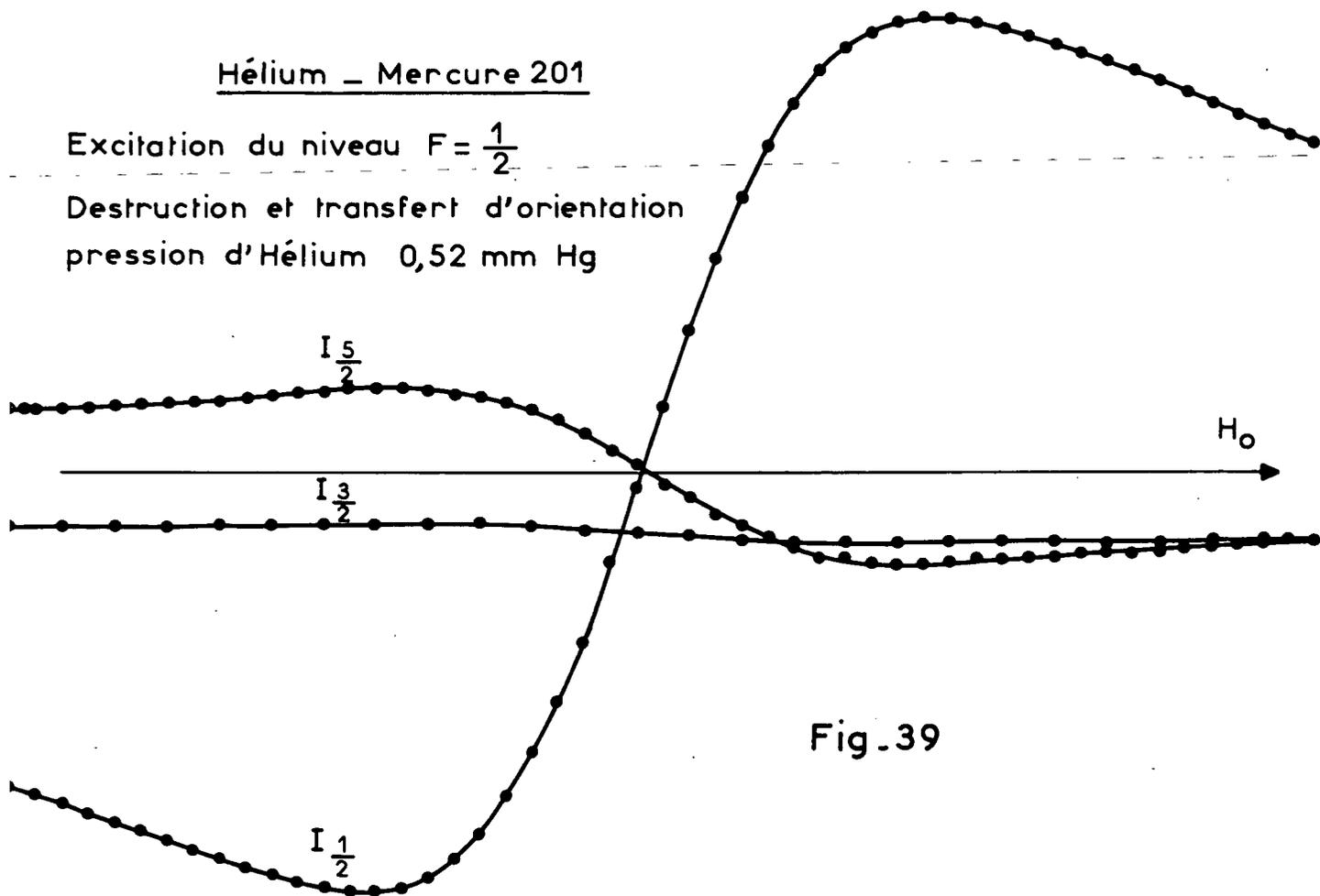


Fig.39

res pour obtenir $S_{3/2}$, $S_{1/2}$ et $S_{5/2}$ et utilisons la matrice (VI.3) pour obtenir les coordonnées de points représentant $I_{3/2}$, $I_{1/2}$ et $I_{5/2}$. Ces points peuvent être reportés sur un graphique; la figure 39 donne le résultat obtenu à partir de la figure 38 par le traitement que nous venons d'indiquer.

Nous disposons de trois cellules à mercure 201 emplies d'hélium à des pressions différentes. Pour chacune de ces cellules, nous avons excité successivement les trois niveaux hyperfins. Pour chacune de ces excitations, nous avons fait (au minimum) quatre enregistrements, une lame quart d'onde étant tournée de 90° entre chaque enregistrement (cf. VI-C-1). Cela fait en tout 36 enregistrements différents en réalité 40 avec les essais et ceux qui ont été doublés. Sur chacun de ces enregistrements, il y a quatre courbes et sur chacune, nous relevons cinquante points, ce qui fait 8.000 points dont nous avons à relever les coordonnées et 2.000 fois la matrice (VI.3) à appliquer ! Nous avons utilisé pour cela la table de lecture de courbes (D-MAC) de l'Observatoire de Meudon. Les coordonnées d'un point choisi sont automatiquement digitalisées et reportées par perforation adéquate sur carte IBM. La résolution est de un dixième de millimètre. Les calculs (soustraction des signaux et transformation linéaire) ont été effectués sur la calculatrice IBM de l'Observatoire de Meudon et les résultats présentés automatiquement sous forme graphique par un enregistreur CALCOMP. Les figures 40, 41 et 42 sont les reproductions de trois de ces graphiques obtenus par les excitations respectivement des niveaux $F = 1/2$ (fig. 40), $F = 3/2$ (fig. 41) et $F = 5/2$ (fig. 42).

Résultats

Nous constatons d'abord que la courbe d'effet Hanle du niveau qui est directement excité est assez voisine d'une courbe de dispersion classique. Aussi, à l'aide d'un programme adéquat (moindres carrés), nous avons calculé les paramètres d'une courbe de dispersion pure passant au mieux par les points expérimentaux, et obtenu ainsi une largeur. Cela a été fait pour chaque pression et chaque type d'excitation. Si les transferts d'orientation sont très faibles, on obtient ainsi, comme pour le mercure 199, les coefficients de destruction de chaque niveau hyperfin : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1)$, $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1)$ et $\frac{5}{2} \frac{5}{2} \gamma(1)$.

Les largeurs ainsi obtenues, exprimées en sec^{-1} sont portées en fonction de la pression (fig. 43). Les points sont expérimentaux.

Nous avons utilisé les facteurs de Landé des niveaux hyperfins du mercure 201 :

$$(VI.26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_{1/2} = -\frac{2}{3} \omega \\ \omega_{3,2} = +\frac{4}{15} \omega \\ \omega_{5,2} = +\frac{2}{5} \omega \end{array} \right. \quad \omega : \text{fréquence de Larmor d'un isotope pair du mercure}$$

D'autre part, les expressions (IV.40) nous permettent de calculer les trois coefficients ci-dessus si l'on connaît la relaxation des isotopes pairs. Pour l'hélium, nous obtenons $(\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}) = 1,15$

$$\frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma^{(1)}/\gamma^{(1)} = 0,83 \quad ; \quad \frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(1)}/\gamma^{(1)} = 0,75 \quad , \quad \frac{5/2}{5/2} \frac{5/2}{5/2} \gamma^{(1)}/\gamma^{(1)} = 0,57$$

Les droites dont les pentes correspondent à ces rapports ont été tracées sur la figure 43.

Nous constatons d'abord que pour la cellule à plus faible pression, l'accord est satisfaisant. Pour les deux autres cellules à pressions plus élevées, les coefficients obtenus expérimentalement sont bien dans l'ordre prévu par la théorie, celui correspondant au niveau 1/2 est le plus élevé et celui correspondant au niveau 5/2 le plus faible. Mais les points expérimentaux sont systématiquement en-dessous des droites théoriques et les écarts croissent beaucoup plus vite que la pression (de façon quadratique et non linéaire). La raison en est que les courbes ne sont pas des courbes de dispersion pure, il y a transfert d'orientation vers les autres niveaux hyperfins et retour. Les coefficients de transfert peuvent être calculés théoriquement pour l'hélium à l'aide des expressions (IV.41), nous obtenons :

$$\frac{1/2}{3/2} \frac{1/2}{3/2} \gamma^{(1)} / \gamma^{(1)} \approx -0,08 \quad ; \quad \frac{3/2}{5/2} \frac{3/2}{5/2} \gamma^{(1)} / \gamma^{(1)} \approx -0,25 \quad ; \quad \frac{5/2}{1/2} \frac{5/2}{1/2} \gamma^{(1)} / \gamma^{(1)} \approx -0,21$$

Deux des coefficients de transfert sont importants ($3/2 \leftrightarrow 5/2$) et ($1/2 \leftrightarrow 5/2$), et pour chaque niveau hyperfin, il y a deux niveaux qui participent au retour de l'orientation.

On peut vérifier qualitativement que le transfert $1/2 \leftrightarrow 3/2$ étant faible (donc les retours), les points expérimentaux correspondant aux désorientations des niveaux $F=1/2$ et $F=3/2$ s'éloignent moins de la droite théorique que ceux correspondant à la désorientation du niveau 5/2 (fig. 43). De plus, sur la figure 40, le signal $I_{3/2}$ est nettement plus faible que $I_{5/2}$ (excitation par $I_{1/2}$). De même, en excitant le niveau $F = 3/2$ (fig. 41), nous avons un fort signal $I_{5/2}$ et un faible signal $I_{1/2}$; de même en excitant le niveau $F = 5/2$, nous obtenons un signal $I_{3/2}$ d'intensité moyenne et un signal $I_{1/2}$ plus faible (fig. 42)

Nous allons, pour terminer cette étude, comparer les sens de variation des signaux obtenus avec les prévisions théoriques.

Notons tout d'abord que les trois coefficients de transfert sont négatifs, ce qui, d'après les équations de définition (IV.12), entraîne que les orientations transférées sont de même signe que l'orientation du niveau de départ seul excité. Le sens de variation des signaux observés dépend alors de deux facteurs : le sens de rotation moyenne d'effet Hanle et le signe relatif de l'orientation transmise à la lumière de fluorescence par un niveau orienté.

Hélium Mercuré 201

Pression d'Hélium : 1,50 mm Hg

Excitation : niv au $F = \frac{1}{2}$

Destruction et transfert d'orientation

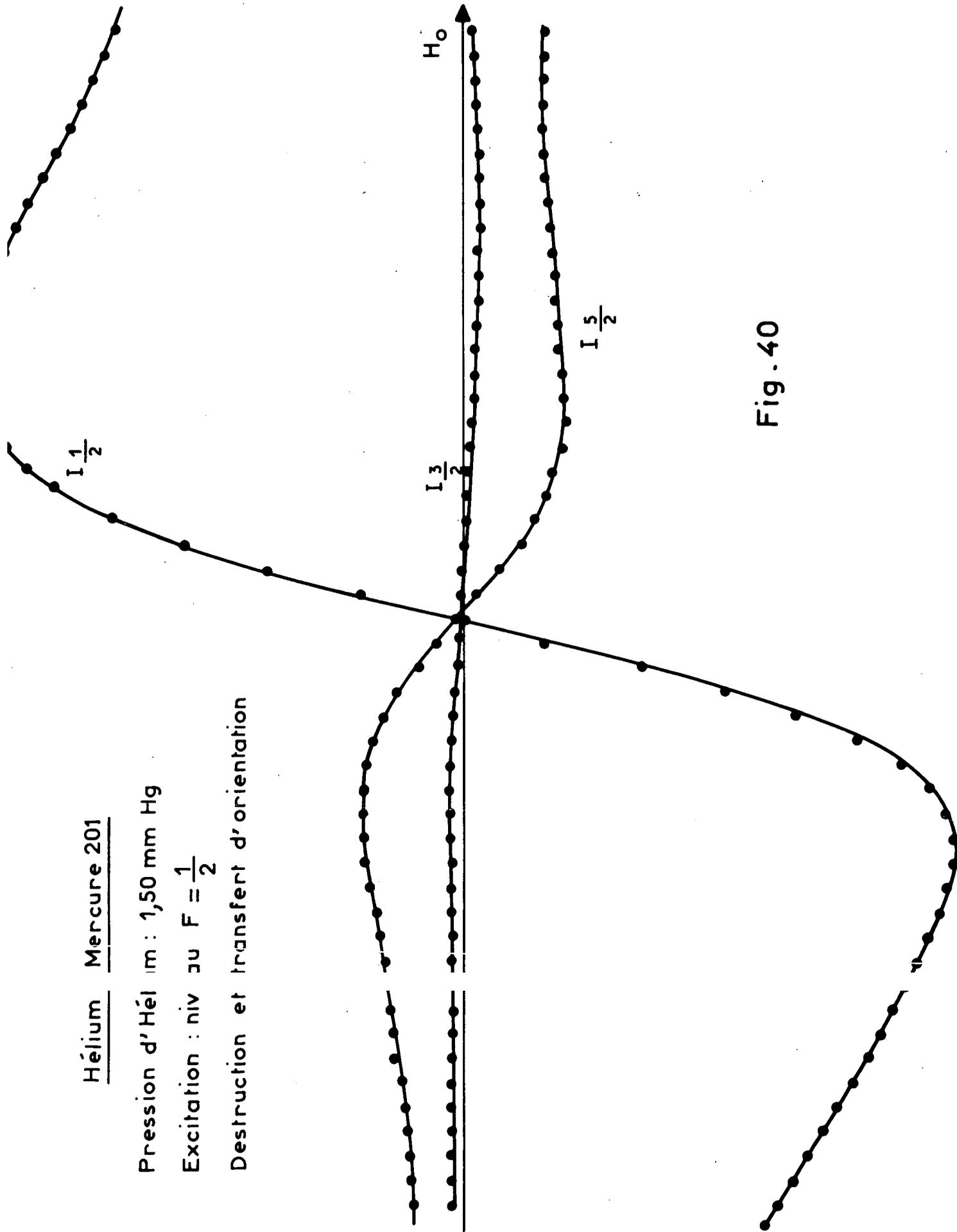


Fig. 40

Hélium - Mercure 201

Pression d'Hélium : 1,50 mm Hg

Excitation : niveau $F = \frac{3}{2}$

Destruction et transfert d'orientation

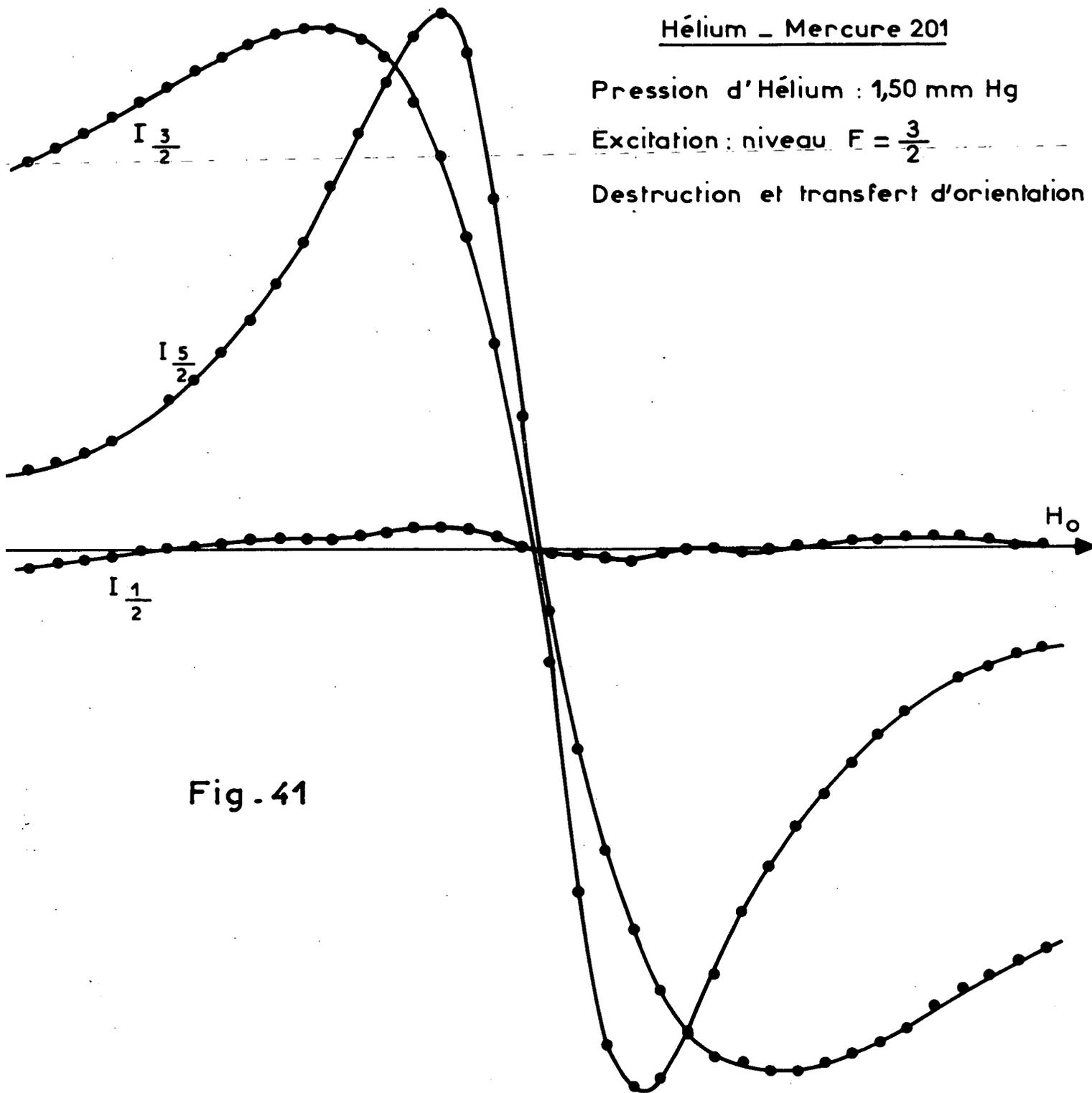
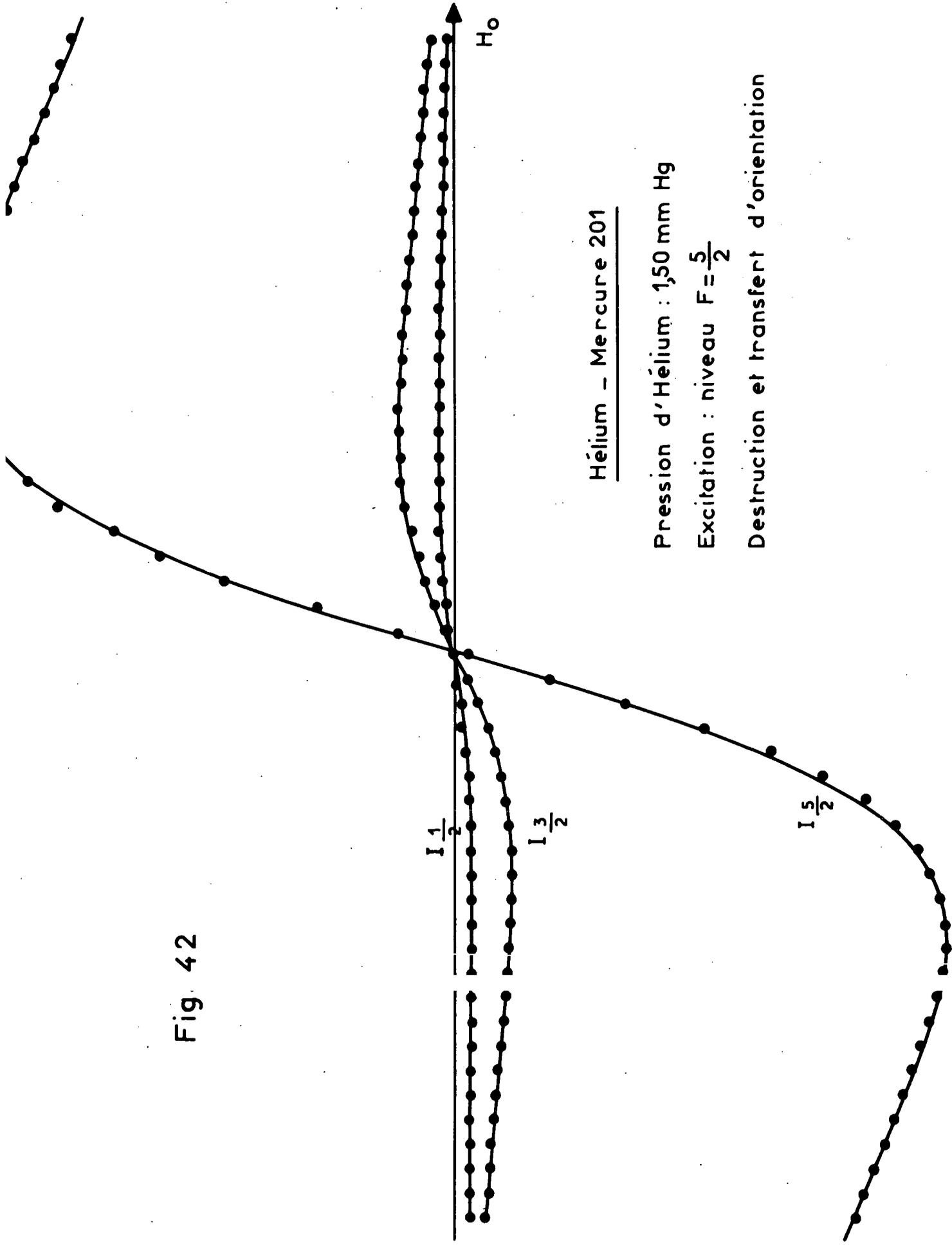


Fig. 41

Fig. 42



Hélium - Mercure 201

Pression d'Hélium : 1,50 mm Hg

Excitation : niveau $F = \frac{5}{2}$

Destruction et transfert d'orientation

Hélium - Mercure 201

Destruction de l'orientation des niveaux hyperfins

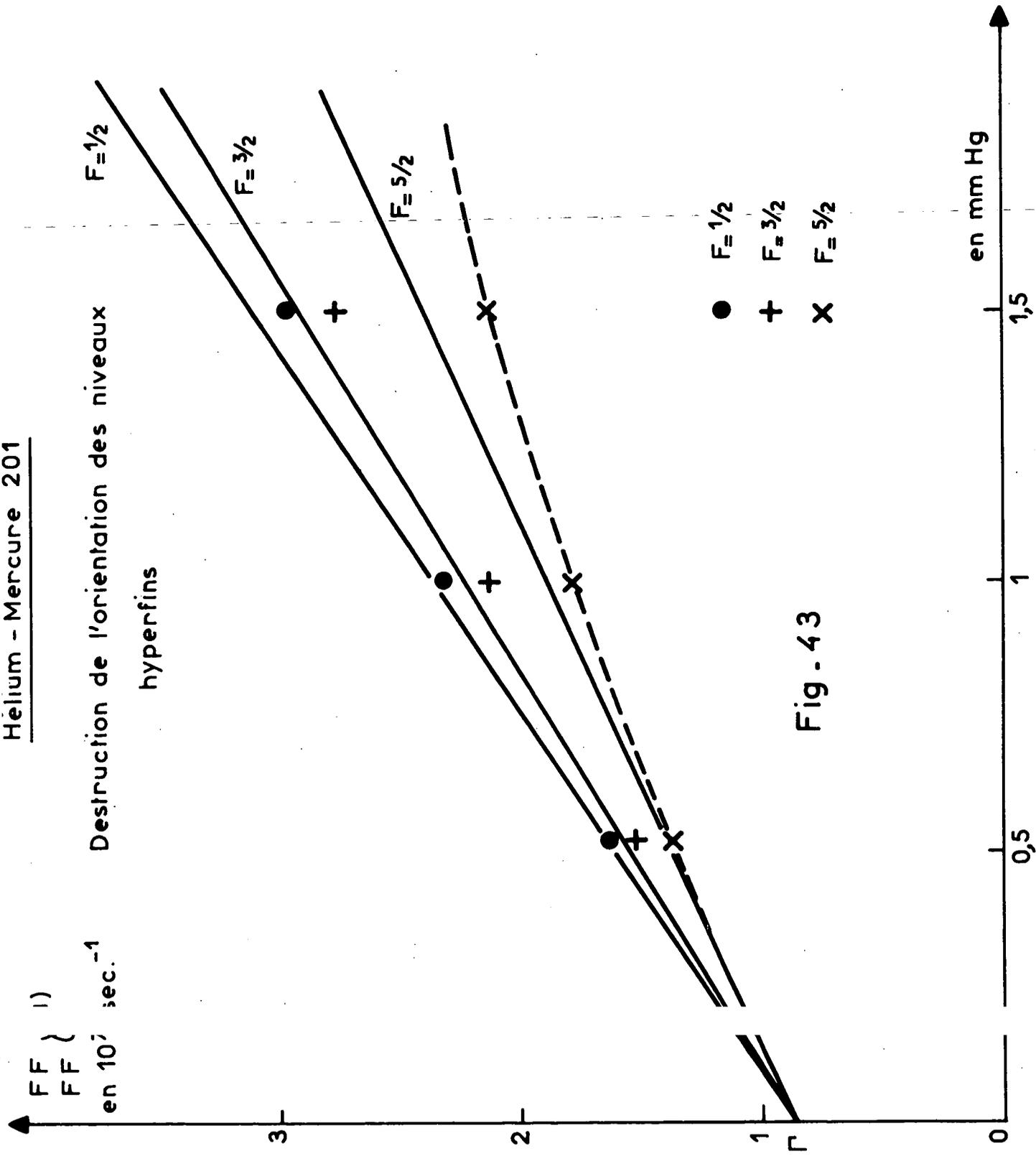


Fig - 43

Pour les niveaux directement excités, le sens de rotation moyenne est celui de la précession de Larmor, donné par le signe du facteur de Landé (VI.26). Pour un niveau excité par transfert, le résultat est plus complexe. Nous allons procéder comme pour l'isotope 199 et négliger les retours. Les signaux des niveaux excités par transfert sont donc donnés par des expressions identiques à (VI.22) et (VI.23); il suffit de changer les indices. Ainsi, pour les transferts $1/2 \leftrightarrow 3/2$, l'orientation transférée a un sens de rotation moyenne donnée par :

$$(VI.27) \quad \omega_{1/2} \left[1 + \frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma(1) / \Gamma \right] + \omega_{3/2} \left[1 + \frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma(1) / \Gamma \right] = \omega \left(-\frac{2}{5} - 0,61 p \right)$$

où p est la pression d'hélium en mm de Hg. Il est opposé à ω , le niveau 1/2 imposant son sens de précession.

De même, pour les transferts ($3/2 \leftrightarrow 5/2$), nous obtenons :

$$(VI.28) \quad \omega_{3/2} \left[1 + \frac{5/2}{5/2} \frac{5/2}{5/2} \gamma(1) / \Gamma \right] + \omega_{5/2} \left[1 + \frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma(1) / \Gamma \right] = \omega \left(\frac{2}{3} + 0,97 p \right)$$

le sens de rotation moyenne est du même signe que ω :

Pour les transferts ($1/2 \leftrightarrow 5/2$) :

$$(VI.29) \quad \omega_{1/2} \left[1 + \frac{5/2}{5/2} \frac{5/2}{5/2} \gamma(1) / \Gamma \right] + \omega_{5/2} \left[1 + \frac{1/2}{1/2} \frac{1/2}{1/2} \gamma(1) / \Gamma \right] = \omega \left(-\frac{4}{15} - 0,10 p \right)$$

Là encore, le niveau 1/2 impose son sens de précession et le signe relatif est négatif.

Les signes des orientations transférées à la lumière de fluorescence sont donnés par les expressions (V.57). Le tableau suivant permet de prévoir les signes des signaux observés (ce sont les signes produits de celui de précession moyenne par celui du transfert à la lumière de fluorescence)

Excitation	Observation	Signe de la précession moyenne	Signe relatif de l'orientation du faisceau de fluorescence	Signal observé
F = 1/2	1/2	-	-	+
	3/2	-	+	-
	5/2	-	+	-
(VI.30) F = 3/2	1/2	-	-	+
	3/2	+	+	+
	5/2	+	+	+
F = 5/2	1/2	-	-	+
	3/2	+	+	+
	5/2	+	+	+

Nous prévoyons qu'avec les excitations des niveaux $F = 3/2$ et $F = 5/2$, les trois signaux d'effet Hanle varieront dans le même sens; il en sera différemment dans le cas de l'excitation du niveau $F = 1/2$ où le signal du niveau $1/2$ variera en sens opposé des deux autres. Sur les figures 40, 41 et 42, nous constatons qu'il en est bien ainsi expérimentalement.

En résumé, l'étude expérimentale des transferts d'orientation entre les niveaux hyperfins de l'isotope 201 montre un accord qualitatif et quantitatif très satisfaisant avec les prévisions théoriques, étant données les difficultés expérimentales. Il est certain que des filtres contenant des isotopes de plus haute pureté ($> 99,99\%$) permettraient de réaliser des expériences plus précises.

3) Evolution des alignements des niveaux hyperfins

a) Isotope 199

Seul le niveau $F = 3/2$ peut posséder de l'alignement. L'équation d'évolution est simple et du type (V.52) :

$$\frac{d}{dt} \left(\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \rho \end{matrix} \right)_q = -(\Gamma + \begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma \end{matrix} (2) + iq\omega_{3/2}) \begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \rho \end{matrix} \begin{matrix} (2) \\ q \end{matrix} + \frac{1}{T_p} \begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & b \end{matrix} \begin{matrix} (2) \\ q \end{matrix}$$

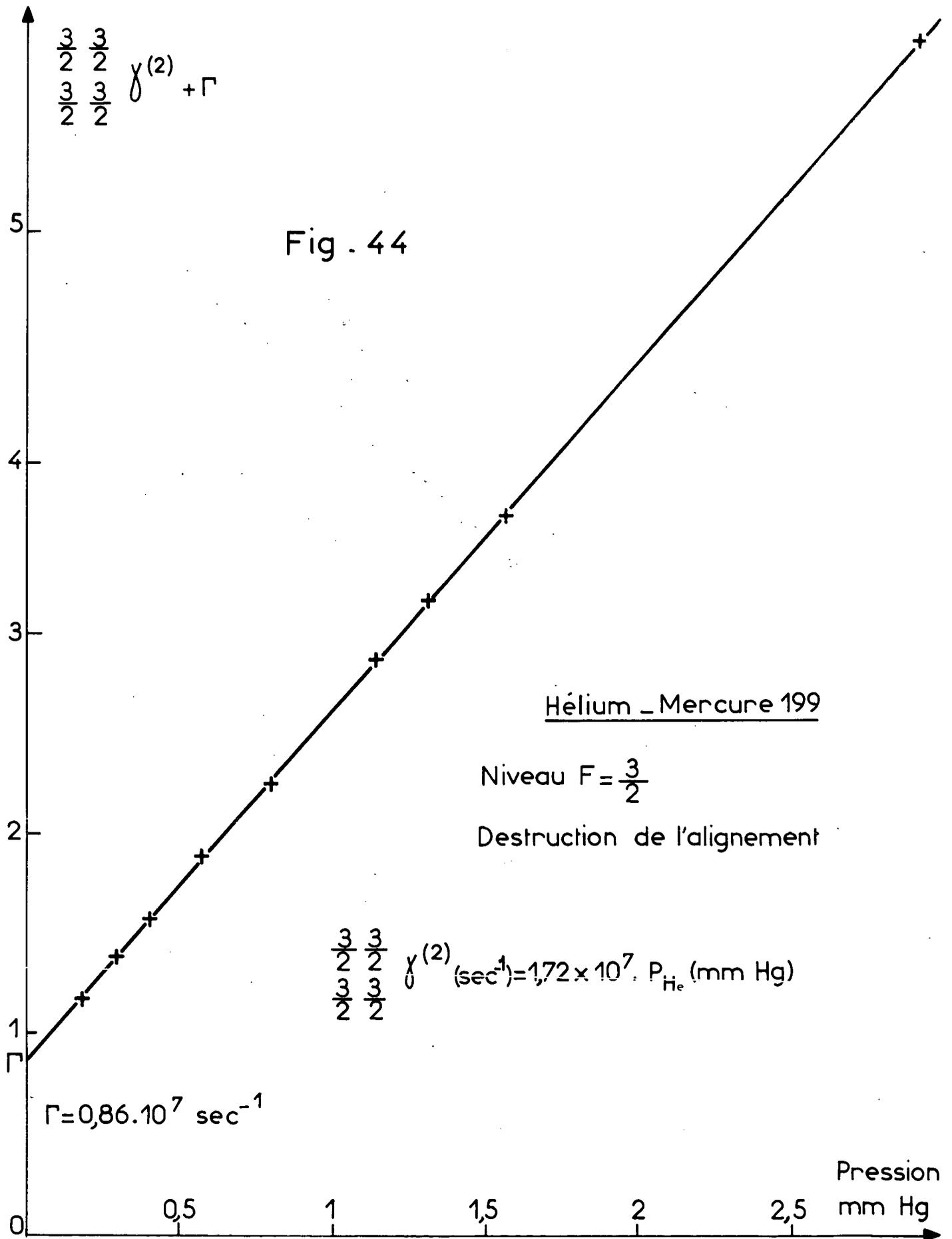
En utilisant la méthode employée pour les isotopes pairs (cf. VI-C-1), nous excitons et détectons les composantes $q = \pm 1$. Nous obtenons une courbe de dispersion pure dont la largeur donne $\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma \end{matrix} (2)$. La largeur de ces courbes croît donc linéairement avec la pression.

L'étude expérimentale a été effectuée sur les cinq gaz rares. L'excitation se fait à l'aide d'une lampe à ^{199}Hg , le filtre ^{204}Hg n'est pas nécessaire, le niveau $F = 1/2$ ne donnant aucune polarisation linéaire.

La figure 44 reproduit les résultats obtenus pour l'hélium et la figure 45 ceux obtenus pour les autres gaz rares. La linéarité a été très soigneusement vérifiée pour l'hélium; elle est compatible avec les incertitudes expérimentales (sur la pression) pour les autres gaz rares. Le tableau (VI.31) rassemble les valeurs obtenues pour $\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma \end{matrix} (2)$ en $10^7 \cdot \text{sec}^{-1}/\text{torr}$.

	He	Ne	A	Kr	Xe
(VI.31) $\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma \end{matrix} (2)$ en $10^7 \cdot \text{sec}^{-1}/\text{torr}$:	1,72	1,02	1,32	1,34	1,54

L'expression (IV.44) nous permet de calculer, à partir des résultats expérimentaux obtenus sur les isotopes pairs, le rapport $\begin{matrix} 3/2 & 3/2 \\ & \gamma \end{matrix} (2)/\gamma (1)$. Le tableau (VI.32) rassemble ces prévisions théoriques et les valeurs expérimentales des rapports qui sont en concordance satisfaisante.



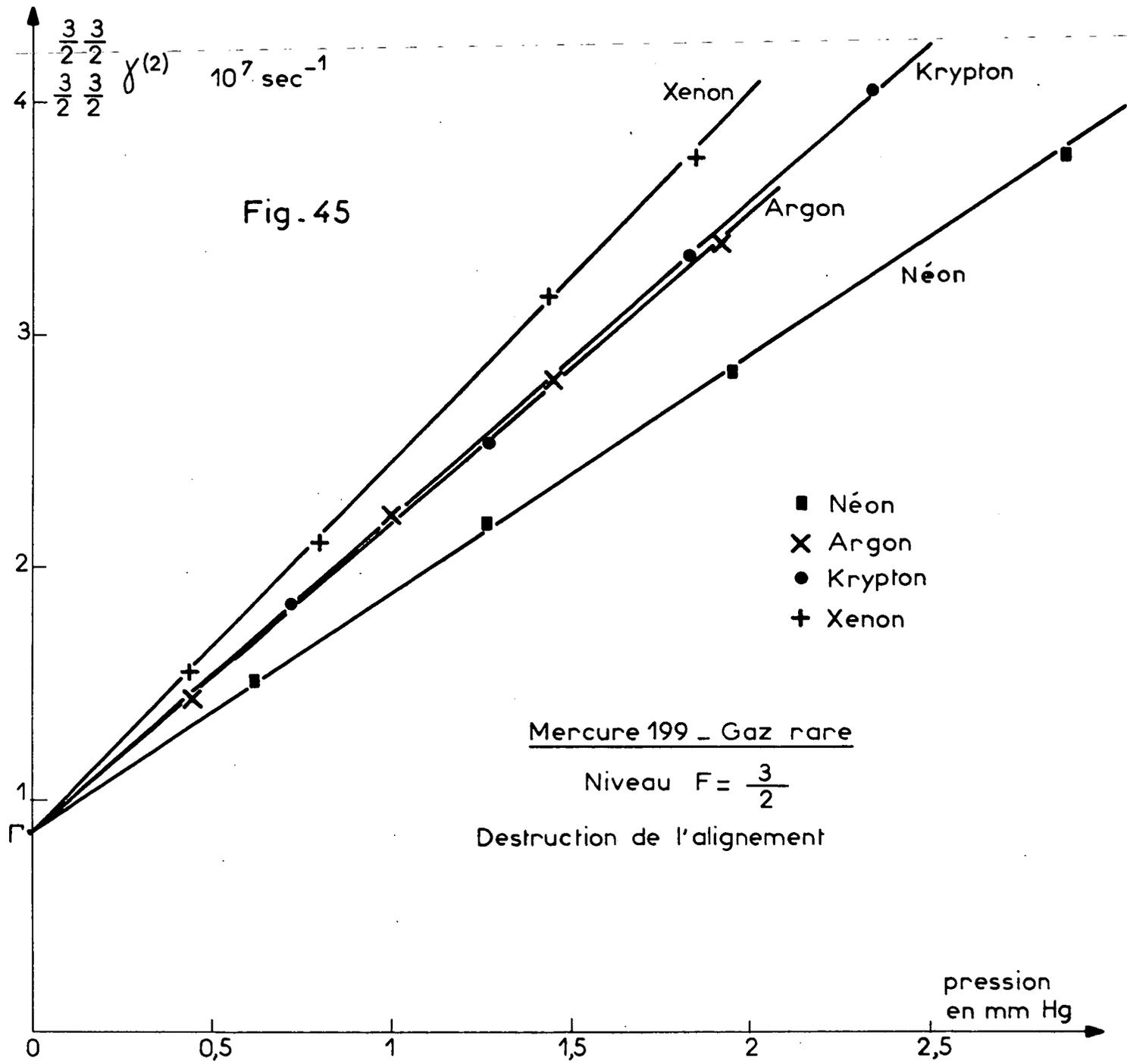
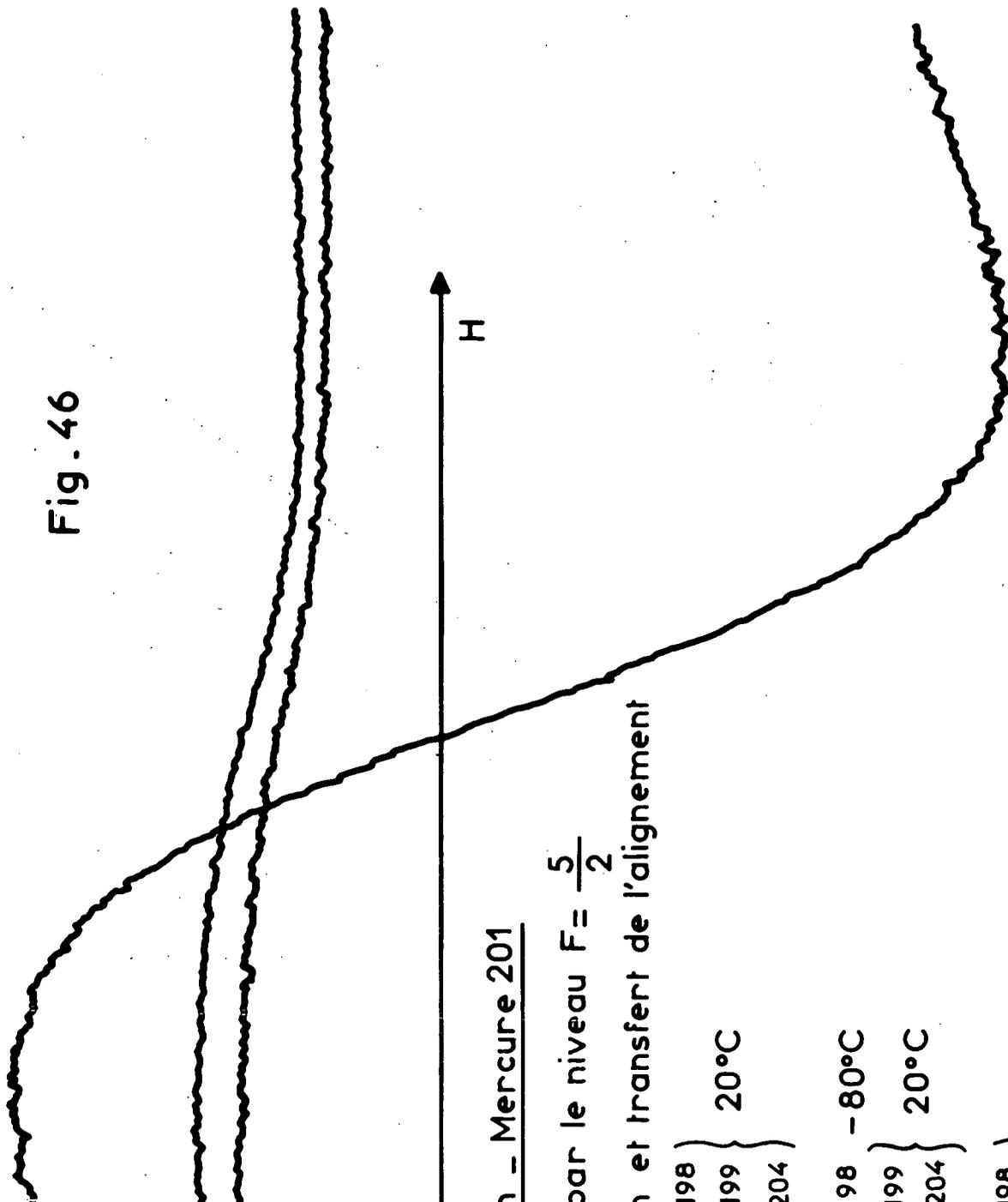


Fig. 46



① Hé γ - Mercure 201

excitatic par le niveau $F = \frac{5}{2}$

Destructif et transfert de l'alignement

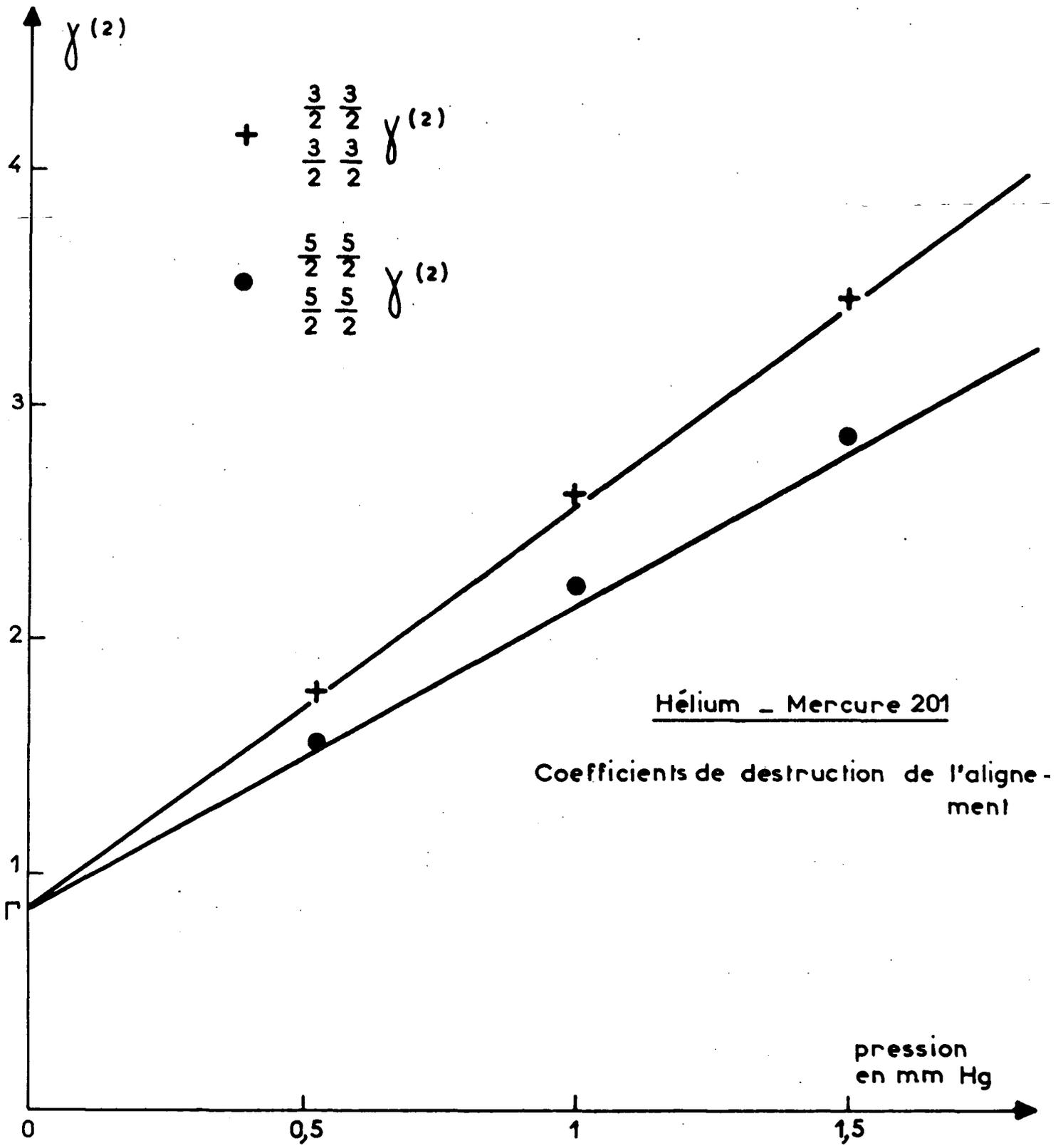
198 } 20°C
199 }
204 }

198 } -80°C
199 }
204 }

198 } -80°C
199 }
204 }

pression d'hélium : 1,0 mmHg

Fig. 47



		He	Ne	A	Kr	Xe	
(VI.32)	$\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(2)} / \gamma^{(1)}$	Exp.	0,95	0,94	0,92	0,96	0,95
		Calc.	0,955	0,945	0,94	0,96	0,97

β) Isotope 201

Nous avons vu au chapitre IV-D que les alignements des niveaux $F = 3/2$ et $F = 5/2$ étaient couplés mais que le coefficient de couplage devait être très faible et négatif (donc l'alignement transféré de même signe que l'alignement du niveau excité).

Expérimentalement, nous avons utilisé des cellules à mercure 201 emplies d'hélium. La figure 46 est la reproduction d'un enregistrement d'effet Hanle obtenu en excitant le niveau $F = 5/2$ par une lampe à ^{204}Hg . Le niveau $F = 1/2$ ne donne pas de signal variable en fonction du champ, aussi n'avons-nous enregistré que trois courbes lors de l'analyse par filtres décrite en (VI-B-5). Le signal obtenu par différence des courbes 3 et 2 est, comme nous l'avons indiqué, sensible à la lumière de fluorescence issue du niveau $F = 5/2$, donc la mesure de sa largeur nous permet d'atteindre $\frac{5/2}{5/2} \frac{5/2}{5/2} \gamma^{(2)}$: coefficient de relaxation de l'alignement de ce niveau.

Le signal obtenu par différence des courbes 2 et 1 est essentiellement dû à la fluorescence du niveau $F = 3/2$ donc représente l'alignement dans ce niveau. Nous observons (fig. 46) un signal faible et évoluant en sens opposé de celui de l'effet Hanle du niveau $F = 5/2$. (En effet, sur la partie gauche de la figure 46, le signal obtenu par différence de la courbe 2 et de la courbe 1 a un extrêmmum négatif; il en est de même pour la partie de droite, mais la valeur de cet extrêmmum est plus faible en valeur absolue.) Mais les expressions (V.58) nous montrent que la lumière de fluorescence issue du niveau $F = 3/2$ transporte de l'alignement de signe opposé à celui de ce niveau (de même signe, au contraire, pour le niveau $F = 5/2$).

Donc le signal obtenu par différence des courbes 2 et 1 représente un alignement, transféré au niveau $F = 3/2$, faible et de même signe, conformément aux prévisions théoriques.

En excitant le niveau $F = 3/2$ avec une lampe à ^{198}Hg et en mesurant la largeur des courbes d'effet Hanle obtenues sur ce niveau, on obtient le coefficient $\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(2)}$.

Les points expérimentaux correspondant aux valeurs de ces coefficients en fonction de la pression d'hélium ont été portés sur la figure 47.

Les expressions (IV.45) nous permettent de calculer pour l'hélium ces coefficients. Avec $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)} = 1,15$, nous obtenons :

$$\frac{3/2}{3/2} \frac{3/2}{3/2} \gamma^{(2)} / \gamma^{(1)} = 0,92 \quad ; \quad \frac{5/2}{5/2} \frac{5/2}{5/2} \gamma^{(2)} / \gamma^{(1)} = 0,70$$

Ce sont les droites correspondant à ces pentes calculées qui ont été tracées sur la figure 47, montrant ainsi un accord satisfaisant avec les points expérimentaux.

En opérant de la même manière que lors de l'étude du transfert d'orientation sur l'isotope 199, nous pouvons obtenir le coefficient de transfert d'alignement. Le calcul est semblable, le signal (différence des courbes 2 et 1 sur la figure 47) est proportionnel à ce coefficient de transfert. D'autre part, l'équation (IV.45) nous permet de le calculer par rapport à $\gamma^{(1)}$ en utilisant la valeur expérimentale $\zeta = \gamma^{(2)}/\gamma^{(1)} = 1/1,15$. Nous obtenons :

Rapport	Expérimental	Théorique
$\frac{3/2}{5/2} \frac{3/2 \gamma^{(2)}}{5/2 \gamma^{(1)}}$	+ 0,031 ± 0,003	+ 0,029

ce qui confirme complètement les prévisions théoriques

4) Elargissement par collisions du croisement de niveaux de ¹⁹⁹Hg

La méthode de croisement de niveaux en champ nul, utilisée dans les expériences décrites dans les paragraphes précédents, nous a permis de tester la validité des prévisions théoriques en champ faible. Il était intéressant d'effectuer des vérifications semblables en champ beaucoup plus fort où la symétrie sphérique du problème de relaxation est moins apparente.

Nous avons étudié expérimentalement la relaxation, par collisions contre des atomes d'hélium et de néon, de la "cohérence" introduite dans l'état excité au voisinage du point de croisement du mercure 199. Lorsque l'on fait varier le champ magnétique au voisinage du point de croisement, la polarisation de la lumière de fluorescence émise, reflétant l'état interne de l'atome, subit de rapides modifications. La largeur des signaux obtenus est déterminée par le temps de relaxation de la "cohérence" (ou élément non-diagonal de matrice densité) ainsi que par la différence des pentes de ces deux niveaux au voisinage du point de croisement ($\Delta E = \alpha \Delta H$). En l'absence de collisions, la largeur (en champ) est égale à $(2/\alpha)\Gamma$, Γ inverse de la durée de vie. Les niveaux qui se croisent sont les niveaux (3/2, -3/2) et (1/2, +1/2) en notation (F, m_F).

Le montage expérimental utilisé est, avec quelques légères modifications, celui employé par J. MEUNIER pour l'étude de l'effet sur ce croisement de la diffusion multiple cohérente (¹¹⁸) et des collisions Holtsmark (¹¹⁹) (fig. 48). La lampe excitatrice contient du mercure 202; elle est placée dans un champ H_1 de 1.000 gauss; une de ses composantes (σ^+) coïncide avec la fréquence émise au point de croisement étudié. La largeur de la raie excitatrice est assez faible (2.000 MHz) pour n'exciter que les deux

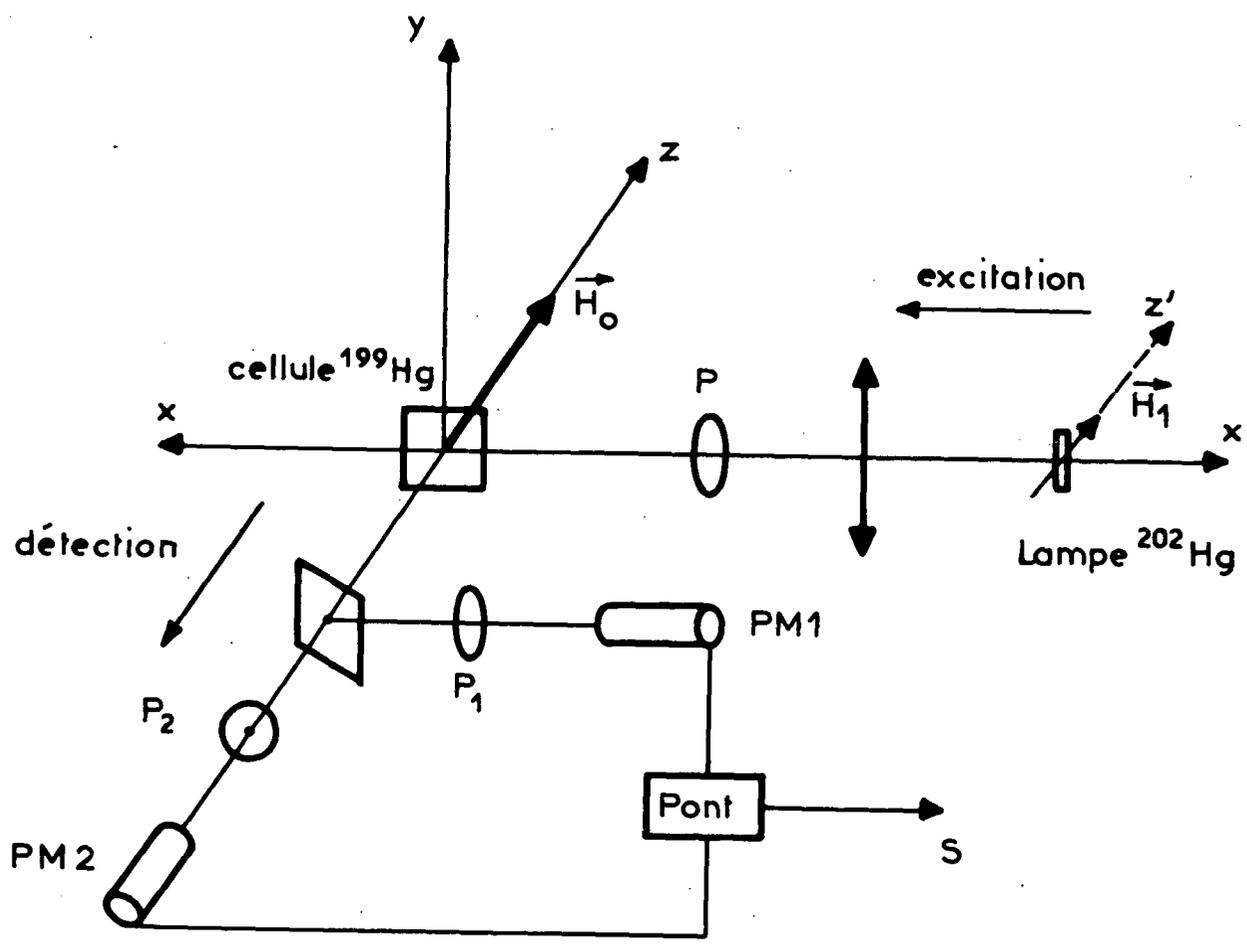
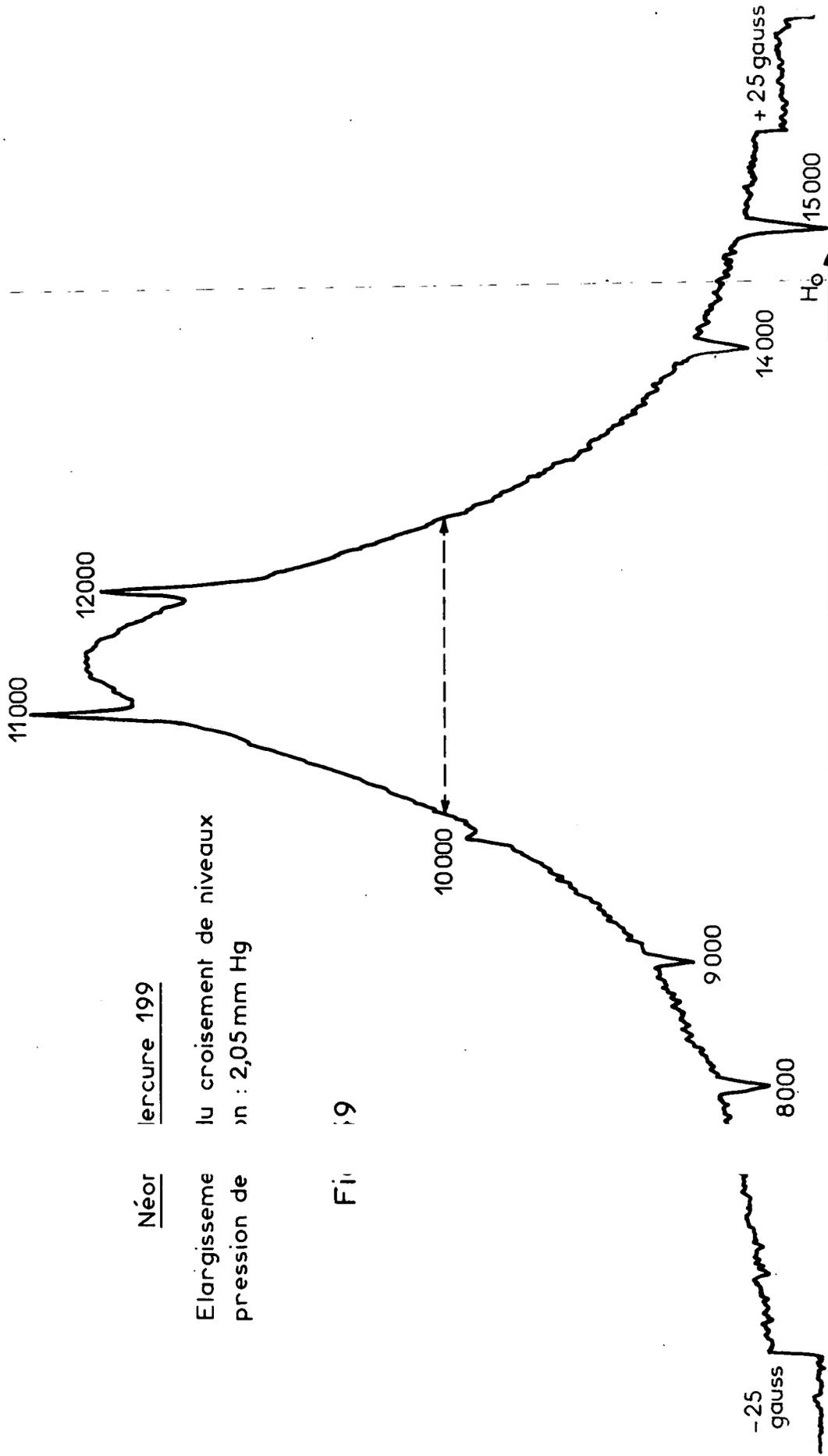


Fig .48

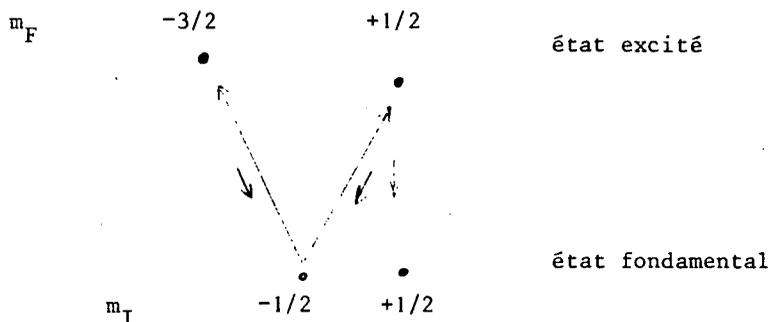
Néor mercure 199

Elargissement
du croisement de niveaux
à pression de 2,05 mm Hg

Fig. 19



niveaux qui se croisent. La cellule contenant l'isotope 199 est placée dans un champ magnétique H_0 , parallèle à H_1 , d'environ 7.090 gauss (le croisement est obtenu dans un champ voisin de 7.093 gauss). Elle est éclairée perpendiculaire à H_0 : l'excitation est donc une excitation "cohérente" σ qui permet, comme le montre le schéma suivant, d'exciter les deux niveaux $(-3/2)$ et $(+1/2)$ de manière cohérente :



La lumière de fluorescence est détectée dans la direction du champ H_0 . La "cohérence"

$\Delta m_F = \pm 2$ de l'état excité se traduira par de la "cohérence" $\Delta m = \pm 2$ dans la lumière de fluorescence, donc par des composantes $\phi_{f\pm 2}^2$. Ces composantes d'alignement peuvent effectivement être détectées dans l'axe du champ (cf. V.14) à l'aide d'un détecteur différentiel du type utilisé plus haut et décrit en (VI-B-5). Si les polarisations linéaires détectées sont l'une parallèle, l'autre perpendiculaire, à celle de l'excitation (\vec{Oy} sur la figure 48), on observe une courbe du type "absorption". Si elles sont à 45° de ces directions, on observe une courbe de "dispersion" (cf. éq. V.14). Dans les deux cas, on obtient la largeur $\delta H = \frac{2}{\alpha} \cdot \Gamma_c$ avec $\Gamma_c = \Gamma + \gamma_c$,

Γ inverse de la durée de vie

γ_c inverse du temps de relaxation par collisions de la "cohérence".

La figure 49 est la reproduction d'une courbe en absorption obtenue en présence de néon.

Le balayage en champ est obtenu par le balayage automatique de l'alimentation VARIAN utilisée. Pour obtenir la largeur de la courbe, il faut déterminer la mi-hauteur, donc la position correcte de l'asymptote. Pour cela, au début et en fin d'enregistrement, nous effectuons un décalage important en champ respectivement de -25 gauss et de +25 gauss, ce qui permet en plus de tenir compte de la pente de cette asymptote.

On sait qu'en outre, dans les conditions précédentes, l'état fondamental du ^{199}Hg est orienté par pompage optique (118). On peut effectuer la résonance magnétique nucléaire dans l'état fondamental, ce qui se traduit par une modification de l'intensité de fluorescence. La largeur de ces résonances est de l'ordre de 0,01 gauss. En utilisant un synthétiseur de fréquences, nous obtenons ainsi, se superposant

à la courbe de croisement des niveaux, des pics de résonance nucléaire espacés régulièrement de 1.000 Hz, soit de 1,317 gauss. Ceci permet d'avoir un étalonnage précis du balayage en champ. (C'est ainsi que nous avons constaté que le balayage en champ de l'alimentation n'était pas linéaire avec le temps. Pour un balayage allant de -50% à +50% de l'excursion totale, la vitesse était plus rapide (environ 10%) au voisinage de la position médiane.)

De plus, par interpolation, nous obtenons une position précise du point de croisement, le centre de la raie étant pointé au centième de sa largeur près.

En présence des gaz étrangers étudiés, nous pouvons affirmer que, à la précision de nos mesures, le croisement de niveaux n'est pas déplacé.

Nous avons effectué des mesures de largeur sur des cellules emplies de néon à des pressions différentes. Les largeurs mesurées en absorption ou dispersion sont concordantes et varient linéairement avec la pression (¹¹⁷). Les points expérimentaux (largeur en fonction de la pression) ont été portés sur la figure 50 (la largeur naturelle est de 0,98 gauss environ). La figure 51 est la reproduction d'une courbe du type "dispersion" obtenue avec du mercure 199 pur (sans gaz) et la figure 52 la reproduction d'une courbe du même type avec une cellule contenant de l'hélium.

Remarque. Les nombres marqués sur les figures 49, 51 et 52 à côté des pics de résonance nucléaire sont les fréquences en hertz du synthétiseur. La fréquence de résonance est obtenue par mélange de cette fréquence avec celle produite par un oscillateur à quartz de haute stabilité et qui est de 5,382 MHz environ.

Comme pour les observables précédentes, le coefficient de relaxation γ_c peut être obtenu par calcul (éq. IV.52) à partir de $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$.

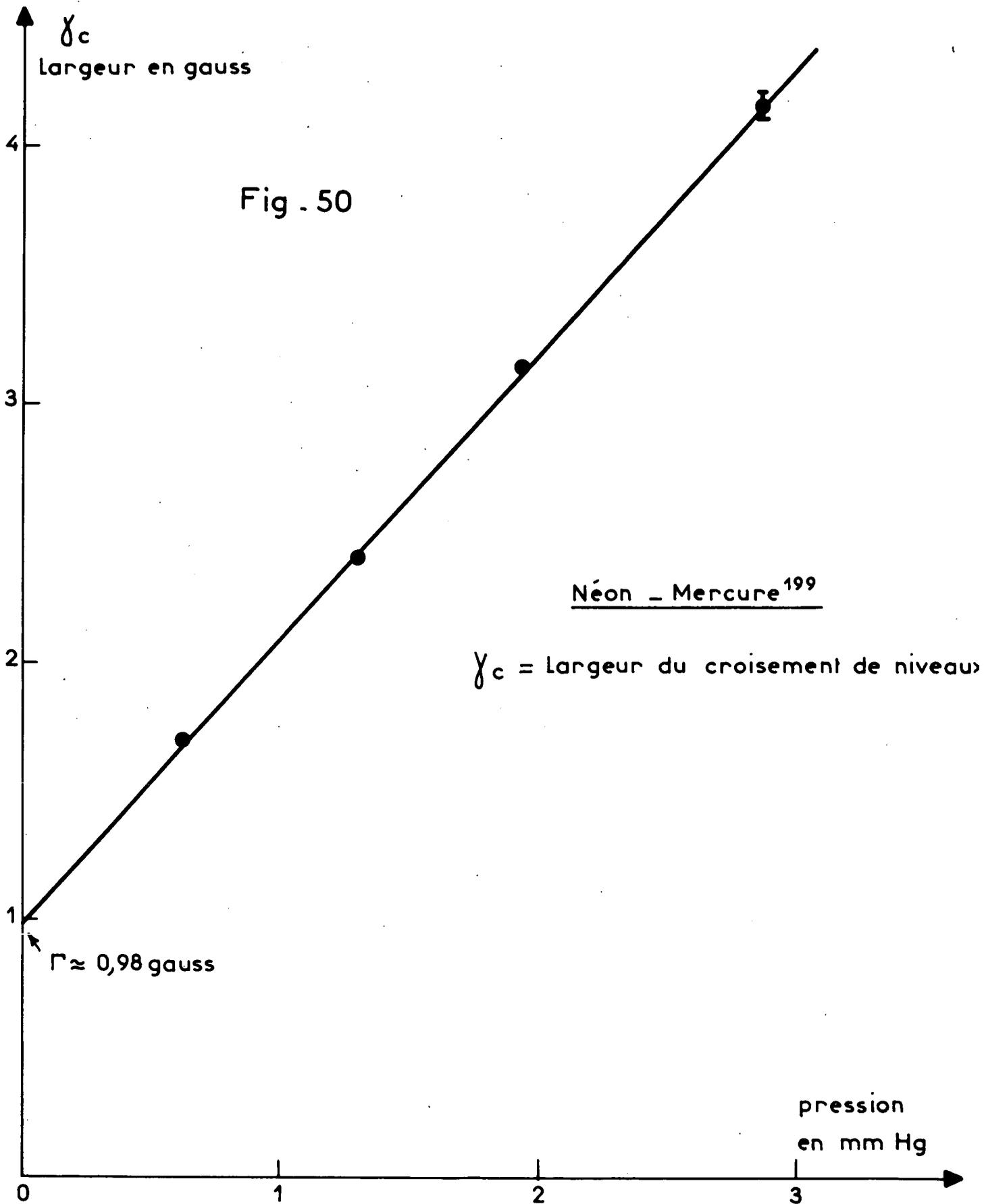
Le tableau (VI.33) rassemble les rapports expérimentaux et calculés de $\gamma_c/\gamma^{(1)}$:

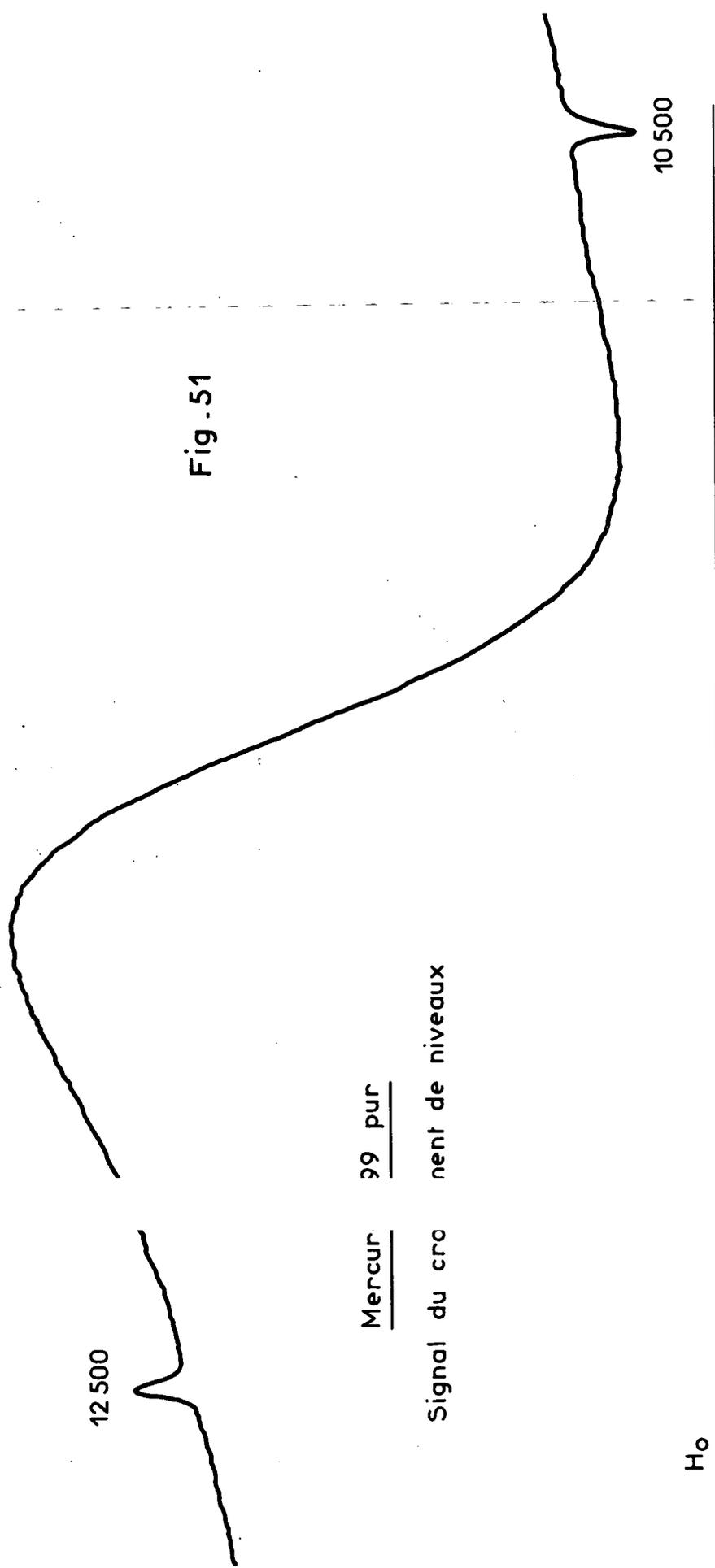
		He	Ne
(VI.33)	$\gamma_c/\gamma^{(1)}$		
	Exp.	0,91 ± 0,01	0,90 ± 0,01
	Calc.	0,91	0,89

- Conclusion

En ce qui concerne cet important paragraphe d'étude expérimentale de la relaxation par collisions des isotopes impairs du mercure dans le niveau 6^3P_1 , nous pouvons résumer les résultats suivants :

- pour l'isotope 199 : les évolutions de tous les types d'observables en champ faible ont été étudiées (sauf l'orientation multipolaire d'ordre 3 du niveau $F = 3/2$). Toutes les constantes de destruction et de transfert ont été mesurées pour les cinq gaz rares. En champ fort, la relaxation de la cohérence au voisinage du point de croisement de niveaux a été étudiée pour deux gaz (hélium, néon).





12 500

Fig - 51

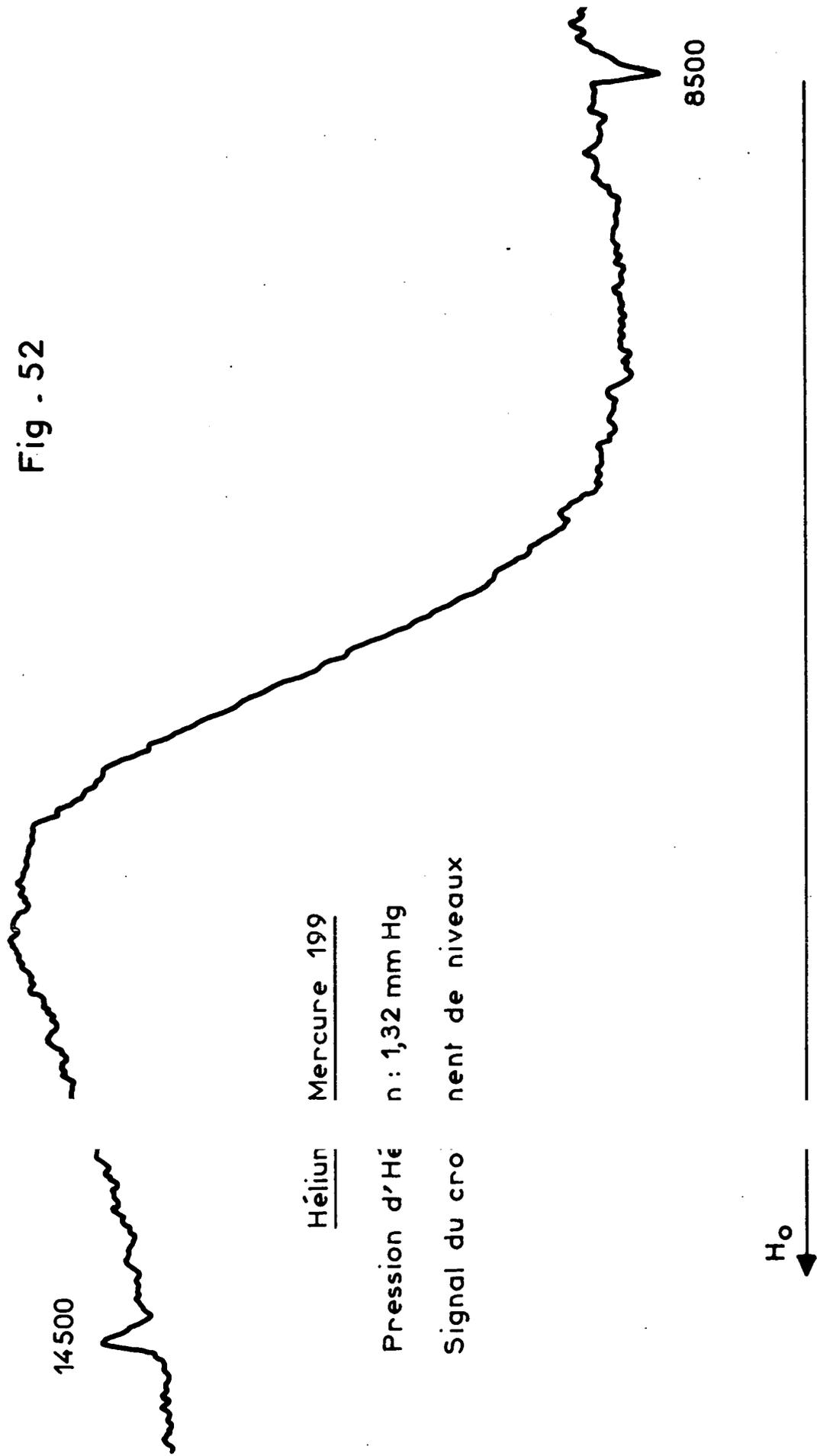
10 500

Mercur 99 pur

Signal du cro nent de niveaux

H₀ ↓

Fig - 52



- pour l'isotope 201 : tous les coefficients de destruction d'orientation multipolaire d'ordre ≤ 2 ont été mesurés, ainsi que les transferts de population. Les transferts d'orientation et d'alignement prévus ont tous été observés ou mesurés.

Toutes les mesures effectuées, ainsi que toutes les observations qualitatives (cf. ^{201}Hg) sont en plein accord avec les prévisions théoriques effectuées à partir des résultats expérimentaux des isotopes pairs, justifiant ainsi les deux hypothèses fondamentales, symétrie sphérique de la relaxation, invariance de la matrice densité nucléaire durant les collisions.

E - REVUE BREVE D'AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Niveau 6^3P_1 du mercure

- Isotopes pairs - Nous avons en (VI-C-2) comparé les sections efficaces de relaxation σ_1 et σ_2 que nous avons mesurées avec celles obtenues par J.P. BARRAT et coll. (116). Par résonance magnétique, C.A. PIKETTY avait mesuré σ_2 et nous donnons ci-après ses résultats (11)(13) en 10^{-16} cm^2 :

	He	Ne	A	Kr	Xe
σ_2	38 ± 4	41 ± 4	90 ± 9	180 ± 18	190 ± 20

Ces résultats sont, dans l'ensemble, compatibles avec ceux de J.P. BARRAT et les nôtres.

Notons cependant que la valeur obtenue par C.A. PIKETTY pour le krypton est nettement plus forte que les deux déterminations précitées, ce qui laisse penser que le désaccord est d'origine expérimentale.

Les résultats des expériences de dépolarisation magnétique (sur l'alignement) effectués par CUNNINGHAM et OLSEN (14) sont plus difficilement comparables, car ils opéraient sur du mercure naturel. Il y a donc un mélange des signaux d'effet Hanle des isotopes pairs et impairs (niveaux $F = 3/2$ de ^{199}Hg et niveaux $F = 5/2$ et $F = 3/2$ de ^{201}Hg). Leurs résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	He	Ne	A	Kr	Xe
$\sigma_2 (10^{-16} \text{ cm}^2)$	35	42	63	107	140

Nous constatons que pour les trois gaz les plus lourds, leurs déterminations diffèrent très sensiblement de celles obtenues par nous-même et par BARRAT. Le peu de détails expérimentaux donnés par les auteurs (la tension de vapeur de mercure n'est pas indiquée) ne permet pas d'approfondir les raisons de ce désaccord.

- Isotopes impairs - L'élargissement par l'hélium des raies de résonance magnétique en alignement sur le niveau $F = 3/2$ de l'isotope 199 a été observé et mesuré, comme nous l'avons indiqué, par F. GROSSETETE (¹³). La section efficace correspondante donnée est $44,6 (\pm 5,3) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ($= 14,2 \times \pi$). Elle est supérieure de 17% à celle trouvée pour les isotopes pairs (σ_2), au lieu de 10% comme nous pouvons le prévoir en utilisant l'expression (IV.44) avec le rapport expérimental $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$. Il faut noter que la plage d'incertitude est assez importante.

Les transferts par collision de populations entre les niveaux hyperfins de l'isotope 201 ont été observés, en excitant le niveau $F = 3/2$ à l'aide d'une lampe à ¹⁹⁸Hg et en analysant la lumière de fluorescence à l'aide d'un interféromètre Fabry-Perot, par M.L. DUBOIN et R. LENNUIER (¹²⁰). Mais les mesures photométriques des clichés ne permettent pas d'obtenir des résultats quantitatifs précis.

En utilisant pour l'excitation soit une lampe à ²⁰⁴Hg ou une lampe à ¹⁹⁸Hg, et, pour l'analyse de la lumière de fluorescence, une méthode d'absorption avec balayage magnétique, F. LACROIX-DESMAZES (¹²¹) observa et mesura les transferts entre les niveaux hyperfins de ¹⁹⁹Hg et ²⁰¹Hg. En effectuant les hypothèses suivantes : section efficace de transfert unique pour les deux isotopes et transferts entre niveaux hyperfins proportionnels à leurs poids statistiques, il déduisit de ses mesures une valeur de section efficace qui fut trouvée voisine des valeurs obtenues pour σ_2 ; mais la précision des mesures donnée (en moyenne 20%) ne permet pas d'en déduire des conclusions fines.

2) Autres niveaux du mercure

- Niveau 6^3P_2 - Des mesures de relaxation de l'alignement de ce niveau ont été effectuées d'une part par TITTEL (¹²²), d'autre part par CASALTA et M. BARRAT (¹²³). Ces derniers auteurs obtinrent leurs résultats par mesure des largeurs de raies de résonance magnétique sur l'alignement. Ce niveau ayant les mêmes fonctions d'onde radiales que le niveau 6^3P_1 , il est intéressant de comparer les constantes de relaxation dans ces deux niveaux. En utilisant les expressions (II.93) (approximation d'ANDERSON) et (III.33) pour le calcul des sections efficaces, on prévoit théoriquement un rapport $\frac{\sigma_2(6^3P_2)}{\sigma_2(6^3P_1)}$ égal à 1,14. Les rapports expérimentaux donnés par CASALTA et BARRAT sont compris entre $1,35 \pm 0,45$ (pour l'hélium) et $1,55 \pm 0,30$ (pour l'argon).

Les incertitudes sont trop importantes pour pouvoir en tirer des conclusions sûres. Aussi des mesures plus précises de σ_2 sur le niveau 6^3P_2 seraient souhaitables mais aussi des mesures de σ_1 (orientation) ainsi que leurs dépendances avec la température.

- Niveau 6^1P_1 - Des mesures de sections efficaces de relaxation ont été effectuées sur ce niveau (isotope pair) par effet Hanle par P. JEAN, M. MARTIN et D. LECLER (¹²⁴), mais uniquement sur l'alignement. Les sections efficaces obtenues sont nettement plus grandes que celles correspondant au niveau

6^3P_1 . Une des raisons est que la polarisabilité de ce niveau est plus importante; mais il faut y ajouter le fait que l'anisotropie est relativement plus forte (le double environ) comme le montre l'expression (III.33) pour $L = J = 1, S = 0$.

Il serait très intéressant d'avoir des mesures concernant l'orientation et surtout les dépendances des sections efficaces avec la température. Il est possible que pour le néon, l'anisotropie de la partie attractive soit suffisante pour dominer la relaxation. On peut noter que LECLER trouve pour l'hélium une très forte section efficace (supérieure à celle obtenue pour le néon), ce qui est un point encore inexpliqué.

- Niveaux $6s6d$ - Des mesures de relaxation par effet Hanle, et sur l'alignement seulement, des niveaux $6s6d$ ont été effectuées pour tous les gaz rares par Y. LECLUSE (¹²⁵). Elles sont trouvées nettement supérieures à celles du niveau 6^3P_1 . Là encore, des déterminations de relaxation de l'orientation et des mesures en fonction de la température sont fortement souhaitables.

3) Autres éléments

- Niveau 5^3P_1 du Cadmium - B. PANIEPCE et J.P. BARRAT ont mesuré par effet Hanle les constantes et sections efficaces de relaxation de l'orientation et de l'alignement sur ce niveau pour les isotopes pairs à 180°C . Leurs résultats sont reportés ci-dessous en $\text{Å}^2 (10^{-16} \text{ cm}^2)$:

Cd 5^3P_1	He	Ne	A	Kr	Xe
σ_1	50	60	110	148	220
σ_2	44	53	94	132	192
σ_1/σ_2	$1,15 \pm 0,10$	$1,12 \pm 0,10$	$1,16 \pm 0,10$	$1,12 \pm 0,10$	$1,14 \pm 0,10$

Ces sections efficaces sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le niveau 6^3P_1 du mercure, leurs rapports (pour le même gaz) sont voisins. Dans ce cas aussi une étude en fonction de la température serait très intéressante pour permettre d'effectuer des comparaisons valables.

- Niveaux 5^2P_J du rubidium - La relaxation dans les deux niveaux de structure fine du rubidium a été étudiée par GALLAGHER (¹²⁸). Le cas est intéressant car l'écart d'énergie entre les deux niveaux est de l'ordre de l'énergie thermique à la température ordinaire, et les transferts de population entre les deux niveaux sont faibles (KRAUSE (¹²⁹)). Le niveau $J = 3/2$ relaxe donc sensiblement comme un niveau isolé. Pour $J = 3/2$, nous prévoyons (éq. (II.25) et (II.96)) que la section efficace de désorientation doit être plus faible que celle de désalignement; c'est effectivement ce qui est observé (les gaz rares utilisés sont le néon et l'argon).

De plus, les sections efficaces de désorientation du niveau $J = 1/2$ sont comparativement très faibles ($\sim 6 \text{ \AA}^2$ avec le néon). Elles le sont encore plus pour le niveau $6^2P_{1/2}$ du césium. Ce résultat est compatible avec le fait que l'interaction quadrupolaire électrostatique n'agit pas directement à l'intérieur du niveau $P_{1/2}$ et que ce sont les termes de couplage avec le niveau $P_{3/2}$ qui sont responsables de la relaxation à un ordre supérieur de perturbation. Une étude en fonction de la température serait extrêmement intéressante pour déterminer si, dans ce cas (relaxation du niveau $P_{1/2}$), la relaxation ne serait pas dominée par la partie répulsive du potentiel et pour le niveau $P_{3/2}$ par la partie attractive.

F - EXEMPLES D'APPLICATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Courbes d'effet Hanle en orientation de ^{199}Hg en présence d'argon. Excitation : niveau $F = 1/2$

Nous avons donné (éq. VI.29) la solution exacte de l'évolution de $^{1/2}_{1/2}\rho_q^1$: orientation du niveau $F = 3/2$, et en reportant cette expression dans (VI.28), nous obtenons la solution exacte de l'évolution de $^{3/2}_{3/2}\rho_q^1$. Il s'agit, bien entendu, des solutions stationnaires sous excitation constante mais tenant compte des transferts et retours d'orientation à tous les ordres.

En prenant les parties imaginaires de (VI.29) et (VI.28), nous obtenons, pour $q = +1$, les formes théoriques exactes des courbes d'effet Hanle que nous avons observées. Nous avons effectué ce calcul dans le cas de l'argon (sur IBM 1620), en utilisant les résultats obtenus avec ce gaz sur les isotopes pairs, et pour plusieurs pressions. La figure 53 est la reproduction des courbes ainsi obtenues, la partie supérieure correspondant au niveau $F = 1/2$ et la partie inférieure au niveau $F = 3/2$.

En prenant au contraire les parties réelles, nous obtenons des courbes en forme d'absorption (fig. 54). Si pour le niveau $F = 1/2$ des déformations ne sont pas visibles, par contre les courbes obtenues pour l'orientation transférée au niveau $F = 3/2$ sont d'allures peu classiques; elles traversent leur asymptote en deux points et passent par des extrêmes faibles et extrêmement plats; elles sont très analogues à celles obtenues par M. DUCLOY (⁹⁷) pour des orientations transférées par émission spontanée.

2) Transfert par collisions d'orientation longitudinale de ^{199}Hg avec les gaz rares

Les équations (VI.18) et (VI.19) peuvent aussi être utilisées pour calculer le transfert par collisions d'orientation longitudinale du niveau $F = 1/2$ excité au niveau $F = 3/2$ à la température ordinaire. Il suffit de prendre $q = 0$. La courbe représentant $^{1/2}_{1/2}\rho_0^1$ en fonction de la pression n'est plus une hyperbole à cause des retours de transferts d'orientation. Celle qui représente $^{3/2}_{3/2}\rho_0^2$ (c'est-à-dire l'orientation transférées) passe par l'origine (transfert nul en pression nulle), croît, doit passer par un maximum pour une pression donnée de gaz, puis décroître, la pression de gaz étant alors assez forte pour qu'il y ait plusieurs collisions durant la durée de vie de l'état excité.

Argon - Mercure 199

Niveau excité $F = \frac{1}{2}$

Courbes d'effet Hanle (dispersion)

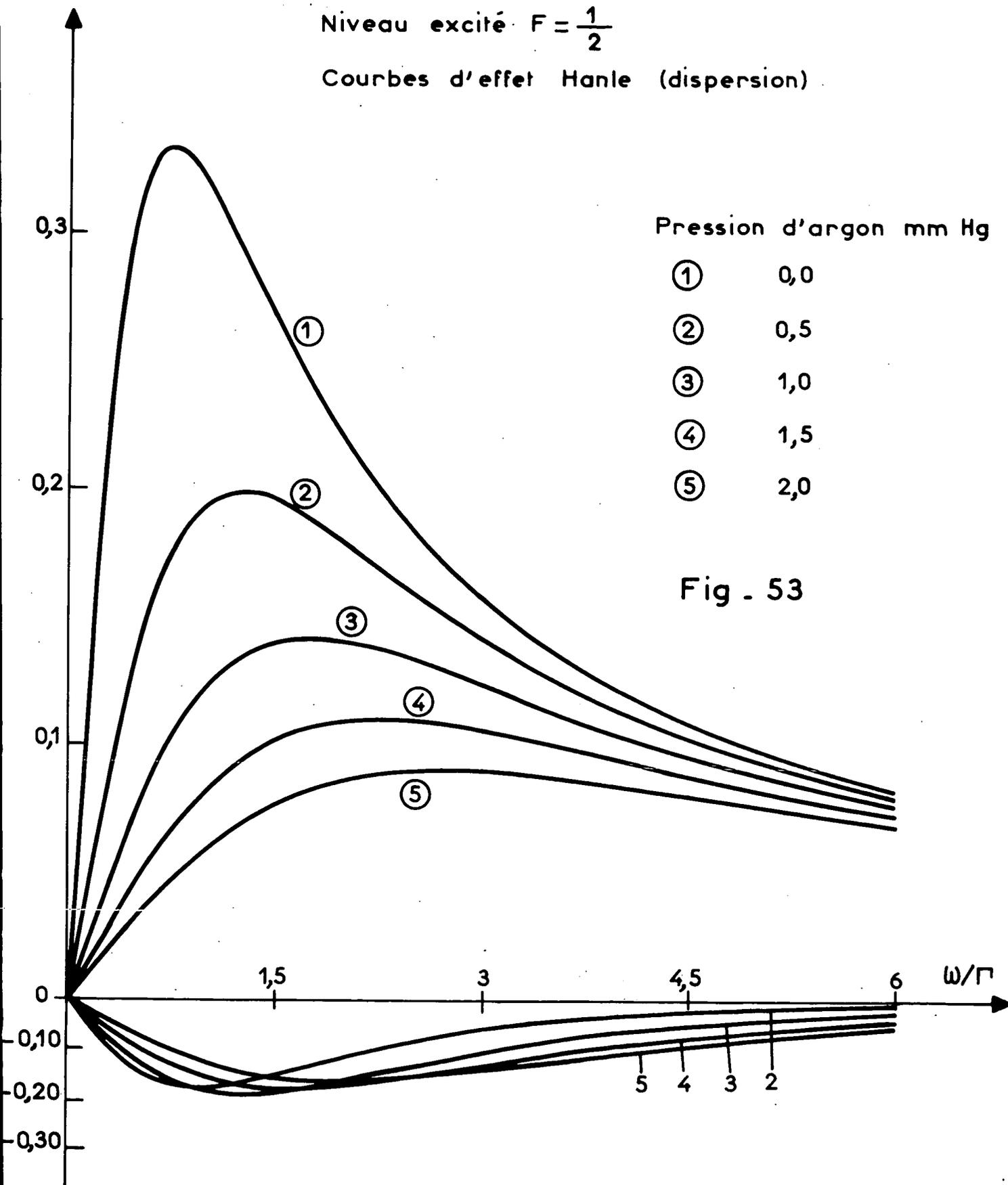


Fig - 53

Argon - Mercure 199

Niveau $F = \frac{1}{2}$ excité

Courbes d'effet Hanle (absorption)

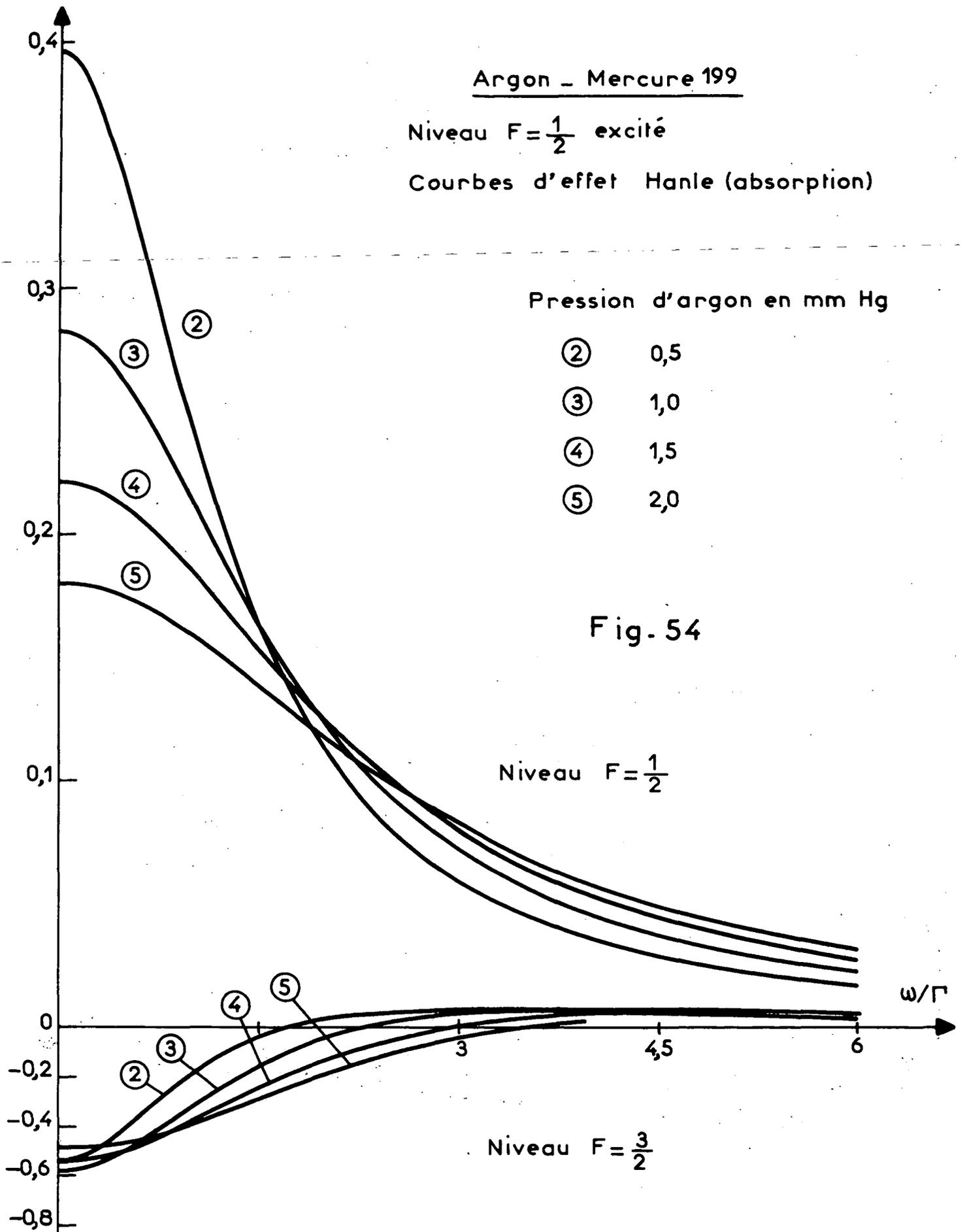
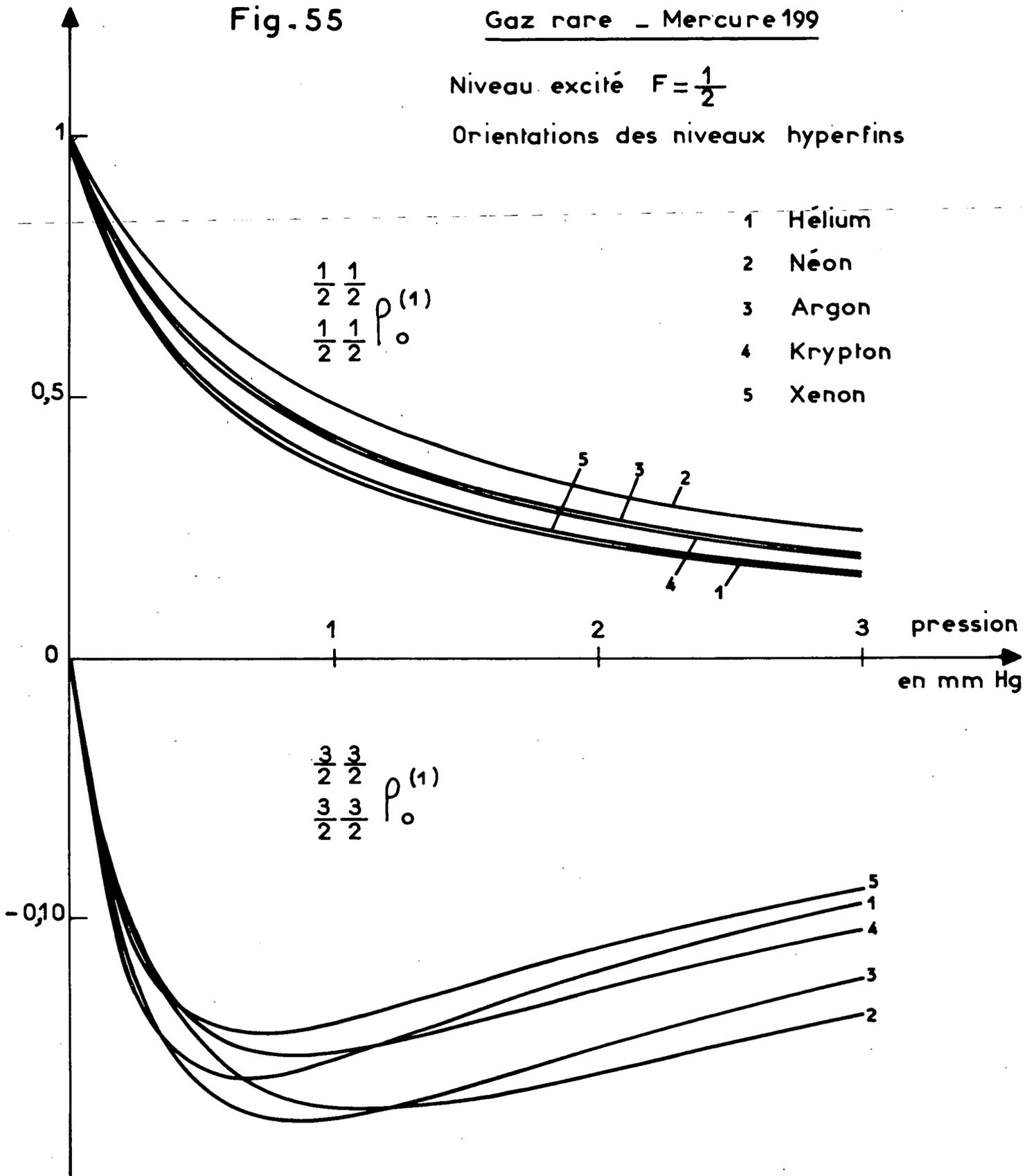


Fig. 55

Gaz rare - Mercure 199

Niveau excité $F = \frac{1}{2}$

Orientations des niveaux hyperfins



La figure 55 rassemble les courbes obtenues par calcul pour tous les gaz rares en utilisant comme données les résultats expérimentaux sur les isotopes pairs. Il faut noter que le fait que, pour $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rho_0^1$, les courbes de dépolarisation correspondant à l'hélium et au xénon soient très voisines n'implique en aucune façon une similitude dans les interactions relaxantes. Ce ne sont que des coïncidences. Il en est de même pour les courbes correspondant à l'argon et au krypton.

Nous constatons que le transfert croît rapidement en fonction de la pression (attention au changement d'échelle entre la partie positive et la partie négative des ordonnées de la figure 55), passe effectivement par un maximum.

En utilisant l'expression de $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rho_0^1$ (éq. VI.18) :

$$\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rho_0^1\right) = - \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}}{\left(\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}\right) \left(\Gamma + \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma^{(1)}\right) - \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma^{(1)}\right)^2} \cdot \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{2} b_0^1}{T_P}$$

et les expressions (IV.35), on peut calculer la pression p_m pour laquelle ce transfert est maximum.

En posant :

$$\gamma^{(1)}/\Gamma = 1 + \alpha_1 \cdot p$$

$$\gamma^{(2)}/\Gamma = 1 + \alpha_2 \cdot p$$

p , pression du gaz en torr

α_1 et α_2 pentes des droites représentant $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ en largeur naturelle.

nous obtenons :

$$p_m = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{1}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}}$$

Le tableau (VI.34) donne les valeurs de p_m en torr pour les divers gaz rares :

	He	Ne	A	Kr	Xe
(VI.34) p_m (torr)	0,64	1,13	0,86	0,84	0,70

3) Calcul du taux de pompage optique du mercure 199 en présence de gaz rares

La connaissance de l'évolution de l'état excité des isotopes impairs du mercure nous permet de prévoir exactement par le calcul l'efficacité du pompage optique nucléaire en présence de gaz rares.

Nous ferons l'hypothèse que leur influence est nulle sur l'état fondamental. En effet la relaxation dans ce niveau est produite par les collisions sur les parois (10) de la cellule avec des constantes de temps de l'ordre de la seconde pour l'isotope 199. La relaxation produite par les collisions contre les atomes du gaz étranger est absolument inobservable, et le temps de diffusion vers les parois pour des pres-

sions de l'ordre du torr est beaucoup plus faible (10^{-3} sec) que le temps de relaxation, donc n'y apporte aucune modification. Nous prendrons donc pour l'état fondamental des temps de relaxation constants, indépendants de la pression.

Nous allons utiliser l'équation (IV.51) pour le mercure 199 :

$$(VI.35) \quad \frac{d}{dt} \sigma_0^1 = -\frac{1}{T_1} \sigma_0^1 + \Gamma \sum_F (-)^{F+1/2} (2F+1) \begin{Bmatrix} F & F & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} FF \\ \rho_0^1 \end{pmatrix}_{ST}$$

$$+ \sum_F \frac{3}{T_P} (-)^{F+1/2} \sum_{kk'} (1-(-)^{k+k'}) \sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \langle kqk'q' | 10 \rangle \phi_q^k \sigma_q^{k'}$$

- Pompage par le niveau $F = 1/2$

On pompe suivant l'axe \vec{Oz} en lumière polarisée circulairement; les composantes de la matrice densité de ce faisceau sont (cf. (V.13) et (V.14)) :

$$(VI.36) \quad \begin{cases} \phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \phi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha \\ \phi_{\pm 1}^1 = 0 \end{cases} \alpha \quad \begin{cases} \phi_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \phi_{\pm 1}^2 = 0 \\ \phi_{\pm 2}^2 = 0 \end{cases}$$

Nous posons $\alpha = \lambda_+ \lambda_+^+ - \lambda_- \lambda_-^+$, taux d'orientation du faisceau ($\alpha = 1$ pour un faisceau σ_+ pur ou σ_- pur).

$\begin{pmatrix} FF \\ \rho_0^1 \end{pmatrix}_{ST}$ est obtenu à l'aide des équations (V.20) pour $q = 0$. L'excitation $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} b_0^1)$ est obtenue par (V.28)

$$(VI.37) \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} b_0^1 = \sum_{kqk'q'} 6 \cdot \sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1} \begin{Bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ k & k' & 1 \end{Bmatrix} \langle k q k' q' | 1 0 \rangle \phi_q^k \sigma_q^{k'}$$

On explicite l'expression (V.38) (les coefficients 6-j et 9-j nécessaires sont donnés en appendice J).

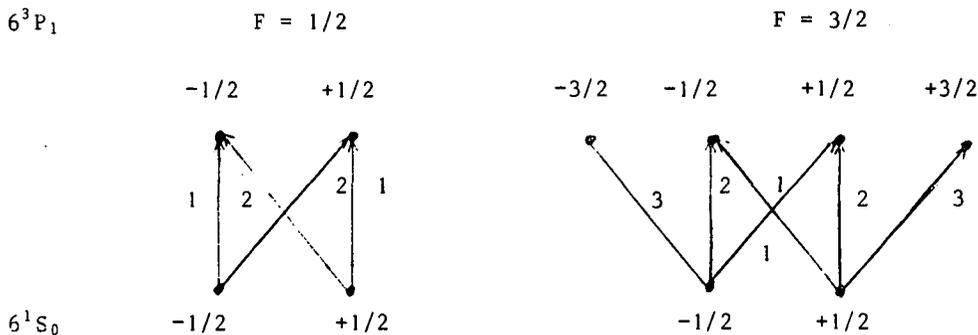
$$(VI.38) \quad \begin{cases} \frac{d}{dt} \sigma_0^1 = -\frac{1}{T} \sigma_0^1 + \frac{a}{T_P} (\alpha \sigma_0^0 - \sigma_0^1) \\ a = 1 - \frac{1}{3} \frac{\Gamma (\Gamma + \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1) + \sqrt{10} \cdot \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1))}{(\Gamma + \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1)) (\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1)) - (\frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1))^2} \end{cases}$$

On en déduit l'état stationnaire :

$$(VI.39) \quad \frac{\sigma_0^1}{\sigma_0^0} = \alpha \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{a} \frac{T}{T_1}}$$

Si la pression du gaz est nulle ($p = 0$), on obtient $a = 2/3$; or pour trois photons σ_+ absorbés par le niveau de l'état fondamental $m_I = -1/2$, deux atomes retombent dans ce niveau et un dans le niveau $m_I = +1/2$. La différence ($N_+ - N_-$) des populations de ces deux niveaux a donc augmenté de deux unités, ce qui correspond bien au facteur $a = 2/3$ en notant que $\sigma_0^1 / \sigma_0^0 = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$ pour l'état fondamental ($I = 1/2$).

Si la pression de gaz devient très grande, $a \rightarrow 1$, le taux de pompage augmente. Qualitativement ce résultat peut être prévu facilement à l'aide des probabilités relatives d'absorption (ou d'émission spontanée) qui sont rappelées dans les diagrammes ci-dessous. En l'absence de gaz étranger et un pompage en σ_+



par le niveau $F = 1/2$, un tiers des atomes excités (dans $m_F = +1/2$) retombent sur l'état $m_I = +1/2$ et deux tiers dans le niveau de départ $m_I = -1/2$. En présence de gaz rare à forte pression, le mélange est total entre les deux niveaux de l'état excité et la moitié des atomes retombent sur chaque niveau de l'état fondamental.

Notons que, si l'orientation transférée au niveau $F = 3/2$ est de signe opposé à celle du niveau $F = 1/2$, le spin nucléaire a gardé la même orientation pendant ce transfert; il en est de même pendant l'émission spontanée et les effets de retombée des orientations des deux niveaux hyperfins s'ajoutent au lieu de se retrancher.

Pour tous les gaz rares, nous avons effectué le calcul du taux de pompage σ_0^1 / σ_0^0 (éq. V.39) en fonction de la pression du gaz, en prenant $\alpha = 1$, et pour diverses valeurs de T_p/T_1 : 0,1; 0,3; 1; 3; 10.

Les figures 56, 57, 58, 59, 60 rassemblent pour chaque gaz les cinq courbes correspondant aux cinq valeurs de T_p/T_1 . Elles sont dessinées en pointillés. Le taux de pompage varie rapidement en fonction du rapport T_p/T_1 au voisinage de $T_p/T_1 = 1$ et se sature nettement pour $T_p/T_1 > 0,1$.

- Pompage par le niveau F = 3/2

Nous avons aussi effectué le calcul du taux de pompage; il est très semblable au précédent. Les coefficients 6-j et 9-j utilisés sont donnés en appendice J. On emploie de même (VI.35) et (VI.36). L'équation (VI.37) est remplacée par :

$$(VI.40) \quad \frac{1}{2} \frac{3}{2} b_0^1 = \sum_{kqk'q'} 6 \sqrt{2k+1} \sqrt{2k'+1} \begin{Bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ k & k' & 1 \end{Bmatrix} \langle k q k' q' | 1 0 \rangle \phi_q^k \cdot \sigma_q^{k'}$$

On obtient :

$$(VI.41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \sigma_0^1 = -\frac{1}{T} \sigma_0^1 + \frac{b}{T_p} \left[\frac{5}{2} \alpha \sigma_0^0 + 2 \sigma_0^1 \right] - \frac{1}{T_p} \left(\sigma_0^1 + \frac{1}{2} \alpha \sigma_0^0 \right) \\ b = \frac{1}{3} \frac{\Gamma \left(\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) + \frac{1}{\sqrt{10}} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) \right)}{\left(\Gamma + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) \right) \left(\Gamma + \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \gamma(1) \right) - \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma(1) \right)^2} \end{array} \right.$$

La solution stationnaire est :

$$(VI.42) \quad \frac{\sigma_0^1}{\sigma_0^0} = \alpha \cdot \frac{1}{2} \frac{5b - 1}{\frac{T_p}{T_1} + (1 - 2b)}$$

$$\text{Si } p = 0, \quad b = \frac{1}{3} \quad \frac{\sigma_0^1}{\sigma_0^0} = \alpha \cdot \frac{1}{1 + \frac{3T_p}{T_1}}$$

$$\text{Si } p \rightarrow \infty, \quad b \rightarrow 0 \quad \frac{\sigma_0^1}{\sigma_0^0} \rightarrow -\alpha \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{T_p}{T_1}}$$

Nous constatons que le sens du pompage change. Ce résultat est bien connu et peut être facilement prévu en utilisant les probabilités d'absorption données plus haut. L'expression que nous avons obtenue (éq. VI.42) nous permet de calculer la pression à laquelle le pompage n'a plus d'efficacité :

$\sigma_0^1 = 0$. Nous obtenons :

Taux de pompage optique

$$\frac{+n_-}{+n_+}$$

$$\rho_o^{(1)} / \rho_o^{(0)}$$

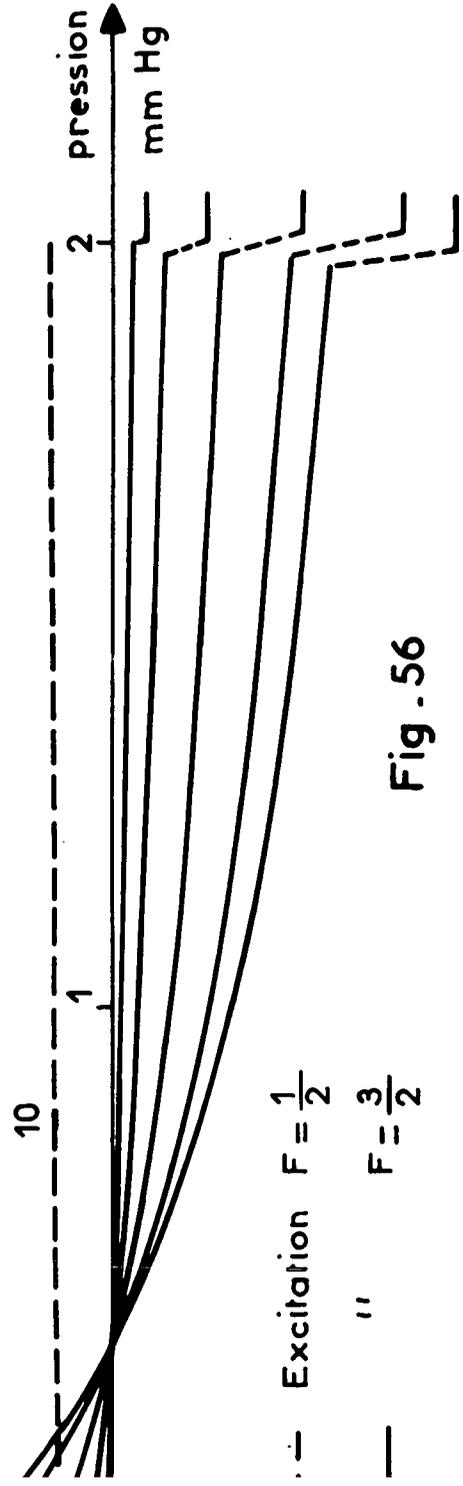
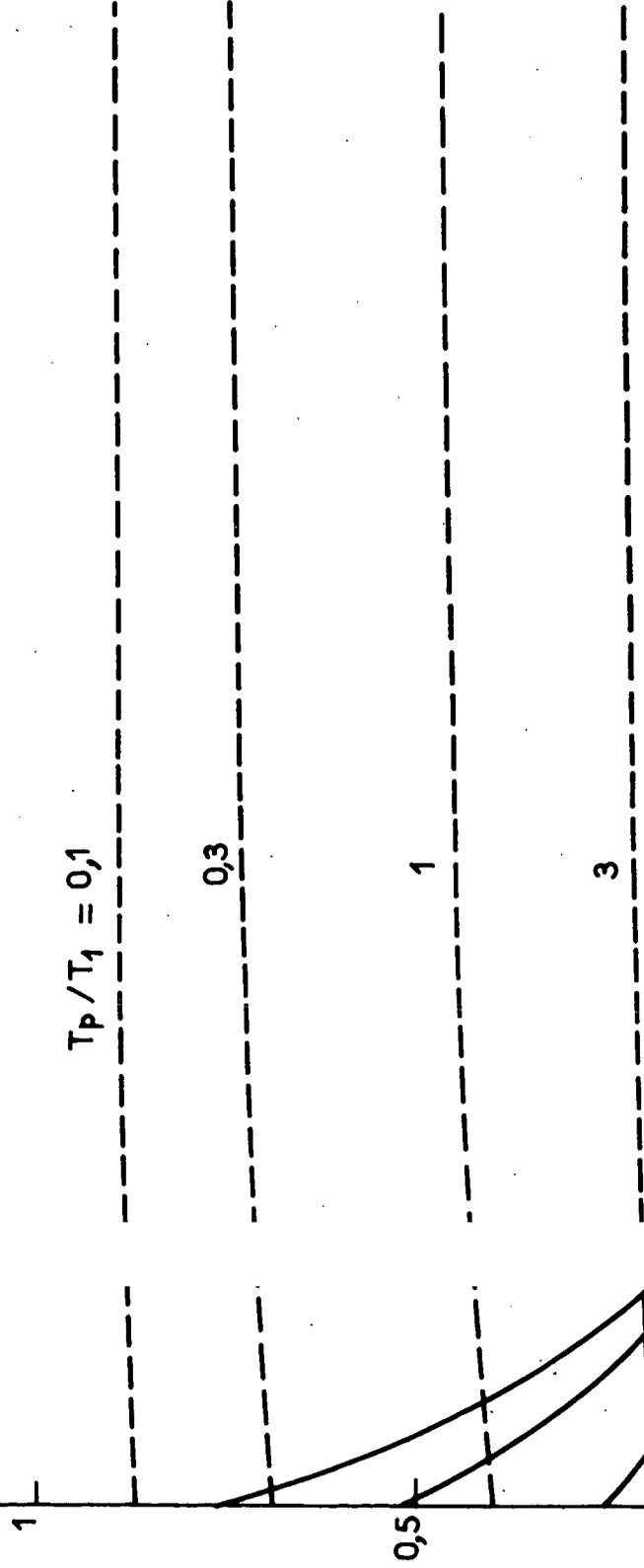
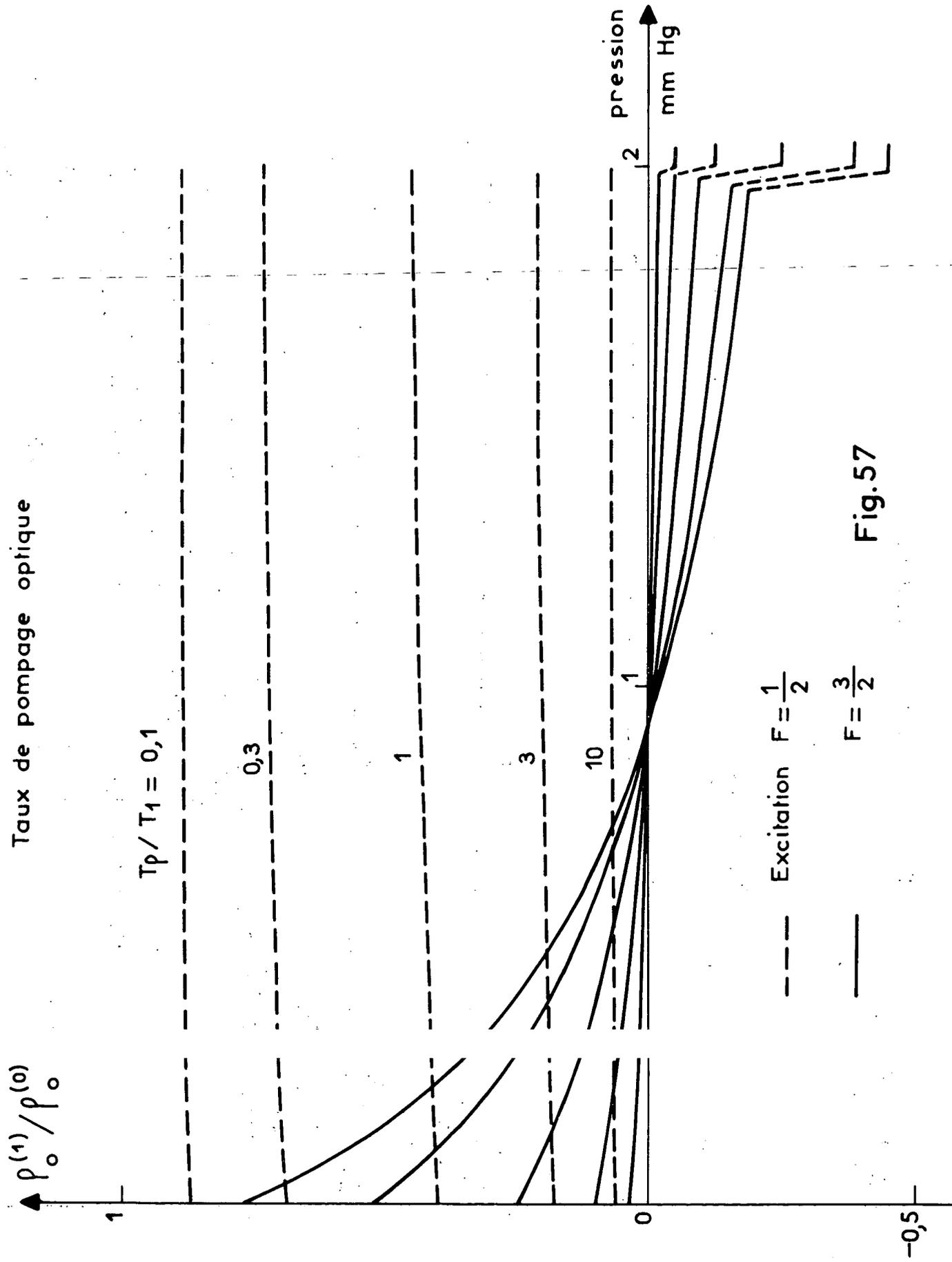


Fig . 56

Taux de pompage optique



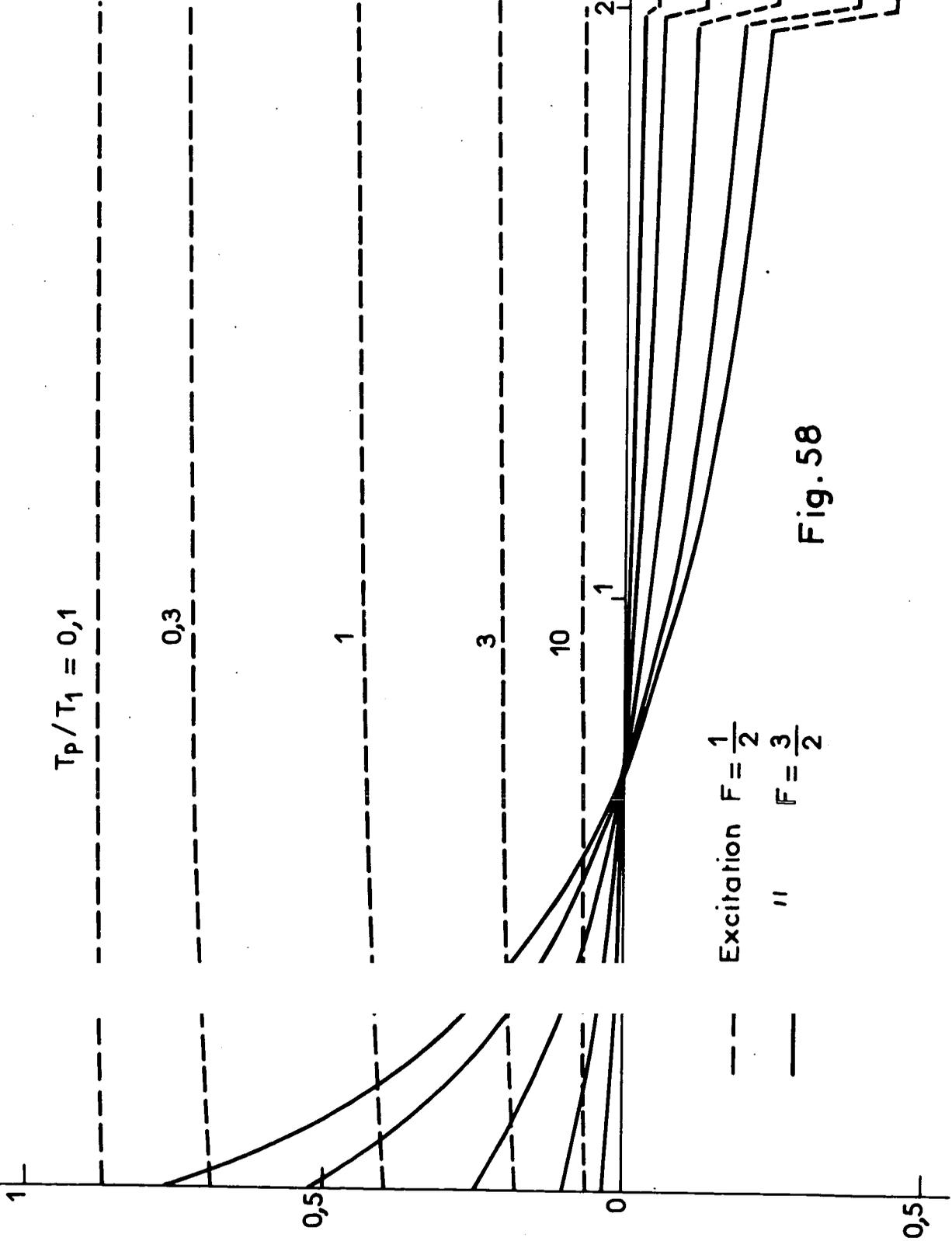
--- Excitation $F = \frac{1}{2}$

— Excitation $F = \frac{3}{2}$

Fig.57

$\uparrow p_o^{(1)}/p_o^{(0)}$

Taux de pompage optique



Excitation $F = \frac{1}{2}$

" $F = \frac{3}{2}$

pression
mm Hg

Fig. 58

$\uparrow P_o^{(1)}/P_i$

Taux de pompage optique

1

0,5

0

$T_p/T_1 = 0,1$

0,3

1

3

10

pression mm Hg

2

Excitation $F = \frac{1}{2}$

" " $F = \frac{3}{2}$

Fig - 59

-0,5

Taux de pompage optique

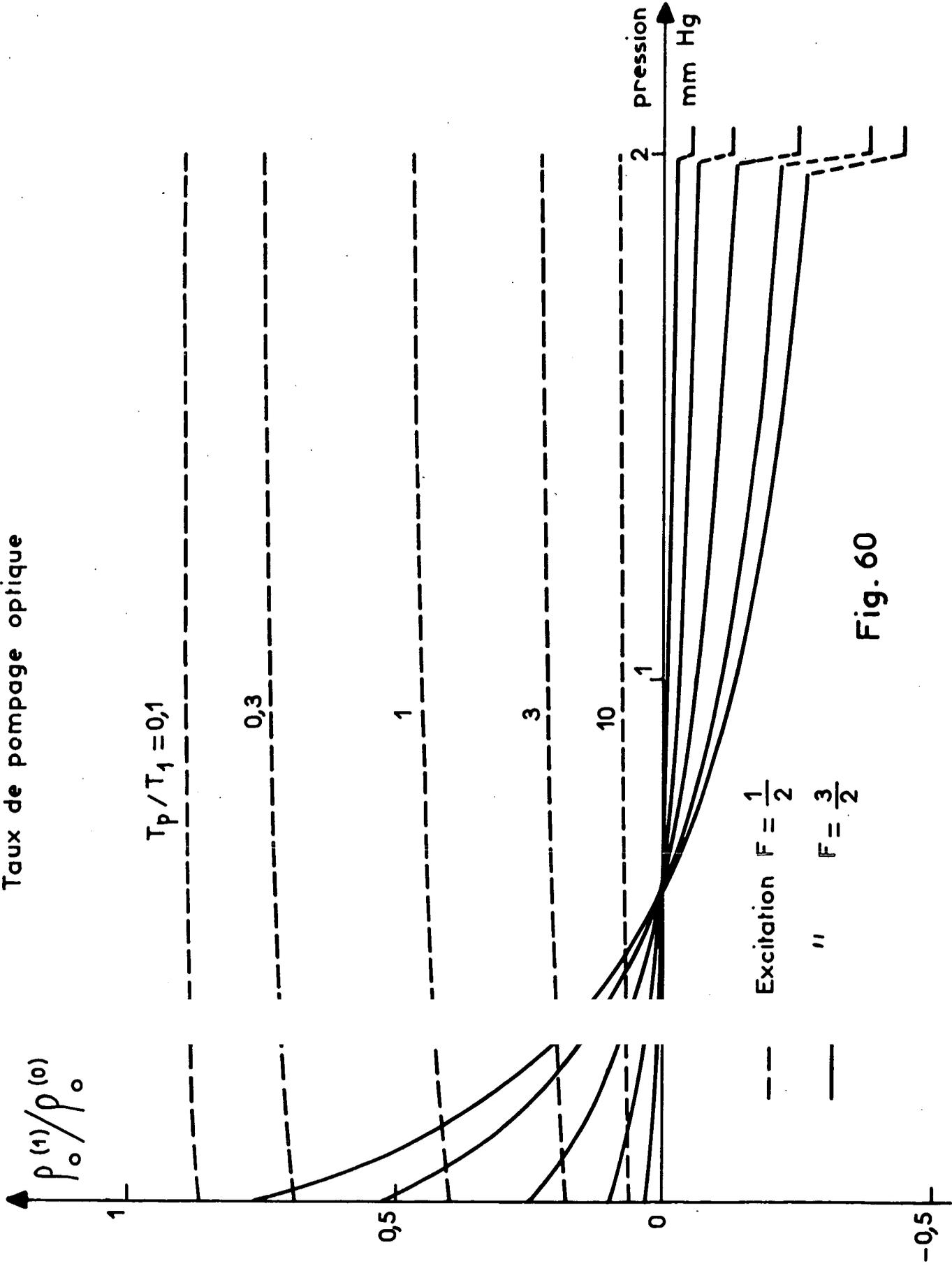


Fig. 60

	He	Ne	A	Kr	Xe
(VI.43) p(torr) pression d'inver- sion de pompage	0,55	0,93	0,72	0,72	0,60

Notons que cette pression est indépendante du rapport T_p/T_1 . Cela s'explique facilement car l'annulation du taux de pompage lors du cycle de pompage optique se produit en moyenne pour chaque atome (moyenne sur les directions de collisions) et n'est due qu'à l'influence des collisions sur l'état excité, la retombée d'orientation annulant exactement l'orientation créée lors de l'excitation.

Nous reproduisons dans les figures .56 à 60 pour chaque gaz rare les courbes représentant les taux de pompage ainsi obtenus pour une excitation par le niveau $F = 3/2$. Ces courbes sont dessinées en traits pleins. Dans la partie droite des graphiques, nous avons rejoint ces courbes par des pointillés à leurs valeurs limites pour $p \rightarrow \infty$.

C O N C L U S I O N

En conclusion, nous résumons les résultats essentiels, théoriques et expérimentaux, que nous avons obtenus et les prolongements auxquels ils peuvent donner lieu.

Partie théorique. Les résultats obtenus sont :

- Traitement entièrement quantique du problème de relaxation par collisions en phase gazeuse d'un niveau atomique de moment cinétique non nul. Les hypothèses de base sont : validité de l'approximation d'impact et de collisions élastiques. Le rôle de l'anisotropie du potentiel est clairement mis en évidence.
- Lien effectué avec le problème de diffusion de particules polarisées traités en Physique nucléaire et les résultats obtenus par BEN REUVEN en utilisant le formalisme de la résolvente.
- Résolution du système d'équations différentielles couplées que donne l'équation de Schrödinger au moyen de diverses approximations : onde déformée, des deux potentiels, adiabatique.
- Dans le cas d'une interaction anisotrope faible (partie isotrope quelconque), nous donnons des expressions générales pour les rapports des constantes de relaxation des divers groupes d'observables. Ces rapports sont indépendants du détail de la collision et ne dépendent que de l'ordre tensoriel de l'interaction et du moment cinétique du niveau étudié.
- Dans le cas général, étude du rapport $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ donné par diverses approximations de trajectoires et des formes analytiques simples de potentiel.
- Discussion détaillée dans le cas d'un potentiel d'interaction du type Lennard-Jones. Nous montrons l'existence de deux régions de vitesses : faible et élevée, la première où la relaxation par l'anisotropie de la partie attractive du potentiel domine, l'autre où le potentiel répulsif a le rôle prépondérant. Nous discutons la position de la zone de transition entre ces deux régions en fonction des anisotropies des parties attractive et répulsive.
- Calcul effectif du potentiel d'interaction; expression générale pour la partie anisotrope du terme dipôle-dipôle. Dans les cas étudiés (mercure-gaz rares), le signe de cette anisotropie est trouvé opposé à celui souvent admis par de nombreux auteurs. Pour la partie répulsive, nous montrons le rôle du couplage L.S. sur le signe de l'anisotropie de ce potentiel.
- Toutes les constantes d'évolution (relaxation et transfert) des observables relatives aux isotopes impairs sont obtenues à partir des calculs effectués ou des résultats expérimentaux obtenus sur les isotopes pairs. Les relations linéaires qui les lient sont indépendantes des vitesses, de la forme de la trajectoire, de son traitement classique ou quantique, du moins tant que l'hypothèse d'immobilité

du spin nucléaire durant la collision est vérifiée.

- En particulier, pour le problème des transferts de populations entre niveaux hyperfins, une solution complète et simple est donnée; les expressions des "vecteurs propres" de cette évolution sont explicités.

Sur le plan théorique, les problèmes encore à résoudre et les prolongements sont nombreux :

- Il serait extrêmement intéressant d'obtenir des solutions numériques ou approchées (type méthode WKB) du système d'équations couplées que donne l'équation de Schrödinger, en prenant pour cela des formes analytiques simples (pour le potentiel Lennard-Jones, Buckingham), dans le cas entièrement quantique; de même, dans le cas de trajectoire classique. Le but serait de tester les diverses approximations, les influences des divers paramètres du potentiel sur les valeurs des sections efficaces et leurs rapports, étudier leur dépendance avec l'énergie, mettre en évidence les effets quantiques, comme cela a été réalisé pour les problèmes de diffusion élastique.

- Etude des cas où les distances en énergie entre niveaux ne sont plus faibles devant l'énergie thermique (collisions inélastiques); il y a transfert d'énergie d'excitation électronique au mouvement de translation ou inversement. Un tel cas se produit pour les niveaux de structure fine des alcalins.

- Etude de l'évaluation plus précise des potentiels interatomiques, parties attractive et répulsive, ainsi que de leurs anisotropies.

- Sur un plan plus formel, décrire le processus de collision dans le formalisme de la "matrice S" mais en utilisant les états propres d' "hélicité" (développement de JACOB et WICK), mieux adaptés aux problèmes de collisions de particules polarisées sur jets.

Partie expérimentale:

- Nous avons mesuré $\gamma^{(1)}$ pour les divers gaz rares, ainsi que les rapports $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$.

- Le résultat le plus important est celui obtenu à partir de l'étude des variations des sections efficaces de relaxation avec la température. Pour l'hélium et le néon, la dépendance est faible, semblable à celle d'une sphère dure permettant de conclure que le potentiel répulsif est la cause de la relaxation.

Pour les autres gaz rares, au contraire, la dépendance est beaucoup plus importante, sensiblement en $T^{-1/5}$, confirmant pour ces gaz que la partie attractive en R^{-6} est la cause de la relaxation.

- Nous avons, sur les isotopes impairs, mesuré toutes les constantes d'évolution possibles. En particulier, pour les transferts de population, nous avons vérifié les prévisions théoriques concernant les vecteurs propres de la relaxation. Une conséquence expérimentale importante est que, aux faibles pressions, les transferts ne sont pas exactement suivant les poids statistiques.

- Nous avons mis en évidence pour la première fois des transferts d'orientation par collisions et les avons mesuré sur l'isotope 199 pour tous les gaz rares. Il en est de même pour l'isotope 201 dans le cas de l'alignement.

- L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus confirment la validité des deux hypothèses de base : symétrie sphérique de la relaxation, spin nucléaire non affecté durant les collisions.

D'autres mesures peuvent être entreprises sur d'autres niveaux et d'autres atomes, surtout les mesures de sections efficaces en fonction de la température qui sont un test sensible au potentiel.

L'étude expérimentale systématique des rapports $\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)}$ est intéressante en fonction des moments cinétiques des niveaux étudiés. De même, l'étude de la relaxation en champ très fort (100.000 gauss) permet d'atteindre les temps de corrélation (temps de collision).

Enfin, il serait extrêmement intéressant, quoique très difficile sur le plan expérimental, d'effectuer des expériences sur jets atomiques polarisés, en fonction de l'énergie relative des atomes, ce qui permettrait d'atteindre simultanément la partie isotrope du potentiel par les mesures de diffusion totale élastique, et la partie anisotrope par l'étude de la relaxation.



A P P E N D I C E A

RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS ${}_{\ell' \ell}^{J J} S(x)$ (E) ET $S_{\ell' \ell}^{Q J}$ (E)

La matrice S(E) étant invariante par rotation de tout le système a comme expression :

- dans une base couplée :

$$(A.1) \quad S(E) = \sum_Q {}_{\ell' \ell}^{Q J} S_{\ell' \ell}^{Q J}(E) \cdot \left[\sqrt{2Q+1} \cdot {}_{\ell' \ell}^{Q J T(0)} \right]$$

avec

$$\langle \ell' J Q' m'_Q | S(E) | \ell J Q m_Q \rangle = \delta_{QQ'} \delta_{m'_Q m_Q} \cdot S_{\ell' \ell}^{Q J}(E)$$

(le facteur $\sqrt{2Q+1}$ provient de la normalisation adoptée; cf. éq. (I.28)).

Dans l'espace de LIOUVILLE, l'opérateur ${}_{\ell' \ell}^{Q J T(0)}$ est un vecteur, de la base orthonormée standard, obtenu par les couplages successifs : $\vec{\ell}' + \vec{J} \rightarrow \vec{Q}'$, $\vec{\ell} + \vec{J} \rightarrow \vec{Q}$, $\vec{Q}' + \vec{Q} \rightarrow \vec{0}$. On le représente par $|(\ell' J)Q; (\ell J)Q; 0 \circ \rangle\rangle$.

- dans une base découplée :

$$(A.2) \quad S = \sum_x {}_{\ell' \ell}^{J J} S_{\ell' \ell}^{J J}(x) \cdot {}_{J J x}^{\ell' \ell W(0)}$$

où ${}_{J J x}^{\ell' \ell W(0)}$ désigne (comme en (I.45) et (I.46)) l'opérateur invariant par rotation, produit tensoriel d'ordre 0 des opérateurs ${}^{J J T}(x)$ et ${}^{\ell' \ell U}(x)$ (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. 87); il est obtenu par les couplages successifs suivants :

$$\vec{\ell}' + \vec{\ell} \rightarrow \vec{x}, \vec{J} + \vec{J} \rightarrow \vec{x}, \vec{x} + \vec{x} \rightarrow 0$$

et se représente par $|(\ell' \ell)x; (J J)x; 0 \circ \rangle\rangle$.

Dans l'espace de LIOUVILLE, le passage d'une base orthonormée à l'autre se fait par une transformation unitaire dont les coefficients sont, à une constante près, les symboles 9-j de WIGNER (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. 40-a)

$$(A.3) \quad \langle (\ell' J)Q'; (\ell J)Q; K m_K | (\ell' \ell)x'; (J J)x; K m_K \rangle = \sqrt{(2Q'+1)(2Q+1)(2x'+1)(2x+1)} \begin{Bmatrix} \ell' & J & Q' \\ \ell & J & Q \\ x' & x & K \end{Bmatrix}$$

Dans le cas particulier qui nous intéresse ici : $K = 0$, d'où :

$$(A.4) \quad \text{Tr} \left[\begin{matrix} \ell' \ell_W (0)^\dagger \\ J \ J \ x \ 0 \end{matrix} \cdot \begin{matrix} Q \ J \ J \\ \ell' \ell \ T \ 0 \end{matrix} (0) \right] = (2Q+1)(2x+1) \begin{Bmatrix} \ell' & J & Q \\ \ell & J & Q \\ x & x & 0 \end{Bmatrix}$$

$$= (-)^{J+\ell+Q+x} \sqrt{(2Q+1)(2x+1)} \begin{Bmatrix} \ell' & J & Q \\ J & \ell & x \end{Bmatrix}$$

où nous avons utilisé MESSIAH (²⁵), app. C, éq. (42)).

(le premier membre de (A.4) est le produit scalaire de deux vecteurs de l'espace de LIOUVILLE).

En remplaçant dans (A.1) l'opérateur $\begin{matrix} Q \ J \ J \\ \ell' \ell \ T \ 0 \end{matrix} (0)$ par sa décomposition en fonction des opérateurs $\begin{matrix} \ell' \ell_W (0) \\ J \ J \ x \ 0 \end{matrix}$:

$$(A.5) \quad S = \sum_Q \sum_{\ell' \ell} S_{\ell' \ell}^{Q \ J} (E) \cdot \sqrt{2Q+1} \cdot \sqrt{2Q+1} \sqrt{2x+1} (-)^{J+\ell+Q+x} \begin{Bmatrix} \ell' & J & Q \\ J & \ell & x \end{Bmatrix} \begin{matrix} \ell' \ell_W (0) \\ J \ J \ x \ 0 \end{matrix}$$

En comparant cette expression à (A.2), nous en déduisons (I.50) par identification :

$$(A.6) \quad \begin{matrix} J \ J \ J \\ \ell' \ell \ S \end{matrix} (x) (E) = \sqrt{2x+1} \sum_Q (-)^{Q+J+\ell+x} (2Q+1) \begin{Bmatrix} \ell' & J & Q \\ J & \ell & x \end{Bmatrix} S_{\ell' \ell}^{Q \ J} (E)$$

De même, en développant (A.2) et en comparant à (A.1) :

$$(A.7) \quad S_{\ell' \ell}^{Q \ J} (E) = \sum_x (-)^{Q+J+\ell+x} \sqrt{2x+1} \begin{Bmatrix} \ell' & J & Q \\ J & \ell & x \end{Bmatrix} \begin{matrix} J \ J \ J \\ \ell' \ell \ S \end{matrix} (x) (E)$$

....



MOYENNES SUR LES VARIABLES ORBITALES DE LA MATRICE DE RELAXATION



a- Dans l'équation (I.23), nous avons à calculer l'expression :

$$(B.1) \quad \text{Tr}_{\ell} \left[\begin{array}{c} \ell\ell_0 S(E_0) \rho_A \\ \end{array} \left(\ell\ell_0 S(E_0) \right)^{\dagger} \right]$$

où l'opérateur $\ell\ell_0 S(E_0)$ est donné par (I.52) :

$$(B.2) \quad \ell\ell_0 S(E_0) = \sum_x \begin{array}{c} J J_S(x) \\ \ell\ell_0 \end{array} (E_0) \cdot \begin{array}{c} J J_W(x) \\ \ell\ell_0 \end{array} \quad \text{avec (MESSIAH (25), app. C, éq. 87) :}$$

$$\begin{array}{c} J J_W(x) \\ \ell\ell_0 \end{array} = \frac{(-)^x}{\sqrt{2x+1}} \left[\sum_{\xi} (-)^{\xi} \begin{array}{c} J J_T(x) \\ \xi \end{array} \cdot \begin{array}{c} \ell\ell_0 U(x) \\ -\xi \end{array} \right]$$

Portons (B.2) dans (B.1): cette expression devient :

$$(B.3) \quad \text{Tr}_{\ell} \left[\sum_{xx'} \left(\begin{array}{c} J J_S(x) \\ \ell\ell_0 \end{array} (E_0) \right) \left(\begin{array}{c} J J_S(x') \\ \ell\ell_0 \end{array} (E_0) \right)^* \frac{(-)^{x+x'}}{\sqrt{(2x+1)(2x'+1)}} \times \dots \right. \\ \left. \times \sum_{\xi} (-)^{\xi} \begin{array}{c} J J_T(x) \\ \xi \end{array} \cdot \begin{array}{c} \ell\ell_0 U(x) \\ -\xi \end{array} \cdot \rho_A \cdot \sum_{\xi'} (-)^{\xi'} \left(\begin{array}{c} J J_T(x') \\ \xi' \end{array} \right)^{\dagger} \left(\begin{array}{c} \ell\ell_0 U(x') \\ -\xi' \end{array} \right)^{\dagger} \right]$$

Le calcul de la trace sur le produit $\left(\begin{array}{c} \ell\ell_0 U(x) \\ -\xi \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \ell\ell_0 U(x') \\ -\xi' \end{array} \right)^{\dagger}$ donne : $\delta_{\xi\xi'}$, $\delta_{xx'}$, et

l'expression (B.1) se réduit à :

$$(B.4) \quad \sum_x \left| \begin{array}{c} J J_S(x) \\ \ell\ell_0 \end{array} (E_0) \right|^2 \frac{1}{2x+1} \sum_{\xi} \begin{array}{c} J J_T(x) \\ \xi \end{array} \cdot \rho_A \left(\begin{array}{c} J J_T(x) \\ \xi \end{array} \right)$$

b- Il reste dans l'expression (B.4) à évaluer la moyenne sur la matrice atomique ρ_A . Il suffit, pour cela, d'en connaître l'effet sur une base d'opérateurs, par exemple sur $\begin{array}{c} J J_T(k) \\ q \end{array}$. Nous allons cependant traiter un cas un peu plus général, où les opérateurs tensoriels, agissant sur le même système, n'opèrent pas un seul niveau de moment cinétique J, mais entre plusieurs niveaux de moments cinétiques F, G, H, J, ... Nous allons calculer :

$$(B.5) \quad \rho_A \left(\begin{array}{c} F G_T(k) \\ q \end{array} \right) \equiv \frac{1}{2x+1} \sum_{\xi} \begin{array}{c} H F_T(x) \\ \xi \end{array} \cdot \begin{array}{c} F G_T(k) \\ q \end{array} \cdot \left(\begin{array}{c} J G_T(x) \\ \xi \end{array} \right)^{\dagger}$$

A priori l'opérateur résultant opère seulement entre les niveaux J et H et on peut le décomposer sur la base : $\begin{array}{c} H J_T(k') \\ q \end{array}$. Le coefficient de ce développement s'obtient en multipliant à droite par

$(HJ_T(k'))^\dagger$ et en prenant la trace; soit :

$$(B.6) \quad \frac{1}{2x+1} \text{Tr} \left[\sum_{\xi} (HF_T(x) \cdot FG_T(k)) (HJ_T(k') \cdot JG_T(x))^\dagger \right]$$

On peut décomposer ces produits de deux opérateurs, écrire les éléments de matrice de chaque opérateur et resommer les coefficients 3-j obtenus.

Nous allons procéder autrement en décomposant les produits et en utilisant FANO et RACAH⁽²⁶⁾, éq. 15.15 :

$$(B.7) \quad HF_T(x) \cdot FG_T(k) = \sum_{KQ} (-)^{H+G+K} \sqrt{(2x+1)(2k+1)} \begin{Bmatrix} H & G & K \\ k & x & F \end{Bmatrix} \langle x \ k \ \xi \ q \mid K \ Q \rangle \times HG_T(K)_Q$$

$$(B.8) \quad HJ_T(k') \cdot JG_T(x) = \sum_{K'Q'} (-)^{H+G+K'} \sqrt{(2x+1)(2k'+1)} \begin{Bmatrix} H & G & K' \\ x & k' & J \end{Bmatrix} \langle k' \ x \ q' \ \xi' \mid K' \ Q' \rangle \times HG_T(K')_{Q'}$$

Le calcul de la trace est immédiat :

$$\text{Tr} \left[(HG_T(K)_Q) (HG_T(K')_{Q'})^\dagger \right] = \delta_{KK'} \delta_{QQ'}$$

En utilisant (MESSIAH⁽²⁵⁾, app. C, éq. 13-a, 13-b ...):

$$\langle x \ k \ \xi \ q \mid K \ Q \rangle = (-)^{k-K-\xi} \sqrt{\frac{2K+1}{2k+1}} \langle x \ K \ -\xi \ Q \mid k \ q \rangle$$

$$\langle k' \ x \ q' \ \xi \mid K \ Q \rangle = (-)^{x+\xi} \sqrt{\frac{2K+1}{2k'+1}} \langle x \ K \ -\xi \ Q \mid k' \ q' \rangle$$

La sommation sur ξ et Q du produit de ces deux coefficients C-G. donne :

$(-)^{k+x-K} \frac{2K+1}{2k+1} \delta_{kk'} \delta_{qq'}$ (relation d'orthogonalité). Ce résultat était prévisible a priori; la relation $k = k'$, $q = q'$, provient de la symétrie sphérique introduite par la moyenne sur ξ .

L'expression (B.6) se réduit alors à :

$$(B.9) \quad \sum_K (-)^{x+k-K} (2K+1) \begin{Bmatrix} H & G & K \\ k & x & F \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} H & G & K \\ x & k & J \end{Bmatrix}$$

L'utilisation de la relation de RACAH-ELIOTT (MESSIAH⁽²⁵⁾, app. C éq. 35-d) donne :

$$(B.10) \quad A (FG_T(k))_q = (-)^{F+J+x+k} \begin{Bmatrix} H & F & x \\ G & J & k \end{Bmatrix} HJ_T(k)_q$$

Remarque.

Dans l'expression (B.10), A est un opérateur agissant dans l'espace de LIOUVILLE dont les opérateurs $FG_T(k)_q$ sont des vecteurs de base. On a ainsi calculé un élément de matrice de A entre deux vecteurs de base de l'espace de LIOUVILLE. Dans le cas ci-dessus, A est invariant par rotation. De manière plus générale, on peut définir un opérateur A par la relation :

$$A(\rho) = T \rho V^\dagger$$

où T et V sont des opérateurs agissant dans le même espace que ρ . Dans sa thèse, OMONT ((19), app. II) a étudié en détail les propriétés d'un tel opérateur et en utilisant ce formalisme a explicité simplement les éléments de matrice réduits des composantes irréductibles $A^{(K)}$ de l'opérateur A, dans le cas où T et V sont eux-mêmes irréductibles. Le calcul précédent correspond au calcul de l'élément de matrice réduit de la composante irréductible d'ordre 0 : $A_0^{(0)}$. Nous renvoyons le lecteur à l'exposé de A. OMONT pour le détail de cette présentation élégante.

c- L'application de (B.10) à (B.1) donne, en décomposant la matrice atomique selon

$$\rho_A = \sum_{kq} \rho_q^k \cdot \begin{matrix} JJ \\ T \\ q \end{matrix} (k)$$

$$(B.11) \quad \text{Tr}_\ell \left[\begin{matrix} \ell \ell_0 \\ S(E_0) \end{matrix} \cdot \rho_A \left(\begin{matrix} \ell \ell_0 \\ S(E_0) \end{matrix} \right)^\dagger \right] = \sum_{\substack{kq \\ x}} (-)^{2J+x+k} \left| \begin{matrix} JJ \\ \ell \ell_0 \\ S(x) \end{matrix} (E_0) \right|^2 \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ & J & k \end{matrix} \right\} \times \rho_q^k \cdot \begin{matrix} JJ \\ T \\ q \end{matrix} (k)$$

En reportant (B.11) dans (I.23), nous obtenons, pour la composante ρ_q^k :

$$(B.12) \quad \frac{d}{dt} \rho_q^k = -nv_0 \frac{\pi}{k_0} \sum_{\ell_0 \ell} \left\{ (2\ell_0+1) \delta_{\ell \ell_0} - \sum_x (-)^{2J+x+k} \left\{ \begin{matrix} J & J & x \\ & J & k \end{matrix} \right\} \left| \begin{matrix} JJ \\ \ell \ell_0 \\ S(x) \end{matrix} (E_0) \right|^2 \right\} \rho_q^k$$

d'où l'expression (I.53) pour $\gamma^{(k)}$.

....

On introduit ces trois termes dans (C.1). Pour chacun d'eux, nous avons à calculer :

$$\sum_{\ell \ell_0} \sum_x (-)^{2J+k+x} \begin{Bmatrix} J & J & x \\ J & J & k \end{Bmatrix} \dots$$

α) Pour le premier, la sommation sur x conduit à : $(2\ell_0+1) \delta_{\ell \ell_0}$, terme qui s'annule avec le premier terme de (C.1).

β) Pour le second, après sommation sur x, facile à cause du terme δ_{x_0} , nous obtenons :

$$(C.8) \quad -i\alpha \sum_{\ell_0} \sum_Q \frac{2Q+1}{2J+1} \left[\begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell_0 \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) - \left(\begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell_0 \ell_0 \end{Bmatrix} T(E) \right)^* \right]$$

γ) Dans le troisième, nous avons à sommer un produit de trois 6-j :

$$\sum_x (-)^{Q-Q'} (-)^{2J+k+x} (2x+1) \begin{Bmatrix} \ell & \ell_0 & x \\ J & J & Q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & J & x \\ J & J & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & J & x \\ \ell_0 & \ell & Q' \end{Bmatrix}$$

il suffit d'appliquer la relation de RACAH-ELLIOT (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. 35-e) pour obtenir :

$$(-)^{\ell-\ell_0} \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell_0 & J \end{Bmatrix}$$

D'où nous obtenons pour (C.6) :

$$(C.9) \quad \sum_{\ell \ell_0} \sum_{QQ'} (2Q+1)(2Q'+1) (-)^{\ell-\ell_0} \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell_0 & J \end{Bmatrix} \times \alpha^2 \left(\begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) \right) \left(\begin{Bmatrix} Q' & J \\ \ell \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) \right)^*$$

Nous allons transformer l'expression (C.8) en utilisant le théorème optique dont une expression est donné par (I.61) :

$$-i\alpha \left[\begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell_0 \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) - \left(\begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell_0 \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) \right)^* \right] = -\alpha^2 \sum_{\ell} \begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) \cdot \left(\begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) \right)^*$$

De plus, nous remplaçons dans (C.8) :

$$\sum_Q (2Q+1) \dots \quad \text{par} \quad \frac{1}{2} \left[\sum_Q (2Q+1) \dots + \sum_{Q'} (2Q'+1) \dots \right]$$

De même, nous utilisons :

$$\frac{2Q+1}{2J+1} = \sum_{Q'} (2Q+1)(2Q'+1) \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell & J \end{Bmatrix}^2$$

$$\frac{2Q'+1}{2J+1} = \sum_Q (2Q+1)(2Q'+1) \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell_0 & J \end{Bmatrix}^2$$

Nous obtenons alors pour (C.1) :

$$(C.10) \quad + \frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{\ell \ell_0} \sum_{QQ'} (2Q+1)(2Q'+1) \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} Q & J \\ \ell \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) - (-)^{\ell-\ell_0} \times \begin{Bmatrix} Q & k & Q' \\ J & \ell_0 & J \end{Bmatrix} \left(\begin{Bmatrix} Q' & J \\ \ell \ell_0 \end{Bmatrix} T(E_0) \right)^2$$

expression qui, reportée dans (I.53), donne (I.63).

A P P E N D I C E D

CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DU POTENTIEL $v_{\ell', \ell''}^{Q, J}(r)$

=====

Nous avons à calculer les éléments de matrice $v_{\ell', \ell''}^{Q, J}(r)$ à l'aide de l'expression suivante (éq. II.9) pour $J = 1$ et $k = 2$:

$$(D.1) \quad v_{\ell', \ell''}^{Q, J} = v_0(r) \cdot \delta_{\ell', \ell''} + \sum_{k \neq 0} (-)^{Q+J+(\ell''-\ell')} [(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2k+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell'' \\ J & Q & J \end{Bmatrix} v_k(r)$$

Nous allons utiliser les tables données par EDMONDS ⁽³²⁾ : table 2 pour les coefficients 3-j et table 5 pour les coefficients 6-j.

Nous avons à calculer trois coefficients diagonaux correspondant aux cas $\ell' = \ell'' = Q$, $Q \pm 1$ et un seul coefficient non-diagonal correspondant à $\ell'' = Q + 1$, $\ell' = Q - 1$, car $v_{\ell', \ell''}^{Q, J} = v_{\ell'', \ell'}^{Q, J}$.

$\alpha) \ell' = \ell'' = Q$ (Q entier)

Nous utilisons ⁽³²⁾ :

$$(D.2) \quad \begin{Bmatrix} Q & 2 & Q \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} = (-)^{Q+1} \frac{2Q(Q+1)}{[(2Q+3)(2Q+2)(2Q+1)(2Q)(2Q-1)]^{1/2}}$$

$$(D.3) \quad \begin{Bmatrix} Q & 2 & Q \\ 1 & Q & 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} Q & 1 & Q \\ 2 & Q & 1 \end{Bmatrix} = \frac{4(2Q-1)(2Q+3)}{[1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 (2Q-1)(2Q)(2Q+1)(2Q+2)(2Q+3)]^{1/2}}$$

d'où :

$$v_{QQ}^{Q, J}(r) = v_0(r) + \frac{1}{\sqrt{6}} v_2(r)$$

$\beta) \ell' = \ell'' = Q - 1$ (Q entier)

En remplaçant Q par (Q-1) dans (D.2), nous obtenons

$$(D.5) \quad \begin{Bmatrix} Q-1 & 2 & Q-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} = (-)^Q \frac{2(Q-1)Q}{[(2Q-3)(2Q-2)(2Q-1)(2Q)(2Q+1)]^{1/2}}$$

$$(D.6) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} Q-1 & 2 & Q-1 \\ 1 & Q & 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} Q & 1 & Q-1 \\ 2 & Q-1 & 1 \end{array} \right\} = \frac{4(Q-1)(2Q-3)}{[1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot (2Q-3)(2Q-2)(2Q-1)(2Q)(2Q+1)]^{1/2}}$$

d'où :

$$(D.7) \quad v_{Q-1, Q-1}^Q(r) = v_0(r) - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{Q-1}{2Q+1} v_2(r)$$

$$\gamma) \quad \underline{\ell' = \ell'' = Q + 1}$$

On obtient de même :

$$(D.8) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} Q+1 & 2 & Q+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\} = (-)^Q \frac{2(Q+1)(Q+2)}{[(2Q+1)(2Q+2)(2Q+3)(2Q+4)(2Q+5)]^{1/2}}$$

$$(D.9) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} Q+1 & 2 & Q+1 \\ 1 & Q & 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} Q & 1 & Q+1 \\ 2 & Q+1 & 1 \end{array} \right\} = \frac{4(Q+2)(2Q+5)}{[1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot (2Q+1)(2Q+2)(2Q+3)(2Q+4)(2Q+5)]^{1/2}}$$

$$(D.10) \quad v_{Q+1, Q+1}^Q(r) = v_0(r) - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{Q+2}{2Q+1} v_2(r)$$

$$\delta) \quad \left\{ \begin{array}{l} \ell' = Q - 1 \\ \ell'' = Q + 1 \end{array} \right.$$

$$(D.11) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} Q+1 & 2 & Q-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\} = (-)^{Q+1} \left[\frac{3Q(Q+1)}{2(2Q-1)(2Q+1)(2Q+3)} \right]^{1/2}$$

Nous avons à calculer :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} Q-1 & 2 & Q+1 \\ 1 & Q & 1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} Q & 1 & Q+1 \\ 2 & Q-1 & 1 \end{array} \right\}$$

Nous pouvons utiliser l'expression donnée par EDMONDS ⁽³²⁾ (table 5) pour le coefficient :

$$\left\{ \begin{array}{ccc} a & b & c \\ 2 & c-2 & b \end{array} \right\} . \text{ Mais cette expression est erronée. Il nous semble qu'il manque un facteur égal à}$$

$(s - 2b - 1)$ dans le produit de facteurs du numérateur.

Aussi pour calculer ce coefficient $6-j$, nous avons utilisé les relations de symétrie de

REGGE ⁽¹³⁰⁾ :

$$(D.12) \quad \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a & \frac{1}{2}(b+c+e-f) & \frac{1}{2}(b+c+f-e) \\ d & \frac{1}{2}(b+e+f-c) & \frac{1}{2}(c+e+f-b) \end{Bmatrix}$$

Les autres relations de symétrie sont obtenues à l'aide des symétries classiques (²⁵) et de la précédente.

Nous obtenons ainsi très simplement :

$$(D.13) \quad \begin{Bmatrix} Q-1 & 2 & Q+1 \\ 1 & Q & 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} Q & 1 & Q-1 \\ 2 & Q+1 & 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} Q & Q & 0 \\ 2 & 2 & Q \end{Bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{5} \sqrt{2J+1}}$$

Nous en déduisons :

$$(D.14) \quad v_{Q-1, Q+1}^Q(r) = v_{Q+1, Q-1}^Q(r) = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{\sqrt{Q(Q+1)}}{2Q+1} v_2(r)$$

....

A P P E N D I C E E

CALCUL DES SECTIONS EFFICACES (SOLUTION SCALAIRE)

Les sections efficaces σ_1 et σ_2 sont reliées aux expressions de $P_1(b)$ et $P_2(b)$ par les intégrales (II.70)

$$(E.1) \quad \sigma_1 = \frac{5}{3} \sigma_2 = \int_0^{\infty} 2\pi b db \cdot P_1(b)$$

avec $P_1(b)$ donné par l'équation (II.78)

$$(E.2) \quad P_1(b) = \frac{5}{3} P_2(b) = \frac{2}{3} \left\{ \sin^2 \left(\frac{q}{2} I_n \right) + \sin^2 \left[\frac{q}{2} (I_n - I_{n-2}) \right] + \sin^2 \left[\frac{q}{2} (2I_n - I_{n-2}) \right] \right\}$$

$$\text{avec } q = \frac{a}{vb^{n-1}}$$

Nous avons à calculer trois intégrales du type : $A_m = \int_0^{\infty} 2\pi b db \cdot \sin^2 (mq)$ où m est une constante. On effectue le changement de variable $mq = x$, soit :

$$(E.3) \quad b = \left(\frac{am}{v} \right)^{\frac{1}{n-1}} \cdot x^{-\frac{1}{n-1}}$$

$$2b db = -\frac{2}{n-1} \left(\frac{am}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}} x^{-\frac{n+1}{n-1}} dx$$

$$A_m = \frac{2}{(n-1)} \left(\frac{am}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}} \pi \int_0^{\infty} x^{-\frac{n+1}{n-1}} \sin^2 x \cdot dx$$

On utilise :

$$(E.4) \quad \int_0^{\infty} x^{-\alpha} \sin^2 x dx = \frac{\pi}{4\Gamma(\alpha)} \frac{1}{\sin \left(\frac{\pi}{2} (\alpha-1) \right)} \cdot 2^{(\alpha-1)} \text{ valable pour } 1 < \alpha < 2$$

d'où :

$$(E.5) \quad A_m = \left(\frac{am}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}} \frac{\pi^2}{4\Gamma\left(\frac{2}{n-1}\right)} \cdot \frac{1}{\sin\left(\frac{\pi}{n-1}\right)} 2^{\left(\frac{2}{n-1}\right)}$$

(nous avons utilisé : $\Gamma(1+x) = x \cdot \Gamma(x)$).

Il suffit de reporter (E.5) dans (E.2) en utilisant les valeurs adéquates du paramètre m et obtenir :

$$(E.6) \quad \sigma_1 = \frac{5}{3} \sigma_2 = \left(\frac{a}{v} \right)^{\frac{2}{n-1}} \frac{\pi^2}{6\Gamma\left(\frac{2}{n-1}\right) \sin\left(\frac{\pi}{n-1}\right)} \left[I_n^{\frac{2}{n-1}} + (I_{n-2} - I_n)^{\frac{2}{n-1}} + (2I_n - I_{n-2})^{\frac{2}{n-1}} \right]$$

....

TRAJECTOIRE RECTILIGNE. SOLUTION ADIABATIQUE

Nous partons de l'équation (II.82) :

$$(F.1) \quad \frac{dC_{\pm}(\phi)}{d\phi} = i \left[\sigma_z - \frac{q}{2} \cos^{n-2} \phi \cdot \sigma_x \right] C_{\pm}(\phi)$$

Si on néglige le premier terme du second membre, on obtient comme solution :

$$(F.2) \quad C_{\pm}(\phi) = \exp \left[-i \frac{q}{2} \int_{-\pi/2}^{\phi} \cos^{n-2} \phi' \cdot d\phi' \cdot \sigma_x \right] \cdot C_{\pm}(-\frac{\pi}{2})$$

Nous désirons obtenir une solution à un ordre supérieur de perturbation. Posons :

$$(F.3) \quad C_{\pm}(\phi) = \exp \left[-i \frac{q}{2} \int_{-\pi/2}^{\phi} \cos^{n-2} \phi' \cdot d\phi' \cdot \sigma_x \right] \cdot D_{\pm}(\phi)$$

On calcule la dérivée, que l'on reporte dans (F.1). En multipliant à gauche par $\exp \left[+i \frac{q}{2} \int_{-\pi/2}^{\phi} \cos^{n-2} \phi' \cdot d\phi' \cdot \sigma_x \right]$, nous obtenons :

$$(F.4) \quad \frac{dD_{\pm}(\phi)}{d\phi} = i \exp \left[i g_n(\phi) \cdot \sigma_x \right] \cdot \sigma_z \cdot \exp \left[-i g_n(\phi) \cdot \sigma_x \right] \cdot D_{\pm}(\phi)$$

où nous avons posé :

$$g_n(\phi) = \frac{q}{2} \int_{-\pi/2}^{\phi} \cos^{n-2} \phi' \cdot d\phi'$$

En développant, nous obtenons :

$$(F.5) \quad \frac{dD_{\pm}(\phi)}{d\phi} = i \left[\cos(2 g_n(\phi)) \cdot \sigma_z + \sin(2 g_n(\phi)) \cdot \sigma_y \right] \cdot D_{\pm}(\phi)$$

En intégrant par itération et en limitant le développement aux deux premiers termes :

$$(F.6) \quad D_{\pm}(\pm \frac{\pi}{2}) \approx \left\{ II + i \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\phi \left[\cos(2 g_n(\phi)) \sigma_z + \sin(2 g_n(\phi)) \cdot \sigma_y \right] \right\} D_{\pm}(-\frac{\pi}{2})$$

Pour des valeurs élevées de q les fonctions $\cos(2 g_n(\phi))$ et $\sin(2 g_n(\phi))$ oscillent rapidement en fonction de ϕ et leurs valeurs moyennes sont nulles, sauf au voisinage des valeurs de ϕ pour laquelle la phase est stationnaire, c'est-à-dire $\phi = -\frac{\pi}{2}$ et $\phi = +\frac{\pi}{2}$.

Au voisinage de $\phi = -\pi/2$, on pose $\phi = -\pi/2 + \epsilon$

Au voisinage de $\phi = +\pi/2$, on pose $\phi = \pi/2 - \eta$

d'où :

$$2 g_n \left(-\frac{\pi}{2} + \epsilon\right) \approx q \frac{\epsilon^{n-1}}{n-1}$$

$$2 g_n \left(+\frac{\pi}{2} - \eta\right) \approx \frac{1}{2} q I_{n-2} - q \frac{\eta^{n-1}}{n-1}$$

Nous avons à évaluer $\int_0^{\epsilon_0} \cos \left(q \frac{\epsilon^{n-1}}{n-1}\right) d\epsilon$ et $\int_0^{\epsilon_0} \sin \left(q \frac{\epsilon^{n-1}}{n-1}\right) d\epsilon$ au voisinage de $\epsilon = 0$.

La fonction $\sin \left(q \frac{\epsilon^{n-1}}{n-1}\right)$ est nulle pour $\epsilon = 0$ et reste très voisine de zéro ($n \geq 6$) pour un grand intervalle en ϵ , puis elle oscille rapidement. Nous prendrons donc pour cette fonction une valeur moyenne nulle.

La fonction $\cos \left(q \frac{\epsilon^{n-1}}{n-1}\right)$ a la valeur 1 pour $\epsilon = 0$, reste voisine de cette valeur quand ϵ augmente, puis décroît rapidement, s'annule et oscille. Pour l'intégrale, nous l'approximons par la valeur 1 jusqu'à la valeur ϵ_0 de ϵ donnée par $\cos \left(q \frac{\epsilon_0^{n-1}}{n-1}\right) = 0$, soit $q \frac{\epsilon_0^{n-1}}{n-1} = \frac{\pi}{2}$ ou $\epsilon_0 = \left[\frac{(n-1)\pi}{2q}\right]^{1/(n-1)}$.

Il est certain que nous surestimons l'intégrale correspondante en lui donnant la valeur

$$\left[\frac{(n-1)}{2q}\right]^{1/(n-1)} \quad \text{et au contraire, nous sous-estimons l'intégrale de la fonction sinus.}$$

En posant $\lambda = \left(\frac{5\pi}{2q}\right)^{1/5}$, on obtient :

$$(F.7) \quad D_{\pm} \left(+\frac{\pi}{2}\right) = \left\{ II + i\lambda \left(1 + \cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right)\right) \sigma_z + i\lambda \sin \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \sigma_y \right\} D_{\pm} \left(-\frac{\pi}{2}\right)$$

En utilisant :

$$(F.8) \quad \begin{cases} B_{\pm} \left(-\frac{\pi}{2}\right) = C_{\pm} \left(-\frac{\pi}{2}\right) = D_{\pm} \left(-\frac{\pi}{2}\right) \\ B_{\pm} \left(+\frac{\pi}{2}\right) = -C_{\pm} \left(+\frac{\pi}{2}\right) = -\exp \left(-i \frac{q}{2} I_{n-2} \cdot \sigma_x\right) \cdot D_{\pm} \left(+\frac{\pi}{2}\right) \end{cases}$$

on obtient :

$$(F.9) \quad B_{\pm} \left(+\frac{\pi}{2}\right) = - \left[\cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) II + 2i\lambda \cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \sigma_z - i \sin \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \sigma_x \right] B_{\pm} \left(-\frac{\pi}{2}\right)$$

Nous normalisons à l'unité la matrice reliant $B_{\pm} \left(+\frac{\pi}{2}\right)$ à $B_{\pm} \left(-\frac{\pi}{2}\right)$ en multipliant le second membre par $\left(1 - 2\lambda^2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right)\right)$. Cette normalisation nous permet d'avoir les termes à l'ordre 2 en λ .

On obtient alors les équations (II.86) :

$$(F.10) \quad \begin{cases} \alpha_1 = -\cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \left(1 - 2\lambda^2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right)\right) \\ \alpha_2 = -\cos \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \cdot 2\lambda \\ \beta_1 = 0 \\ \beta_2 = \sin \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \left(1 - 2\lambda^2 \cos^2 \left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right)\right) \end{cases}$$

Remarque 1. Puisque $\lambda^2 = \left(\frac{5\pi}{2q}\right)^{2/5}$, le premier terme correctif à l'approximation adiabatique est en $\left(\frac{1}{q}\right)^{2/5}$; cela a pour conséquence que q doit être très grand pour que cette approximation soit valable.

Elle n'est donc utilisable que dans une toute petite zone des faibles paramètres d'impact.

Remarque 2. Bien que sur le plan physique une meilleure approximation de ce calcul n'ait pas beaucoup de sens, on peut évaluer avec plus de précision les intégrales de $\cos\left(q \frac{\varepsilon^{n-1}}{n-1}\right)$ et $\sin\left(q \frac{\varepsilon^{n-1}}{n-1}\right)$ en utilisant les intégrales définies suivantes :

$$(F.11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} x^{p-1} \cdot \cos x \cdot dx = \Gamma(p) \cdot \cos\left(p \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{avec } p^2 < 1 \\ \int_0^{\infty} x^{p-1} \cdot \sin x \cdot dx = \Gamma(p) \cdot \sin\left(p \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{avec } p^2 < 1 \end{array} \right.$$

On obtient alors aisément :

$$\int_{-\pi/2}^0 d\phi \cos(2 g_n(\phi)) \approx \left(\frac{n-1}{q}\right)^{\frac{1}{n-1}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{n-1}\right) \cos \frac{\pi}{2(n-1)}$$

$$\int_{-\pi/2}^0 d\phi \sin(2 g_n(\phi)) \approx \left(\frac{n-1}{q}\right)^{\frac{1}{n-1}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{n-1}\right) \sin \frac{\pi}{2(n-1)}$$

Les relations (F.10) doivent alors être remplacées par (F.12) :

$$(F.12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = -\cos\left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \\ \alpha_2 = -2 \left(\frac{n-1}{q}\right)^{1/(n-1)} \Gamma\left(\frac{n}{n-1}\right) \cos\left[\frac{q}{2} I_{n-2} - \frac{\pi}{2(n-1)}\right] \\ \beta_1 = 0 \\ \beta_2 = \sin\left(\frac{q}{2} I_{n-2}\right) \end{array} \right.$$

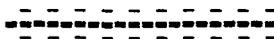
Les expressions (II.87) donnant P_1 et P_2 sont légèrement modifiées; et en prenant la moyenne sur quelques périodes en q, nous obtenons :

$$P_1 \approx \frac{4}{3} (1 - 0,50 \lambda^2) \quad \text{et} \quad P_2 \approx \frac{4}{5} (1 + 1,05 \lambda^2)$$

ce qui donne des pentes moyennes légèrement différentes de celles adoptées et, pour les sections efficaces, une valeur légèrement supérieure pour σ_1 et inférieure pour σ_2 (1 à 2%).

o o o o

A P P E N D I C E G



CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE ANTISYMETRISÉS DE \vec{P}_A^2 ET $(3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2)$



1 - Définitions et rappels

- Nous nous intéresserons ici uniquement aux fonctions d'onde $\Phi(ab|12)$ à deux électrons, notés 1 et 2, dont les états sont désignés par a et b. On désigne par $\tilde{\Phi}(ab)$ la fonction d'onde antisymétrisée. Pour quelque opérateur \mathcal{U} nous avons (¹⁰⁵), éq. (4.5-b)) :

$$(G.1) \quad \langle \tilde{\Phi}(ab) | \mathcal{U} | \tilde{\Phi}(a'b') \rangle = \langle \Phi(ab|12) | \mathcal{U} | \Phi(ab|12) \rangle - \langle \Phi(ab|12) | \mathcal{U} | \Phi(a'b'|21) \rangle$$

- Si l'opérateur est de la forme $\mathcal{F} = f(1) + f(2)$, l'expression (G.1) donne en particulier (si les états a et b sont orthogonaux) :

$$(G.2) \quad \langle \tilde{\Phi}(ab) | \mathcal{F} | \tilde{\Phi}(ab) \rangle = \langle a | f | a \rangle + \langle b | f | b \rangle$$

- Si l'opérateur est de la forme $\mathcal{G} = g(1,2) = g(2,1)$, nous obtenons, en notant par $|a'b' \rangle$ l'état $|\Phi(a'b'|12)\rangle$ où les électrons sont classés suivant l'ordre naturel 1, 2 :

$$(G.3) \quad \langle \tilde{\Phi}(ab) | \mathcal{G} | \tilde{\Phi}(ab) \rangle = \langle ab | g | ab \rangle - \langle ab | g | ba \rangle$$

Le premier terme du second membre de l'expression (G.3) est appelé terme direct et le deuxième terme terme d'échange.

- Enfin, les états a et b, caractérisés par les nombres quantiques orbitaux ℓ_a et ℓ_b , et de spin $s_a = s_b = 1/2$, des électrons individuels, peuvent être couplés, à l'aide des coefficients de CLEBSCH-GORDAN, pour construire un état de moment orbital total $\vec{L} = \vec{\ell}_a + \vec{\ell}_b$ et de spin total $\vec{S} = \vec{s}_a + \vec{s}_b$; cet état sera représenté par $|\Phi(\ell_a \ell_b L M_L S M_S | 12)\rangle$ dans une base où L et S sont découplés. L'utilisation de l'équation (G.1) amène à considérer l'état $|\Phi(\ell_a \ell_b L M_L S M_S | 21)\rangle$. Pour appliquer une expression du type (G.3), il faut remettre les électrons dans l'ordre, donc les recoupler. On utilise pour cela les règles de symétrie des coefficients de CLEBSCH-GORDAN (MESSIAH (²⁵), app. C, éq. 13-d) pour obtenir :

$$(G.4) \quad |\Phi(\ell_a \ell_b L M_L S M_S | 21)\rangle = (-)^{\ell_a + \ell_b - L + 1 - S} |\Phi(\ell_b \ell_a L M_L S M_S | 12)\rangle$$

ce qui permet d'effectuer ensuite facilement les calculs.

2 - Calcul de $\langle \vec{P}_A \rangle^2$ pour l'état 6^3P_1 du mercure

Nous ne tiendrons compte pour ce calcul que des deux électrons externes d'orbitales s et p. Nous effectuons le calcul dans la base où \vec{L} et \vec{S} sont découplés. En unités atomiques :

$$(G.5) \quad \vec{P}_A^2 = (\vec{r}(1) + \vec{r}(2))^2 = (\vec{r}(1))^2 + (\vec{r}(2))^2 + 2\vec{r}(1) \cdot \vec{r}(2)$$

On utilise l'expression (G.3), en remarquant que $\vec{r}(1) \cdot \vec{r}(2)$ ne contribue pas au terme direct :

$$(G.6) \quad \langle \tilde{\Phi}(\ell_a \ell_b L M_L S M_S) | (\vec{r}(1) + \vec{r}(2))^2 | \tilde{\Phi}(\ell_a \ell_b L M'_L S M'_S) \rangle = \delta_{M_L M'_L} \cdot \delta_{M_S M'_S} \times \\ \times \left[\langle \ell_a \ell_b L M_L S M_S | r^2(1) + r^2(2) | \ell_a \ell_b L M_L S M_S \rangle - 2 \times (-)^{\ell_a + \ell_b - L + 1 - S} \langle \ell_a \ell_b L M_L S M_S | \vec{r}(1) \cdot \vec{r}(2) | \ell_b \ell_a L M_L S M_S \rangle \right]$$

Le premier terme (terme direct) du deuxième membre de (G.6) donne :

$$(G.7) \quad \langle \ell_a \ell_b L M_L S M_S | r^2(1) + r^2(2) | \ell_a \ell_b L M_L S M_S \rangle = \langle r^2 \rangle_s + \langle r^2 \rangle_p$$

(où $\langle r^2 \rangle_s$ désigne $\langle s | r^2 | s \rangle$, etc...).

Pour calculer le deuxième terme (terme d'échange), on sépare la partie radiale de la partie angulaire en posant :

$$(G.8) \quad \vec{r}(1) = r(1) \overline{C}^{(1)}(1) \quad \text{et} \quad \vec{r}(2) = r(2) \overline{C}^{(1)}(2)$$

où $\overline{C}^{(1)}$ désigne le tenseur de RACAH (²⁹) d'ordre 1.

$$(Pour \text{ un tenseur de RACAH } (^{29}) \text{ d'ordre } \ell, \quad \overline{C}_m^{(\ell)} = \left[\frac{4\pi}{(2\ell+1)} \right]^{1/2} Y_{\ell m}.)$$

Nous obtenons ainsi :

$$(G.9) \quad \langle \ell_a \ell_b L M_L S M_S | \vec{r}(1) \cdot \vec{r}(2) | \ell_b \ell_a L M'_L S M'_S \rangle = |\langle \ell_a | r | \ell_b \rangle|^2 \langle \ell_a \ell_b L M_L S M_S | \overline{C}^{(1)}(1) \times \\ \times \overline{C}^{(1)}(2) | \ell_b \ell_a L M'_L S M'_S \rangle$$

L'opérateur $\overline{C}^{(1)}(1) \cdot \overline{C}^{(1)}(2)$ n'agit que sur la partie orbitale de la fonction d'onde; il est invariant par rotation, c'est donc un scalaire (tenseur d'ordre 0) dans l'espace de moment cinétique total L, comme dans l'espace de spin. Il est diagonal en M_L et M_S . Son élément de matrice se calcule aisément (²⁵), app. C, éq. 91) :

$$(G.10) \langle \ell_a \ell_b LM_L SM_S | \bar{C}^{(1)}(1) \cdot \bar{C}^{(1)}(2) | \ell_b \ell_a LM'_L SM'_S \rangle = (-)^{L+2\ell_a} \begin{Bmatrix} \ell_a & 1 & \ell_b \\ \ell_a & L & \ell_b \end{Bmatrix} \langle \ell_a | | \bar{C}^{(1)} | | \ell_b \rangle \langle \ell_b | | \bar{C}^{(1)} | | \ell_a \rangle \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S}$$

Pour l'état 6^3P_1 du mercure, les valeurs numériques à utiliser sont les suivantes :

$$\ell_a = 0, \quad \ell_b = 1, \quad L = 1, \quad S = 1, \quad \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{array} \right\} = \frac{1}{3}$$

De plus :

$$(G.11) \langle \ell | | \bar{C}^{(k)} | | \ell' \rangle = (-)^k \langle \ell' | | \bar{C}^{(k)} | | \ell \rangle = \sqrt{(2\ell'+1)(2\ell+1)} \begin{Bmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}$$

pour $k = 1$, cette expression devient :

$$(G.12) \quad \langle \ell | | \bar{C}^{(1)} | | \ell' \rangle = (-)^{\ell} \sqrt{\ell} \quad \text{si } \ell = \ell' \pm 1$$

$$\langle 1 | | \bar{C}^{(1)} | | 0 \rangle = - \langle 0 | | \bar{C}^{(1)} | | 1 \rangle = 1$$

L'expression (G.9) est égale à $+\frac{1}{3} |\langle r \rangle_{sp}|^2$ et en reportant cette valeur dans (G.6), nous obtenons :

$$(G.13) \quad \langle \vec{P}_A^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s - \frac{2}{3} |\langle r \rangle_{sp}|^2$$

Si on effectue ensuite le couplage $\vec{L} + \vec{S} \rightarrow J$, l'opérateur \vec{P}_A^2 étant un scalaire, il suffit de multiplier par $\frac{\sqrt{2J+1}}{\sqrt{2L+1}}$ l'expression (G.13) pour avoir sa valeur à l'intérieur d'un niveau de J donné.

Pour l'état 6^3P_1 ce rapport est égal à 1, donc l'expression (G.13) donne la valeur correcte de $\langle \vec{P}_A^2 \rangle$ à l'intérieur de cet état.

3 - Calcul de $\langle 3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2 \rangle$ pour l'état 6^3P_1 du mercure

Nous procédons de la même façon que pour le calcul précédent. En unités atomiques :

$$(G.14) \quad (3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2) = (3z^2(1) - \vec{r}(1)^2) + (3z^2(2) - \vec{r}(2)^2) + 2(3z(1).z(2) - \vec{r}(1).\vec{r}(2))$$

En reportant ce développement dans (G.3), seuls les deux premiers termes entre crochets du second membre de (G.14) interviennent dans le calcul du terme direct, et seul le troisième terme dans celui du terme d'échange. En introduisant les tenseurs de RACAH d'ordre 2 (2^2) :

$$3z^2(1) - \vec{r}(1)^2 = 2r^2(1) \cdot \bar{C}_0^{(2)}(1) \quad \text{et} \quad 3z^2(2) - \vec{r}(2)^2 = 2r^2(2) \cdot \bar{C}_0^{(2)}(2)$$

Dans notre application au cas du mercure, seule l'orbitale p a un moment quadrupolaire différent de zéro. La partie radiale de l'élément de matrice donne : $\langle r^2 \rangle_p$; pour la partie angulaire, l'opérateur $\bar{C}_0^{(2)}$ est proportionnel (à l'intérieur du niveau considéré) à l'opérateur $(L_z^2 - \frac{L^2}{3})$. Le coef-

coefficent de proportionnalité est égal au rapport des éléments de matrice réduit . Or :

$$(G.15) \quad \langle 1 || L_z^2 - \frac{L^2}{3} || 1 \rangle = \langle 1 || \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 11T_0^{(2)} || 1 \rangle = \sqrt{\frac{10}{3}}$$

$$(G.16) \quad \langle \ell_a \ell_b L || \bar{C}^{(2)}(2) || \ell_a \ell_b L \rangle = (-)^{L+\ell_a+\ell_b} (2L+1) \begin{Bmatrix} \ell_b & 2 & \ell_b \\ L & \ell_a & L \end{Bmatrix} \langle \ell_b || \bar{C}^{(2)} || \ell_b \rangle$$

De plus : $\langle 1 || \bar{C}^{(2)} || 1 \rangle = -\sqrt{\frac{6}{5}}$ et $\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} = \frac{1}{3}$

Nous en déduisons qu'à l'intérieur du niveau, de L donné, nous pouvons écrire :

$$(G.17) \quad 2 \langle r^2 \rangle_p \bar{C}_0^{(2)} = -\frac{6}{5} (L_z^2 - \frac{L^2}{3}) \cdot \langle r^2 \rangle_p$$

- Dans le terme d'échange, l'opérateur $(3 z(1) \cdot z(2) - \vec{r}(1) \cdot \vec{r}(2))$ est aussi un opérateur tensoriel du 2ème ordre construit à partir des tenseurs $\bar{C}^{(1)}(1)$ et $\bar{C}^{(1)}(2)$:

$$(G.18) \quad (3 z(1) \cdot z(2) - \vec{r}(1) \cdot \vec{r}(2)) = \sqrt{6} r(1) \cdot r(2) (\bar{C}^{(1)}(1) \otimes \bar{C}^{(1)}(2))_0^{(2)}$$

Les éléments de matrice de cet opérateur (G.18) sont donc proportionnels (théorème de WIGNER-ECKART) à ceux de $(L_z^2 - \frac{L^2}{3})$ et le coefficient de proportionnalité est égal au rapport des éléments de matrice réduits. On utilise $(^{25})$, app. C, éq. 88) :

$$(G.19) \quad \langle \ell_a \ell_b L || (\bar{C}^{(1)}(1) \otimes \bar{C}^{(1)}(2)) || \ell_b \ell_a L \rangle = (2L+1) \sqrt{5} \begin{Bmatrix} \ell_b & \ell_a & L \\ 1 & 1 & 2 \\ \ell_a & \ell_b & L \end{Bmatrix} \langle \ell_a || \bar{C}^{(1)} || \ell_b \rangle \langle \ell_b || \bar{C}^{(1)} || \ell_a \rangle$$

On utilise les valeurs numériques données plus haut :

$$\begin{Bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{Bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{9}$$

On utilise ensuite (G.4) et (G.3). Le terme d'échange se réduit à : $2 |\langle r \rangle_{sp}|^2 (L_z^2 - \frac{L^2}{3})$.

D'où la relation :

$$(G.20) \quad \langle L | (3 P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2) | L \rangle = - \left[\frac{6}{5} \langle r^2 \rangle_p - 2 |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right] (L_z^2 - \frac{L^2}{3}) II_S$$

On recouple ensuite \vec{L} et \vec{S} . Il suffit de multiplier le coefficient du second membre par $(-\frac{1}{2})$ pour le niveau 6^3P_1 . On utilise $(^{25})$, app. C, éq. 89) pour obtenir :

$$(G.21) \quad \langle J | (3 P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2) | J \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{6}{5} \langle r^2 \rangle_p - 2 |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right] (J_z^2 - \frac{J^2}{3})$$

4 - Corrections à apporter au calcul précédent

Nous avons supposé pour obtenir les expressions (G.13) et (G.21) que le couplage L-S était pur. Il n'en est pas tout à fait ainsi. L'état $|\psi\rangle$ du niveau "6³P₁" du mercure est, en réalité, un mélange des états de triplet $|\psi_T\rangle$ et de singulet $|\psi_S\rangle$ correspondant aux états 6³P₁ et 6¹P₁ en couplage L-S pur. Nous désignons par λ et μ les coefficients du mélange :

$$(G.22) \quad |\psi\rangle = \lambda |\psi_T\rangle + \mu |\psi_S\rangle \quad \lambda^2 + \mu^2 = 1$$

Les opérateurs \vec{P}_A^2 et $(3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2)$ n'agissent que sur l'espace orbital et ne connectent donc que des états de même spin total. Soit \mathcal{U} un tel opérateur :

$$(G.23) \quad \langle \psi | \mathcal{U} | \psi \rangle = \lambda^2 \langle \psi_T | \mathcal{U} | \psi_T \rangle + \mu^2 \langle \psi_S | \mathcal{U} | \psi_S \rangle$$

Le terme $\langle \psi_T | \mathcal{U} | \psi_T \rangle$ a été calculé plus haut dans les paragraphes 2 et 3. Le calcul du terme $\langle \psi_S | \mathcal{U} | \psi_S \rangle$ est analogue :

le terme direct est identique à celui de $\langle \psi_T | \mathcal{U} | \psi_T \rangle$, mais par contre le terme d'échange, quoique de même valeur absolue, est de signe opposé à cause de la présence du facteur $(-)^{1-S}$. Nous obtenons alors :

$$(G.24) \quad \begin{cases} \langle \psi_T | \vec{P}_A^2 | \psi_T \rangle = \langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s - \frac{2}{3} |\langle r \rangle_{sp}|^2 \\ \langle \psi_S | \vec{P}_A^2 | \psi_S \rangle = \langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s + \frac{2}{3} |\langle r \rangle_{sp}|^2 \end{cases}$$

$$(G.25) \quad \langle \psi | \vec{P}_A^2 | \psi \rangle = \langle r^2 \rangle_p + \langle r^2 \rangle_s - \frac{2}{3} (\lambda^2 - \mu^2) |\langle r \rangle_{sp}|^2$$

De même, en recouplant L et S :

$$(G.26) \quad \begin{cases} \langle \psi_T | (3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2) | \psi_T \rangle = -\frac{1}{2} \left[-\frac{6}{5} \langle r^2 \rangle_p + 2 |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right] \left(J_z^2 - \frac{J^2}{3} \right) \\ \langle \psi_S | (3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2) | \psi_S \rangle = \left[-\frac{6}{5} \langle r^2 \rangle_p - 2 |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right] \left(J_z^2 - \frac{J^2}{3} \right) \end{cases}$$

$$(G.27) \quad \langle \psi | (3P_{Az}^2 - \vec{P}_A^2) | \psi \rangle = \left[\frac{3}{5} (\lambda^2 - 2\mu^2) \langle r^2 \rangle_p - (\lambda^2 + 2\mu^2) |\langle r \rangle_{sp}|^2 \right] \times \left(J_z^2 - \frac{J^2}{3} \right)$$

.....

A P P E N D I C E H

MATRICE DENSITE DU RAYONNEMENT DIPOLAIRE ELECTRIQUE

1)

Nous avons donné en (V-B-2) les caractéristiques de la matrice densité d'un faisceau lumineux se propageant suivant \vec{Oz} . Nous avons explicité dans les tableaux (V.14) et (V.15) les composantes de cette matrice dans certains cas utiles : polariseur linéaire, polariseur plus lame biréfringente. Dans cet appendice, nous allons en donner des expressions pour un faisceau se propageant dans une direction quelconque et expliciter les résultats pour des faisceaux se propageant suivant les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} .

On passe d'un faisceau se propageant suivant \vec{Oz} (et de polarisation repérée par rapport à \vec{Ox} et Oy) à un faisceau de direction arbitraire $\vec{Oz'}$ donnée et de polarisation repérée par rapport à Ox' et Oy' ($Ox'y'z'$ repère trirectangle et de même sens d'orientation que $Oxyz$) par une rotation du système physique constitué par le faisceau. Soient (α, β, γ) les angles d'Euler qui définissent cette rotation (nous utilisons les notations de MESSIAH ⁽²⁵⁾ app. C, éq. (43)). Désignons par a_q^k les composantes de la matrice densité du faisceau se propageant suivant \vec{Oz} . Le tableau (V.13) nous en donne les composantes :

$$(H.1) \quad \left\{ \begin{array}{ll} a_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} & a_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ a_0^1 & a_{\pm 1}^2 = 0 \\ a_{\pm 1}^1 = 0 & a_{\pm 2}^2 \end{array} \right.$$

On obtient les composantes ϕ_q^k du faisceau après rotation en appliquant la loi de rotation des opérateurs tensoriels irréductibles (MESSIAH ⁽²⁵⁾, app. C, éq. (81))

$$R_{q'}^{(k)} R_q^{-1} = \sum_{q''} T_{q''}^{(k)} \cdot R_{q''}^{(k)}$$

soit :

$$(H.2) \quad \phi_q^k = \sum_{q'} R_{qq'}^{(k)} \cdot a_{q'}^k$$

avec $R_{qq'}^{(k)}(\alpha\beta\gamma) = e^{-i\alpha q} \cdot r_{qq'}^{(k)}(\beta) \cdot e^{-i\gamma q'}$

2)

Nous allons expliciter l'expression (H.2)

k = 0

(H.3)

$$\phi_0^0 = a_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

k = 1

a) q = 0 . $\phi_0^1 = R_{00}^{(1)}(\alpha\beta\gamma) a_0^1 = r_{00}^{(1)}(\beta) \cdot a_0^1$

d'où

(H.4)

$$\phi_0^1 = \cos \beta \cdot a_0^1$$

(notons que β est l'angle entre \vec{Oz} et $\vec{Oz'}$)

b) q = ±1 . $\phi_{\pm 1}^1 = R_{\pm 1,0}^{(1)}(\alpha\beta\gamma) \cdot a_0^1 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^{\pm 1*}(\beta\alpha) \cdot a_0^1$

d'où

(H.5)

$$\phi_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta \cdot e^{\mp i\alpha} \cdot a_0^1$$

k = 2

a) q = 0 . $\phi_0^2 = \sum_{q'} R_{0q'}^{(2)}(\alpha\beta\gamma) \cdot a_{q'}^2 = \sum_{q'} (-)^{q'} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{q'*}(\beta, \gamma) \cdot a_{q'}^2$

d'où

(H.6)

$$\phi_0^2 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) a_0^2 + \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \sin^2 \beta \cdot \text{Re} [e^{-2i\gamma} \cdot a_{+2}^2]$$

b) q = ±1 . $\phi_{\pm 1}^2 = R_{\pm 1,0}^{(2)}(\alpha\beta\gamma) \cdot a_0^2 + R_{\pm 1,+2}^{(2)}(\alpha\beta\gamma) a_{+2}^2 + R_{\pm 1,-2}^{(2)}(\alpha\beta\gamma) a_{-2}^2$

On utilise : $R_{\pm 1,0}^{(2)}(\alpha\beta\gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{\pm 1*}(\beta\alpha) = \mp \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta e^{\mp i\alpha}$

$R_{\pm 1,2}^{(2)}(\alpha\beta\gamma) = e^{\mp i\alpha} \cdot r_{\pm 1,2}^{(2)}(\beta) e^{-2i\gamma}$ avec $r_{\pm 1,2}^{(2)} = \frac{1}{2} \sin \beta (1 \pm \cos \beta)$

On obtient :

(H.7)

$$\phi_{\pm 1}^2 = \mp \sqrt{\frac{3}{8}} \sin 2\beta \cdot e^{\mp i\alpha} \cdot a_0^2 \pm \frac{1}{2} e^{\mp i\alpha} \left[\sin 2\beta \cdot \text{Re} (e^{-2i\gamma} \cdot a_{+2}^2) \pm 2i \sin \beta \cdot \text{Im} (e^{-2i\gamma} \cdot a_{+2}^2) \right]$$

c) q = ±2 . On obtient de même :

(H.8)

$$\phi_{\pm 2}^2 = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta e^{\mp 2i\alpha} \cdot a_0^2 + e^{\mp 2i\alpha} \cdot \left[\cos^4 \frac{\beta}{2} e^{\mp 2i\gamma} a_{\pm 2}^2 + \sin^4 \frac{\beta}{2} e^{\pm 2i\gamma} a_{\mp 2}^2 \right]$$

Nous avons utilisé les expressions de $r_{qq'}^{(2)}(\beta)$ données par EDMONDS (32).

3) Faisceau se propageant suivant \vec{Ox}

Nous effectuons une simple rotation de $+\pi/2$ autour de \vec{Oy} caractérisée par $\alpha = 0, \beta = +\pi/2, \gamma = 0$. Dans cette rotation, \vec{e}_x devient $-\vec{e}_z$. En utilisant les expressions (H.3) ... (H.8) nous obtenons :

(H.9)

$\phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$	$\phi_0^2 = -\frac{1}{2\sqrt{6}} + \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \text{Re}(a_{+2}^2)$
$\phi_0^1 = 0$	$\phi_{\pm 1}^2 = i \cdot \text{Im}(a_{+2}^2)$
$\phi_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0^1$	$\phi_{\pm 2}^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \text{Re}(a_{+2}^2)$

α) Cas d'une polarisation rectiligne :

Il suffit d'utiliser les expressions (V.14) et les reporter dans (H.9); ϕ devient l'angle du polariseur avec \vec{Oz} .

β) Polarisation circulaire :

On utilise de même les expressions (V.14). On obtient alors le tableau suivant (H.10) :

(H.10)

Polarisation	Naturelle	Circulaire		Rectiligne; $\phi = (\vec{Oz}, \vec{e}_\lambda)$				
		σ_+	σ_-	ϕ	0	$\pi/2$	$\pi/4$	$3\pi/4$
ϕ_0^0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
ϕ_0^1	0	0	0	0	0	0	0	0
$\phi_{\pm 1}^1$	0	$\mp \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	0	0	0	0	0
ϕ_0^2	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}} (3\cos^2\phi - 1)$	$-\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$
$\phi_{\pm 1}^2$	0	0	0	$\frac{i}{2} \sin 2\phi$	0	0	$\frac{i}{2}$	$-\frac{i}{2}$
$\phi_{\pm 2}^2$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \sin^2 \phi$	0	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Faisceau se propageant suivant \vec{Ox}

4) Faisceau se propageant suivant Oy

Nous prenons comme angles de rotation : $\alpha = \pi/2, \beta = \pi/2$. Avec ce choix, \vec{Oz} vient par rotation sur \vec{Oy} et \vec{e}_x vient sur $-\vec{e}_z$. Pour obtenir les composantes de la matrice densité, il suffit d'utiliser les expressions du tableau (H.9) en multipliant chacune par $e^{-iq \pi/2}$

(H.11)

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \phi_0^1 = 0 \\ \phi_{\pm 1}^1 = \frac{i}{\sqrt{2}} \cdot a_0^1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_0^2 = -\frac{1}{2\sqrt{6}} + \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \text{Re}(a_{+2}^2) \\ \phi_{\pm 1}^2 = \pm \text{Im}(a_{+2}^2) \\ \phi_{\pm 2}^2 = -\left[\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \text{Re}(a_{+2}^2) \right] \end{array} \right.$$

On obtient de même pour une polarisation rectiligne (l'angle ϕ étant l'angle du polariseur avec \vec{Oz}) et pour des polarisations circulaires :

Polarisation	Naturelle	Circulaire		Rectiligne; $\phi = (\vec{Oz}, \vec{e}_\lambda)$				
		σ_+	σ_-		ϕ	0	$\pi/2$	$\pi/4$
ϕ_0^0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
ϕ_0^1	0	0	0	0	0	0	0	0
$\phi_{\pm 1}^1$	0	$+\frac{i}{2}$	$-\frac{i}{2}$	0	0	0	0	0
ϕ_0^2	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}(3\cos^2\phi-1)$	$-\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$
$\phi_{\pm 1}^2$	0	0	0	$\pm \frac{1}{2} \sin 2\phi$	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	$\mp \frac{1}{2}$
$\phi_{\pm 2}^2$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2} \sin^2 \phi$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$

Faisceau se propageant suivant \vec{Oy}

A P P E N D I C E J

COEFFICIENTS (3-j), (6-j) ET (9-j)

=====

I - EXTRAIT DE TABLE DE COEFFICIENTS (3-j) (³⁰)

Nous reproduisons quelques pages de la table de coefficients (3-j) établie par ROTENBERG, BIVINS, METROPOLIS et WOOTEN. Ces pages contiennent la plupart des coefficients (3-j) qui sont utiles dans les applications des formules du chapitre V.

- Les coefficients (3-j) : $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ sont tabulés avec le nombre quantique j_1

variant le plus lentement et le nombre quantique m_2 le plus rapidement.

- Les coefficients tabulés sont ceux pour lesquels :

$$j_1 \geq j_2 \geq j_3 \quad \text{et} \quad m_2 \leq 0$$

Tout coefficient (3-j) peut se mettre sous cette forme en utilisant les règles de symétrie classique.

- Les carrés des coefficients (3-j) sont des fractions rationnelles irréductibles, dont on décompose le numérateur et le dénominateur en nombres premiers.

- La table donne pour chaque coefficient les puissances des nombres premiers successifs (2, 3, 5, 7; 11, 13, 17, 19; 23, 29, 31) entrant dans l'évaluation du carré du coefficient.

- Les puissances négatives sont soulignées; les positives ne le sont pas; la virgule sépare les puissances des quatre premiers nombres premiers de celles des autres.

- Si un astérisque précède la liste de ces puissances, le coefficient (3-j) est négatif (positif s'il n'y en a pas).

II - EXTRAIT DE TABLE DE COEFFICIENTS { 6-j } (³⁰)

Nous reproduisons quelques pages de la table de coefficients (6-j) établie par ROTENBERG, BIVINS, METROPOLIS et WOOTEN. Ces pages contiennent la plupart des coefficients (6-j) qui sont utiles dans les applications des formules des chapitres I à V.

- les coefficients (6-j) : $\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \end{array} \right\}$ sont tabulés avec, comme plus grand paramètre : j_1 , puis ensuite j_2 ; dans le cas où $j_1 = j_2$, on les place de façon à avoir : $\ell_1 > \ell_2$.

Pour les mettre sous cette forme, on utilise les règles de symétrie classiques.

- les carrés des coefficients (6-j) sont des fractions rationnelles irréductibles, dont on décompose le numérateur et le dénominateur en nombres premiers.

- la table donne pour chaque coefficient les puissances des nombres premiers successifs entrant dans l'évaluation du carré du coefficient.

- les puissances négatives sont soulignées; les positives ne le sont pas; la virgule sépare les puissances des quatre premiers nombres premiers de celles des autres.

- si un astérisque précède la liste, le coefficient (6-j) est négatif (positif s'il n'y en a pas).

- Au delà du 11^{ème} nombre premier qui est 31, on n'indique plus les puissances, mais le facteur restant lui-même, entre parenthèses et élevé au carré.

- Les zéros que l'on peut prévoir facilement par des raisonnements géométriques sont omis. Les zéros accidentels par un seul 0.

j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3		j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3	
1/2	1/2	0	1/2	-1/2	0	<u>1</u>	2	2	1	1	-1	0	* <u>111</u>
1	1/2	1/2	0	-1/2	1/2	<u>11</u>	2	2	1	1	0	-1	<u>101</u>
1	1/2	1/2	1	-1/2	-1/2	* <u>01</u>	2	2	1	2	-2	0	<u>111</u>
1	1	0	0	0	0	* <u>01</u>	2	2	1	2	-1	-1	* <u>011</u>
1	1	0	1	-1	0	<u>01</u>	2	2	2	-2	0	2	<u>1011</u> ,
1	1	1	-1	0	1	<u>11</u>	2	2	2	-1	-1	2	* <u>0111</u> ,
1	1	1	0	-1	1	* <u>11</u>	2	2	2	-1	0	1	<u>1011</u> ,
1	1	1	0	0	0	0	2	2	2	0	-2	2	<u>1011</u> ,
1	1	1	1	-1	0	<u>11</u>	2	2	2	0	-1	1	<u>1011</u> ,
1	1	1	1	0	-1	* <u>11</u>	2	2	2	0	0	0	* <u>1011</u> ,
3/2	1	1/2	-1/2	0	1/2	* <u>11</u>	2	2	2	1	-2	1	* <u>0111</u> ,
3/2	1	1/2	1/2	-1	1/2	<u>21</u>	2	2	2	1	-1	0	<u>1011</u> ,
3/2	1	1/2	1/2	0	-1/2	<u>11</u>	2	2	2	1	0	-1	<u>1011</u> ,
3/2	1	1/2	3/2	-1	-1/2	* <u>2</u>	2	2	2	2	-2	0	<u>1011</u> ,
3/2	3/2	0	1/2	-1/2	0	* <u>2</u>	2	2	2	2	-1	-1	* <u>0111</u> ,
3/2	3/2	0	3/2	-3/2	0	<u>2</u>	2	2	2	2	0	-2	<u>1011</u> ,
3/2	3/2	1	-1/2	-1/2	1	<u>111</u>	5/2	3/2	1	-1/2	-1/2	1	* <u>201</u>
3/2	3/2	1	1/2	-3/2	1	* <u>101</u>	5/2	3/2	1	1/2	-3/2	1	<u>211</u>
3/2	3/2	1	1/2	-1/2	0	* <u>211</u>	5/2	3/2	1	1/2	-1/2	0	<u>101</u>
3/2	3/2	1	3/2	-3/2	0	<u>211</u>	5/2	3/2	1	3/2	-3/2	0	* <u>011</u>
3/2	3/2	1	3/2	-1/2	-1	* <u>101</u>	5/2	3/2	1	3/2	-1/2	-1	* <u>101</u>
2	1	1	-1	0	1	* <u>101</u>	5/2	3/2	1	5/2	-3/2	-1	<u>11</u>
2	1	1	0	-1	1	<u>111</u>	5/2	2	1/2	-1/2	0	1/2	<u>101</u>
2	1	1	0	0	0	<u>111</u>	5/2	2	1/2	1/2	-1	1/2	* <u>011</u>
2	1	1	1	-1	0	* <u>101</u>	5/2	2	1/2	1/2	0	-1/2	* <u>101</u>
2	1	1	1	0	-1	* <u>101</u>	5/2	2	1/2	3/2	-2	1/2	<u>111</u>
2	1	1	2	-1	-1	<u>001</u>	5/2	2	1/2	3/2	-1	-1/2	<u>111</u>
2	3/2	1/2	0	-1/2	1/2	* <u>101</u>	5/2	2	1/2	5/2	-2	-1/2	* <u>11</u>
2	3/2	1/2	1	-3/2	1/2	<u>201</u>	5/2	2	3/2	-3/2	0	3/2	* <u>0111</u> ,
2	3/2	1/2	1	-1/2	-1/2	<u>211</u>	5/2	2	3/2	-1/2	-1	3/2	<u>2211</u> ,
2	3/2	1/2	2	-3/2	-1/2	* <u>001</u>	5/2	2	3/2	-1/2	0	1/2	<u>1011</u> ,
2	3/2	3/2	-1	-1/2	3/2	<u>101</u>	5/2	2	3/2	1/2	-2	3/2	* <u>0011</u> ,
2	3/2	3/2	0	-3/2	3/2	* <u>201</u>	5/2	2	3/2	1/2	-1	1/2	* <u>2111</u> ,
2	3/2	3/2	0	-1/2	1/2	* <u>201</u>	5/2	2	3/2	1/2	0	-1/2	<u>1011</u> ,
2	3/2	3/2	1	-3/2	1/2	<u>101</u>	5/2	2	3/2	3/2	-2	1/2	<u>3111</u> ,
2	3/2	3/2	1	-1/2	-1/2	0	5/2	2	3/2	3/2	-1	-1/2	<u>1111</u> ,
2	3/2	3/2	2	-3/2	-1/2	* <u>101</u>	5/2	2	3/2	3/2	0	-3/2	* <u>0111</u> ,
2	3/2	3/2	2	-1/2	-3/2	<u>101</u>	5/2	2	3/2	5/2	-2	-1/2	* <u>1101</u> ,
2	2	0	0	0	0	<u>001</u>	5/2	2	3/2	5/2	-1	-3/2	<u>1001</u> ,
2	2	0	1	-1	0	* <u>001</u>	5/2	5/2	0	1/2	-1/2	0	<u>11</u>
2	2	0	2	-2	0	<u>001</u>	5/2	5/2	0	3/2	-3/2	0	* <u>11</u>
2	2	1	-1	0	1	* <u>101</u>	5/2	5/2	0	5/2	-5/2	0	<u>11</u>
2	2	1	0	-1	1	<u>101</u>	5/2	5/2	1	-1/2	-1/2	1	* <u>0111</u> ,
2	2	1	0	0	0	0	5/2	5/2	1	1/2	-3/2	1	<u>3111</u> ,
2	2	1	1	-2	1	* <u>011</u>	5/2	5/2	1	1/2	-1/2	0	<u>1111</u> ,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}^2$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}^2$$

j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3		j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3	
5/2	5/2	1	3/2	-5/2	1	*0 <u>101</u> ,	3	2	2	2	0	-2	<u>1001</u> ,
5/2	5/2	1	3/2	-3/2	0	* <u>1111</u> ,	3	2	2	3	-2	-1	<u>1001</u> ,
5/2	5/2	1	3/2	-1/2	-1	<u>3111</u> ,	3	2	2	3	-1	-2	* <u>1001</u> ,
5/2	5/2	1	5/2	-5/2	0	<u>1111</u> ,	3	5/2	1/2	0	-1/2	1/2	<u>1001</u> ,
5/2	5/2	1	5/2	-3/2	-1	* <u>0101</u> ,	3	5/2	1/2	1	-3/2	1/2	* <u>0101</u> ,
5/2	5/2	2	-3/2	-1/2	2	<u>2211</u> ,	3	5/2	1/2	1	-1/2	-1/2	* <u>1101</u> ,
5/2	5/2	2	-1/2	-3/2	2	* <u>2211</u> ,	3	5/2	1/2	2	-5/2	1/2	<u>1101</u> ,
5/2	5/2	2	-1/2	-1/2	1	0	3	5/2	1/2	2	-3/2	-1/2	<u>1111</u> ,
5/2	5/2	2	1/2	-5/2	2	<u>2001</u> ,	3	5/2	1/2	3	-5/2	-1/2	* <u>0001</u> ,
5/2	5/2	2	1/2	-3/2	1	<u>0011</u> ,	3	5/2	3/2	-1	-1/2	3/2	* <u>2211</u> ,
5/2	5/2	2	1/2	-1/2	0	* <u>2111</u> ,	3	5/2	3/2	0	-3/2	3/2	<u>1111</u> ,
5/2	5/2	2	3/2	-5/2	1	* <u>1001</u> ,	3	5/2	3/2	0	-1/2	1/2	<u>0011</u> ,
5/2	5/2	2	3/2	-3/2	0	<u>2111</u> ,	3	5/2	3/2	1	-5/2	3/2	* <u>3001</u> ,
5/2	5/2	2	3/2	-1/2	-1	<u>0011</u> ,	3	5/2	3/2	1	-3/2	1/2	* <u>3111</u> ,
5/2	5/2	2	5/2	-5/2	0	<u>2111</u> ,	3	5/2	3/2	1	-1/2	-1/2	<u>2111</u> ,
5/2	5/2	2	5/2	-3/2	-1	* <u>1001</u> ,	3	5/2	3/2	2	-5/2	1/2	<u>2111</u> ,
5/2	5/2	2	5/2	-1/2	-2	<u>2001</u> ,	3	5/2	3/2	2	-3/2	-1/2	<u>2101</u> ,
3	3/2	3/2	-1	-1/2	3/2	* <u>0011</u> ,	3	5/2	3/2	2	-1/2	-3/2	* <u>1001</u> ,
3	3/2	3/2	0	-3/2	3/2	<u>2011</u> ,	3	5/2	3/2	3	-5/2	-1/2	* <u>3011</u> ,
3	3/2	3/2	0	-1/2	1/2	<u>2211</u> ,	3	5/2	3/2	3	-3/2	-3/2	<u>3101</u> ,
3	3/2	3/2	1	-3/2	1/2	* <u>0011</u> ,	3	5/2	5/2	-2	-1/2	5/2	<u>2111</u> ,
3	3/2	3/2	1	-1/2	-1/2	* <u>0111</u> ,	3	5/2	5/2	-1	-3/2	5/2	* <u>0101</u> ,
3	3/2	3/2	2	-3/2	-1/2	<u>1001</u> ,	3	5/2	5/2	-1	-1/2	3/2	* <u>1111</u> ,
3	3/2	3/2	2	-1/2	-3/2	<u>1001</u> ,	3	5/2	5/2	0	-5/2	5/2	<u>2211</u> ,
3	3/2	3/2	3	-3/2	-3/2	* <u>0001</u> ,	3	5/2	5/2	0	-3/2	3/2	<u>2211</u> ,
3	2	1	-1	0	1	<u>1011</u> ,	3	5/2	5/2	0	-1/2	1/2	* <u>2211</u> ,
3	2	1	0	-1	1	* <u>0011</u> ,	3	5/2	5/2	1	-5/2	3/2	* <u>0101</u> ,
3	2	1	0	0	0	* <u>0111</u> ,	3	5/2	5/2	1	-3/2	1/2	* <u>1111</u> ,
3	2	1	1	-2	1	<u>0111</u> ,	3	5/2	5/2	1	-1/2	-1/2	<u>2111</u> ,
3	2	1	1	-1	0	<u>3111</u> ,	3	5/2	5/2	2	-5/2	1/2	<u>2111</u> ,
3	2	1	1	0	-1	<u>1011</u> ,	3	5/2	5/2	2	-3/2	-1/2	* <u>2101</u> ,
3	2	1	2	-2	0	* <u>0101</u> ,	3	5/2	5/2	2	-1/2	-3/2	* <u>2101</u> ,
3	2	1	2	-1	-1	* <u>1101</u> ,	3	5/2	5/2	3	-5/2	-1/2	* <u>1211</u> ,
3	2	1	3	-2	-1	<u>0001</u> ,	3	5/2	5/2	3	-3/2	-3/2	<u>2201</u> ,
3	2	2	-2	0	2	* <u>1001</u> ,	3	5/2	5/2	3	-1/2	-5/2	* <u>1211</u> ,
3	2	2	-1	-1	2	<u>1111</u> ,	3	3	0	0	0	0	* <u>0001</u> ,
3	2	2	-1	0	1	<u>0011</u> ,	3	3	0	1	-1	0	<u>0001</u> ,
3	2	2	0	-2	2	* <u>1011</u> ,	3	3	0	2	-2	0	* <u>0001</u> ,
3	2	2	0	-1	1	* <u>1011</u> ,	3	3	0	3	-3	0	<u>0001</u> ,
3	2	2	0	0	0	0	3	3	1	-1	0	1	<u>1001</u> ,
3	2	2	1	-2	1	<u>1111</u> ,	3	3	1	0	-1	1	* <u>1001</u> ,
3	2	2	1	-1	0	<u>0011</u> ,	3	3	1	0	0	0	0
3	2	2	1	0	-1	* <u>0011</u> ,	3	3	1	1	-2	1	<u>2111</u> ,
3	2	2	2	-2	0	* <u>1001</u> ,	3	3	1	1	-1	0	<u>2101</u> ,
3	2	2	2	-1	-1	0	3	3	1	1	0	-1	* <u>1001</u> ,

j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3		j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3	
3	3	1	2	-3	1	* <u>200</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	-1/2	-1	3/2	* <u>10</u> <u>11</u> ,
3	3	1	2	-2	0	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	-1/2	0	1/2	* <u>22</u> <u>11</u> ,
3	3	1	2	-1	-1	<u>21</u> <u>11</u> ,	7/2	2	3/2	1/2	-2	3/2	<u>30</u> <u>11</u> ,
3	3	1	3	-3	0	<u>210</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	1/2	-1	1/2	<u>11</u> <u>11</u> ,
3	3	1	3	-2	-1	* <u>200</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	1/2	0	-1/2	<u>22</u> <u>11</u> ,
3	3	2	-2	0	2	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	3/2	-2	1/2	* <u>300</u> <u>1</u> ,
3	3	2	-1	-1	2	<u>10</u> <u>11</u> ,	7/2	2	3/2	3/2	-1	-1/2	* <u>100</u> <u>1</u> ,
3	3	2	-1	0	1	* <u>111</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	3/2	0	-3/2	* <u>200</u> <u>1</u> ,
3	3	2	0	-2	2	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	5/2	-2	-1/2	<u>310</u> <u>1</u> ,
3	3	2	0	-1	1	* <u>111</u> <u>1</u> ,	7/2	2	3/2	5/2	-1	-3/2	<u>100</u> <u>1</u> ,
3	3	2	0	0	0	<u>21</u> <u>11</u> ,	7/2	2	3/2	7/2	-2	-3/2	* <u>3</u>
3	3	2	1	-3	2	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	-1/2	-1/2	1	<u>200</u> <u>1</u> ,
3	3	2	1	-2	1	<u>200</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	1/2	-3/2	1	* <u>300</u> <u>1</u> ,
3	3	2	1	-1	0	* <u>211</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	1/2	-1/2	0	* <u>100</u> <u>1</u> ,
3	3	2	1	0	-1	* <u>111</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	3/2	-5/2	1	<u>310</u> <u>1</u> ,
3	3	2	2	-3	1	* <u>211</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	3/2	-3/2	0	<u>21</u> <u>11</u> ,
3	3	2	2	-2	0	0	7/2	5/2	1	3/2	-1/2	-1	<u>21</u> <u>11</u> ,
3	3	2	2	-1	-1	<u>200</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	5/2	-5/2	0	* <u>200</u> <u>1</u> ,
3	3	2	2	0	-2	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	1	5/2	-3/2	-1	* <u>301</u> <u>1</u> ,
3	3	2	3	-3	0	<u>21</u> <u>11</u> ,	7/2	5/2	1	7/2	-5/2	-1	<u>3</u>
3	3	2	3	-2	-1	* <u>211</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	-3/2	-1/2	2	* <u>010</u> <u>1</u> ,
3	3	2	3	-1	-2	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	-1/2	-3/2	2	<u>32</u> <u>11</u> ,
3	3	3	-3	0	3	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	-1/2	-1/2	1	<u>22</u> <u>11</u> ,
3	3	3	-2	-1	3	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	1/2	-5/2	2	* <u>120</u> <u>1</u> ,
3	3	3	-2	0	2	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	1/2	-3/2	1	* <u>321</u> <u>1</u> ,2
3	3	3	-1	-2	3	<u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	1/2	-1/2	0	* <u>111</u> <u>1</u> ,
3	3	3	-1	-1	2	0	7/2	5/2	2	3/2	-5/2	1	<u>31</u> <u>11</u> ,
3	3	3	-1	0	1	* <u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	3/2	-3/2	0	<u>200</u> <u>1</u> ,
3	3	3	0	-3	3	* <u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	3/2	-1/2	-1	* <u>210</u> <u>1</u> ,
3	3	3	0	-2	2	* <u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	5/2	-5/2	0	* <u>211</u> <u>1</u> ,
3	3	3	0	-1	1	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	5/2	-3/2	-1	* <u>320</u> <u>1</u> ,
3	3	3	0	0	0	0	7/2	5/2	2	5/2	-1/2	-2	<u>220</u> <u>1</u> ,
3	3	3	1	-3	2	<u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	5/2	2	7/2	-5/2	-1	<u>32</u> <u>1</u>
3	3	3	1	-2	1	0	7/2	5/2	2	7/2	-3/2	-2	* <u>12</u>
3	3	3	1	-1	0	* <u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	-1/2	0	1/2	* <u>100</u> <u>1</u> ,
3	3	3	1	0	-1	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	1/2	-1	1/2	<u>310</u> <u>1</u> ,
3	3	3	2	-3	1	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	1/2	0	-1/2	<u>100</u> <u>1</u> ,
3	3	3	2	-2	0	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	3/2	-2	1/2	* <u>200</u> <u>1</u> ,
3	3	3	2	-1	-1	0	7/2	3	1/2	3/2	-1	-1/2	* <u>301</u> <u>1</u> ,
3	3	3	2	0	-2	* <u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	-3	1/2	<u>300</u> <u>1</u> ,
3	3	3	3	-3	0	<u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	5/2	-2	-1/2	<u>210</u> <u>1</u> ,
3	3	3	3	-2	-1	* <u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	3	1/2	7/2	-3	-1/2	* <u>3</u>
3	3	3	3	-1	-2	<u>010</u> <u>1</u> ,	7/2	3	3/2	-3/2	0	3/2	<u>21</u> <u>11</u> ,
3	3	3	3	0	-3	* <u>110</u> <u>1</u> ,	7/2	3	3/2	-1/2	-1	3/2	* <u>010</u> <u>1</u> ,
7/2	2	3/2	-3/2	0	3/2	<u>200</u> <u>1</u> ,	7/2	3	3/2	-1/2	0	1/2	* <u>210</u> <u>1</u> ,

(j_1 j_2 j_3 ;
 m_1 m_2 m_3)

(j_1, j_2, j_3)
 (m_1, m_2, m_3)

j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3		j_1	j_2	j_3	m_1	m_2	m_3	
7/2	3	3/2	1/2	-2	3/2	<u>311</u> ,	7/2	7/2	1	5/2	-3/2	-1	<u>010</u> ,
7/2	3	3/2	1/2	-1	1/2	<u>200</u> ,	7/2	7/2	1	7/2	-7/2	0	<u>320</u> ,
7/2	3	3/2	1/2	0	-1/2	* <u>210</u> ,	7/2	7/2	1	7/2	-5/2	-1	* <u>22</u>
7/2	3	3/2	3/2	-3	3/2	* <u>210</u> ,	7/2	7/2	2	-3/2	-1/2	2	* <u>010</u> ,
7/2	3	3/2	3/2	-2	1/2	* <u>310</u> ,	7/2	7/2	2	-1/2	-3/2	2	<u>010</u> ,
7/2	3	3/2	3/2	-1	-1/2	0	7/2	7/2	2	-1/2	-1/2	1	0
7/2	3	3/2	3/2	0	-3/2	<u>211</u> ,	7/2	7/2	2	1/2	-5/2	2	* <u>200</u> ,
7/2	3	3/2	5/2	-3	1/2	<u>010</u> ,	7/2	7/2	2	1/2	-3/2	1	* <u>210</u> ,
7/2	3	3/2	5/2	-2	-1/2	<u>300</u> ,	7/2	7/2	2	1/2	-1/2	0	<u>311</u> ,
7/2	3	3/2	5/2	-1	-3/2	* <u>211</u> ,	7/2	7/2	2	3/2	-7/2	2	<u>211</u>
7/2	3	3/2	7/2	-3	-1/2	* <u>21</u>	7/2	7/2	2	3/2	-5/2	1	<u>211</u> ,
7/2	3	3/2	7/2	-2	-3/2	<u>31</u>	7/2	7/2	2	3/2	-3/2	0	* <u>311</u> ,
7/2	3	5/2	-5/2	0	5/2	* <u>010</u> ,	7/2	7/2	2	3/2	-1/2	-1	* <u>210</u> ,
7/2	3	5/2	-3/2	-1	5/2	<u>010</u> ,	7/2	7/2	2	5/2	-7/2	1	* <u>201</u>
7/2	3	5/2	-3/2	0	3/2	0	7/2	7/2	2	5/2	-5/2	0	* <u>311</u> ,
7/2	3	5/2	-1/2	-2	5/2	* <u>120</u> ,	7/2	7/2	2	5/2	-3/2	-1	<u>211</u> ,
7/2	3	5/2	-1/2	-1	3/2	* <u>020</u> ,	7/2	7/2	2	5/2	-1/2	-2	* <u>200</u> ,
7/2	3	5/2	-1/2	0	1/2	<u>110</u> ,	7/2	7/2	2	7/2	-7/2	0	<u>311</u> ,
7/2	3	5/2	1/2	-3	5/2	<u>210</u> ,	7/2	7/2	2	7/2	-5/2	-1	* <u>201</u>
7/2	3	5/2	1/2	-2	3/2	<u>121</u> ,	7/2	7/2	2	7/2	-3/2	-2	<u>211</u>
7/2	3	5/2	1/2	-1	1/2	* <u>320</u> ,	7/2	7/2	3	-5/2	-1/2	3	<u>310</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	1/2	0	-1/2	* <u>110</u> ,	7/2	7/2	3	-3/2	-3/2	3	* <u>111</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	3/2	-3	3/2	* <u>200</u> ,	7/2	7/2	3	-3/2	-1/2	2	<u>010</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	3/2	-2	1/2	* <u>210</u> ,	7/2	7/2	3	-1/2	-5/2	3	<u>310</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	3/2	-1	-1/2	<u>311</u> ,	7/2	7/2	3	-1/2	-3/2	2	<u>010</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	3/2	0	-3/2	0	7/2	7/2	3	-1/2	-1/2	1	* <u>100</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	5/2	-3	1/2	<u>310</u> ,	7/2	7/2	3	1/2	-7/2	3	* <u>110</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	5/2	-2	-1/2	* <u>220</u> ,	7/2	7/2	3	1/2	-5/2	2	* <u>220</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	5/2	-1	-3/2	* <u>221</u> ,	7/2	7/2	3	1/2	-3/2	1	<u>111</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	5/2	0	-5/2	<u>010</u> ,	7/2	7/2	3	1/2	-1/2	0	<u>310</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	7/2	-3	-1/2	* <u>31</u>	7/2	7/2	3	3/2	-7/2	2	<u>210</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	7/2	-2	-3/2	<u>12</u>	7/2	7/2	3	3/2	-5/2	1	<u>110</u> , <u>1</u>
7/2	3	5/2	7/2	-1	-5/2	* <u>22</u>	7/2	7/2	3	3/2	-3/2	0	* <u>310</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	0	1/2	-1/2	0	* <u>3</u>	7/2	7/2	3	3/2	-1/2	-1	<u>111</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	0	3/2	-3/2	0	<u>3</u>	7/2	7/2	3	5/2	-7/2	1	* <u>1000</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	0	5/2	-5/2	0	* <u>3</u>	7/2	7/2	3	5/2	-5/2	0	<u>312</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	0	7/2	-7/2	0	<u>3</u>	7/2	7/2	3	5/2	-3/2	-1	<u>110</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	1	-1/2	-1/2	1	<u>220</u> ,	7/2	7/2	3	5/2	-1/2	-2	* <u>220</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	1	1/2	-3/2	1	* <u>211</u> ,	7/2	7/2	3	7/2	-7/2	0	<u>310</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	1	1/2	-1/2	0	* <u>320</u> ,	7/2	7/2	3	7/2	-5/2	-1	* <u>1000</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	1	3/2	-5/2	1	<u>010</u> ,	7/2	7/2	3	7/2	-3/2	-2	<u>210</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	1	3/2	-3/2	0	<u>300</u> ,	7/2	7/2	3	7/2	-1/2	-3	* <u>1100</u> , <u>1</u>
7/2	7/2	1	3/2	-1/2	-1	* <u>211</u> ,	4	2	2	-2	0	2	<u>110</u> ,
7/2	7/2	1	5/2	-7/2	1	* <u>22</u>	4	2	2	-1	-1	2	* <u>120</u> ,
7/2	7/2	1	5/2	-5/2	0	* <u>322</u> ,	4	2	2	-1	0	1	* <u>C10</u> ,

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3		j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
1/2	1/2	0	0	0	1/2	* <u>1</u>	2	3/2	3/2	3/2	1	1	* <u>112</u>
1/2	1/2	0	1/2	1/2	0	* <u>2</u>	2	3/2	3/2	2	1/2	3/2	* <u>202</u>
1	1/2	1/2	0	1/2	1/2	<u>2</u>	2	3/2	3/2	2	3/2	1/2	* <u>202</u>
1	1/2	1/2	1	1/2	1/2	<u>22</u>	2	3/2	3/2	2	3/2	3/2	<u>422</u>
1	1	0	0	0	1	<u>01</u>	2	2	0	0	0	2	<u>001</u>
1	1	0	1/2	1/2	1/2	<u>11</u>	2	2	0	1/2	1/2	3/2	<u>101</u>
1	1	0	1	1	0	<u>02</u>	2	2	0	1	1	1	<u>011</u>
1	1	0	1	1	1	* <u>02</u>	2	2	0	1	1	2	* <u>011</u>
1	1	1	1/2	1/2	1/2	* <u>02</u>	2	2	0	3/2	3/2	1/2	<u>201</u>
1	1	1	1	0	1	* <u>02</u>	2	2	0	3/2	3/2	3/2	* <u>201</u>
1	1	1	1	1	0	* <u>02</u>	2	2	0	2	2	0	<u>002</u>
1	1	1	1	1	1	<u>22</u>	2	2	0	2	2	1	* <u>002</u>
3/2	1	1/2	0	1/2	1	* <u>11</u>	2	2	0	2	2	2	<u>002</u>
3/2	1	1/2	1/2	1	1/2	* <u>02</u>	2	2	1	1/2	1/2	3/2	* <u>201</u>
3/2	1	1/2	1	1/2	1	* <u>22</u>	2	2	1	1	0	2	* <u>011</u>
3/2	1	1/2	3/2	1	1/2	* <u>42</u>	2	2	1	1	1	1	* <u>201</u>
3/2	3/2	0	0	0	3/2	* <u>2</u>	2	2	1	1	1	2	<u>221</u>
3/2	3/2	0	1/2	1/2	1	* <u>3</u>	2	2	1	3/2	1/2	3/2	* <u>301</u>
3/2	3/2	0	1	1	1/2	* <u>21</u>	2	2	1	3/2	3/2	1/2	* <u>322</u>
3/2	3/2	0	1	1	3/2	<u>21</u>	2	2	1	3/2	3/2	3/2	<u>102</u>
3/2	3/2	0	3/2	3/2	0	* <u>4</u>	2	2	1	2	1	1	* <u>202</u>
3/2	3/2	0	3/2	3/2	1	<u>4</u>	2	2	1	2	1	2	<u>2121,</u>
3/2	3/2	1	1/2	1/2	1	<u>321</u>	2	2	1	2	2	0	* <u>002</u>
3/2	3/2	1	1	0	3/2	<u>21</u>	2	2	1	2	2	1	<u>22</u>
3/2	3/2	1	1	1	1/2	<u>321</u>	2	2	1	2	2	2	* <u>202</u>
3/2	3/2	1	1	1	3/2	* <u>121</u>	2	2	2	1	1	1	<u>2121,</u>
3/2	3/2	1	3/2	1/2	1	<u>22</u>	2	2	2	1	1	2	<u>2121,</u>
3/2	3/2	1	3/2	3/2	0	<u>4</u>	2	2	2	3/2	1/2	3/2	<u>3021,</u>
3/2	3/2	1	3/2	3/2	1	* <u>4220,2</u>	2	2	2	3/2	3/2	1/2	<u>3021,</u>
2	1	1	0	1	1	<u>02</u>	2	2	2	3/2	3/2	3/2	0
2	1	1	1	1	1	<u>22</u>	2	2	2	2	0	2	<u>002</u>
2	1	1	2	1	1	<u>222</u>	2	2	2	2	1	1	<u>2121,</u>
2	3/2	1/2	0	1/2	3/2	<u>3</u>	2	2	2	2	1	2	* <u>202</u>
2	3/2	1/2	1/2	1	1	<u>21</u>	2	2	2	2	2	0	<u>002</u>
2	3/2	1/2	1	1/2	3/2	<u>301</u>	2	2	2	2	2	1	* <u>202</u>
2	3/2	1/2	1	3/2	1/2	<u>4</u>	2	2	2	2	2	2	* <u>2222,</u>
2	3/2	1/2	1	3/2	3/2	* <u>201</u>	5/2	3/2	1	0	1	3/2	* <u>21</u>
2	3/2	1/2	3/2	1	1	<u>311</u>	5/2	3/2	1	1/2	3/2	1	* <u>4</u>
2	3/2	1/2	2	3/2	1/2	<u>402</u>	5/2	3/2	1	1	1	3/2	* <u>301</u>
2	3/2	1/2	2	3/2	3/2	* <u>202</u>	5/2	3/2	1	3/2	3/2	1	* <u>202</u>
2	3/2	3/2	0	3/2	3/2	* <u>4</u>	5/2	3/2	1	2	1	3/2	* <u>312</u>
2	3/2	3/2	1/2	1	1	* <u>31</u>	5/2	3/2	1	5/2	3/2	1	* <u>422</u>
2	3/2	3/2	1	1/2	3/2	* <u>201</u>	5/2	2	1/2	0	1/2	2	* <u>101</u>
2	3/2	3/2	1	3/2	1/2	* <u>201</u>	5/2	2	1/2	1/2	1	3/2	* <u>011</u>
2	3/2	3/2	1	3/2	3/2	<u>402</u>	5/2	2	1/2	1	1/2	2	* <u>021</u>

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}$$

$\{j_1, j_2, j_3\}$
 $\{l_1, l_2, l_3\}$

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3		j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
5/2	2	1/2	1	3/2	1	*201	5/2	5/2	1	2	2	1/2	0221,
5/2	2	1/2	1	3/2	2	2211,	5/2	5/2	1	2	2	3/2	*2221,2
5/2	2	1/2	3/2	1	3/2	*311	5/2	5/2	1	2	2	5/2	0021,
5/2	2	1/2	3/2	2	1/2	*002	5/2	5/2	1	5/2	3/2	1	022
5/2	2	1/2	3/2	2	3/2	3021,	5/2	5/2	1	5/2	3/2	2	*1021,
5/2	2	1/2	2	3/2	1	*212	5/2	5/2	1	5/2	5/2	0	22
5/2	2	1/2	2	3/2	2	202	5/2	5/2	1	5/2	5/2	1	*2222,0000,002
5/2	2	1/2	5/2	2	1/2	*222	5/2	5/2	1	5/2	5/2	2	2222,0000,2
5/2	2	1/2	5/2	2	3/2	022	5/2	5/2	2	1	1	3/2	*1221,
5/2	2	3/2	0	3/2	2	201	5/2	5/2	2	1	1	5/2	*5221,
5/2	2	3/2	1/2	1	3/2	4111,	5/2	5/2	2	3/2	1/2	2	*112
5/2	2	3/2	1/2	2	3/2	422	5/2	5/2	2	3/2	3/2	1	*2121,
5/2	2	3/2	1	1/2	2	2211,	5/2	5/2	2	3/2	3/2	2	*2121,
5/2	2	3/2	1	3/2	1	3021,	5/2	5/2	2	2	0	5/2	*111
5/2	2	3/2	1	3/2	2	*322	5/2	5/2	2	2	1	3/2	*102
5/2	2	3/2	3/2	1	3/2	2121,	5/2	5/2	2	2	1	5/2	0021,
5/2	2	3/2	3/2	2	1/2	3021,	5/2	5/2	2	2	2	1/2	*112
5/2	2	3/2	3/2	2	3/2	*202	5/2	5/2	2	2	2	3/2	1102,
5/2	2	3/2	2	1/2	2	202	5/2	5/2	2	2	2	5/2	1102,
5/2	2	3/2	2	3/2	1	3121,	5/2	5/2	2	5/2	1/2	2	*202
5/2	2	3/2	2	3/2	2	*3001,	5/2	5/2	2	5/2	3/2	1	*1021,
5/2	2	3/2	5/2	1	3/2	402	5/2	5/2	2	5/2	3/2	2	4022,
5/2	2	3/2	5/2	2	1/2	022	5/2	5/2	2	5/2	5/2	0	*22
5/2	2	3/2	5/2	2	3/2	*4222, (47)*	5/2	5/2	2	5/2	5/2	1	2222,0000,2
5/2	5/2	0	0	0	5/2	*11	5/2	5/2	2	5/2	5/2	2	*422
5/2	5/2	0	1/2	1/2	2	*21	3	3/2	3/2	0	3/2	3/2	4
5/2	5/2	0	1	1	3/2	*12	3	3/2	3/2	1	3/2	3/2	422
5/2	5/2	0	1	1	5/2	12	3	3/2	3/2	2	3/2	3/2	402
5/2	5/2	0	3/2	3/2	1	*31	3	3/2	3/2	3	3/2	3/2	4022,
5/2	5/2	0	3/2	3/2	2	31	3	2	1	0	1	2	011
5/2	5/2	0	2	2	1/2	*111	3	2	1	1/2	3/2	3/2	201
5/2	5/2	0	2	2	3/2	111	3	2	1	1	1	2	021
5/2	5/2	0	2	2	5/2	*111	3	2	1	1	2	1	002
5/2	5/2	0	5/2	5/2	0	*22	3	2	1	1	2	2	*112
5/2	5/2	0	5/2	5/2	1	22	3	2	1	3/2	3/2	3/2	202
5/2	5/2	0	5/2	5/2	2	*22	3	2	1	2	1	2	0121,
5/2	5/2	1	1/2	1/2	2	2211,	3	2	1	2	2	1	022
5/2	5/2	1	1	0	5/2	12	3	2	1	2	2	2	*1021,
5/2	5/2	1	1	1	3/2	2211,	3	2	1	5/2	3/2	3/2	2121,
5/2	5/2	1	1	1	5/2	*0211,	3	2	1	3	2	1	0222,
5/2	5/2	1	3/2	1/2	2	021	3	2	1	3	2	2	*0022,
5/2	5/2	1	3/2	3/2	1	3021,	3	2	2	0	2	2	*002
5/2	5/2	1	3/2	3/2	2	*3221,02	3	2	2	1/2	3/2	3/2	*102
5/2	5/2	1	2	1	3/2	202	3	2	2	1	1	2	*112
5/2	5/2	1	2	1	5/2	*5221,	3	2	2	1	2	1	*112

j_2	j_3	l_1	l_2	l_3			j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
2	2	1	2	2	0		3	5/2	3/2	5/2	2	1	*6222,
2	2	3/2	3/2	3/2	*102		3	5/2	3/2	5/2	2	2	2122,02
2	2	2	1	2	*1021,		3	5/2	3/2	3	3/2	3/2	*0022,
2	2	2	2	1	*1021,		3	5/2	3/2	3	3/2	5/2	4422,
2	2	2	2	2	4022,		3	5/2	3/2	3	5/2	1/2	*0202,
2	2	5/2	3/2	3/2	*1222,		3	5/2	3/2	3	5/2	3/2	6222, (71) ²
2	2	3	1	2	*0022,		3	5/2	3/2	3	5/2	5/2	*202
2	2	3	2	1	*0022,		3	5/2	5/2	0	5/2	5/2	22
2	2	3	2	2	2002,		3	5/2	5/2	1/2	2	2	102
5/2	1/2	0	1/2	5/2	21		3	5/2	5/2	1	3/2	3/2	202
5/2	1/2	1/2	1	2	12		3	5/2	5/2	1	3/2	5/2	0121,
5/2	1/2	1	1/2	5/2	2211,		3	5/2	5/2	1	5/2	3/2	0121,
5/2	1/2	1	3/2	3/2	31		3	5/2	5/2	1	5/2	5/2	*2222,2
5/2	1/2	1	3/2	5/2	*1201,		3	5/2	5/2	3/2	1	2	0121,
5/2	1/2	3/2	1	2	1201,		3	5/2	5/2	3/2	2	1	0121,
5/2	1/2	3/2	2	1	111		3	5/2	5/2	3/2	2	2	1022,
5/2	1/2	3/2	2	2	*0011,		3	5/2	5/2	2	1/2	5/2	2111,
5/2	1/2	2	3/2	3/2	3011,		3	5/2	5/2	2	3/2	3/2	2422,
5/2	1/2	2	3/2	5/2	*0111,		3	5/2	5/2	2	3/2	5/2	*1122,
5/2	1/2	2	5/2	1/2	22		3	5/2	5/2	2	5/2	1/2	2111,
5/2	1/2	2	5/2	3/2	*3211,		3	5/2	5/2	2	5/2	3/2	*1122,
5/2	1/2	2	5/2	5/2	2111,		3	5/2	5/2	2	5/2	5/2	*4222,0000,02
5/2	1/2	5/2	2	1	1211,		3	5/2	5/2	5/2	1	2	1322,
5/2	1/2	5/2	2	2	*1111,		3	5/2	5/2	5/2	2	1	1322,
5/2	1/2	3	5/2	1/2	2202,		3	5/2	5/2	5/2	2	2	*3422,
5/2	1/2	3	5/2	3/2	*0202,		3	5/2	5/2	3	1/2	5/2	2002,
5/2	1/2	3	5/2	5/2	2002,		3	5/2	5/2	3	3/2	3/2	4422,
5/2	3/2	0	3/2	5/2	*31		3	5/2	5/2	3	3/2	5/2	*202
5/2	3/2	1/2	1	2	*021		3	5/2	5/2	3	5/2	1/2	2002,
5/2	3/2	1/2	2	2	*102		3	5/2	5/2	3	5/2	3/2	*202
5/2	3/2	1	1/2	5/2	*1201,		3	5/2	5/2	3	5/2	5/2	4422, (79) ²
5/2	3/2	1	3/2	3/2	*112		3	3	0	0	0	3	0001,
5/2	3/2	1	3/2	5/2	3221,		3	3	0	1/2	1/2	5/2	1001,
5/2	3/2	1	5/2	3/2	*202		3	3	0	1	1	2	0101,
5/2	3/2	1	5/2	5/2	0121,		3	3	0	1	1	3	*0101,
5/2	3/2	3/2	1	2	*5221,		3	3	0	3/2	3/2	3/2	2001,
5/2	3/2	3/2	2	1	*112		3	3	0	3/2	3/2	5/2	*2001,
5/2	3/2	3/2	2	2	0021,		3	3	0	2	2	1	0011,
5/2	3/2	2	1/2	5/2	*0111,		3	3	0	2	2	2	*0011,
5/2	3/2	2	3/2	3/2	*1021,		3	3	0	2	2	3	0011,
5/2	3/2	2	3/2	5/2	4121,2		3	3	0	5/2	5/2	1/2	1101,
5/2	3/2	2	5/2	1/2	*3211,		3	3	0	5/2	5/2	3/2	*1101,
5/2	3/2	2	5/2	3/2	2222,0000,2		3	3	0	5/2	5/2	5/2	1101,
5/2	3/2	2	5/2	5/2	*1122,		3	3	0	3	3	0	0002,
5/2	3/2	5/2	1	2	*1021,		3	3	0	3	3	1	*0002,

$\{j_1, j_2, j_3\}$
 $\{l_1, l_2, l_3\}$

$\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix}$

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3		j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
3	3	0	3	3	2	000 <u>2</u> ,	3	3	2	3	2	1	<u>1112</u> ,
3	3	0	3	3	3	*000 <u>2</u> ,	3	3	2	3	2	2	* <u>202</u>
3	3	1	1/2	1/2	5/2	*1 <u>201</u> ,	3	3	2	3	2	3	<u>2112</u> ,
3	3	1	1	0	3	*01 <u>01</u> ,	3	3	2	3	3	0	000 <u>2</u> ,
3	3	1	1	1	2	*1 <u>201</u> ,	3	3	2	3	3	1	* <u>4202</u> ,
3	3	1	1	1	3	<u>3201</u> ,	3	3	2	3	3	2	<u>4222</u> ,000 <u>2</u> ,
3	3	1	3/2	1/2	5/2	* <u>2211</u> ,	3	3	2	3	3	3	<u>2202</u> ,
3	3	1	3/2	3/2	3/2	*00 <u>11</u> ,	3	3	3	3/2	3/2	3/2	* <u>1112</u> ,
3	3	1	3/2	3/2	5/2	<u>4211</u> ,	3	3	3	3/2	3/2	5/2	* <u>3312</u> ,
3	3	1	2	1	2	*01 <u>11</u> ,	3	3	3	2	1	2	*01 <u>12</u> ,
3	3	1	2	1	3	<u>3001</u> ,	3	3	3	2	1	3	* <u>1002</u> ,
3	3	1	2	2	1	* <u>3211</u> ,	3	3	3	2	2	1	*01 <u>12</u> ,
3	3	1	2	2	2	<u>1011</u> ,	3	3	3	2	2	2	* <u>2112</u> ,
3	3	1	2	2	3	* <u>3011</u> ,	3	3	3	2	2	3	<u>2112</u> ,
3	3	1	5/2	3/2	3/2	* <u>1111</u> ,	3	3	3	5/2	1/2	5/2	* <u>1112</u> ,
3	3	1	5/2	3/2	5/2	<u>3111</u> ,	3	3	3	5/2	3/2	3/2	* <u>3312</u> ,
3	3	1	5/2	5/2	1/2	* <u>1212</u> ,	3	3	3	5/2	3/2	5/2	<u>3112</u> ,
3	3	1	5/2	5/2	3/2	<u>3212</u> ,000 <u>2</u>	3	3	3	5/2	5/2	1/2	* <u>1112</u> ,
3	3	1	5/2	5/2	5/2	* <u>1012</u> ,	3	3	3	5/2	5/2	3/2	<u>3112</u> ,
3	3	1	3	2	1	*0 <u>202</u> ,	3	3	3	5/2	5/2	5/2	<u>3312</u> ,000 <u>2</u>
3	3	1	3	2	2	<u>1112</u> ,	3	3	3	3	0	3	*000 <u>2</u> ,
3	3	1	3	2	3	* <u>1002</u> ,	3	3	3	3	1	2	* <u>1002</u> ,
3	3	1	3	3	0	*000 <u>2</u> ,	3	3	3	3	1	3	<u>2002</u> ,
3	3	1	3	3	1	<u>4202</u> , ²	3	3	3	3	2	1	* <u>1002</u> ,
3	3	1	3	3	2	* <u>4202</u> ,	3	3	3	3	2	2	<u>2112</u> ,
3	3	1	3	3	3	<u>2002</u> ,	3	3	3	3	2	3	<u>2202</u> ,
3	3	2	1	1	2	<u>1021</u> ,	3	3	3	3	3	0	*000 <u>2</u> ,
3	3	2	1	1	3	<u>3001</u> ,	3	3	3	3	3	1	<u>2002</u> ,
3	3	2	3/2	1/2	5/2	<u>2111</u> ,	3	3	3	3	3	2	<u>2202</u> ,
3	3	2	3/2	3/2	3/2	01 <u>21</u> ,	3	3	3	3	3	3	* <u>2002</u> ,
3	3	2	3/2	3/2	5/2	<u>4121</u> ,	7/2	2	3/2	0	3/2	2	* <u>201</u>
3	3	2	2	0	3	00 <u>11</u> ,	7/2	2	3/2	1/2	2	3/2	*00 <u>2</u>
3	3	2	2	1	2	01 <u>21</u> ,	7/2	2	3/2	1	3/2	2	* <u>102</u>
3	3	2	2	1	3	* <u>3011</u> ,	7/2	2	3/2	3/2	2	3/2	* <u>202</u>
3	3	2	2	2	1	<u>3122</u> ,	7/2	2	3/2	2	3/2	2	* <u>1021</u> ,
3	3	2	2	2	2	* <u>1122</u> ,	7/2	2	3/2	5/2	2	3/2	*00 <u>22</u> ,
3	3	2	2	2	3	* <u>3122</u> , ²	7/2	2	3/2	3	3/2	2	* <u>3022</u> ,
3	3	2	5/2	1/2	5/2	01 <u>11</u> ,	7/2	2	3/2	7/2	2	3/2	* <u>6022</u> ,
3	3	2	5/2	3/2	3/2	<u>1322</u> ,	7/2	5/2	1	0	1	5/2	* <u>12</u>
3	3	2	5/2	3/2	5/2	* <u>3122</u> ,000 <u>2</u>	7/2	5/2	1	1/2	3/2	2	* <u>31</u>
3	3	2	5/2	5/2	1/2	000 <u>2</u> ,	7/2	5/2	1	1	1	5/2	* <u>2211</u> ,
3	3	2	5/2	5/2	3/2	* <u>4022</u> , ²	7/2	5/2	1	1	2	3/2	* <u>111</u>
3	3	2	5/2	5/2	5/2	* <u>2222</u> ,	7/2	5/2	1	1	2	5/2	<u>2111</u> ,
3	3	2	3	1	2	<u>2022</u> ,	7/2	5/2	1	3/2	3/2	2	*01 <u>11</u> ,
3	3	2	3	1	3	* <u>1002</u> ,	7/2	5/2	1	3/2	5/2	1	* <u>22</u>

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3				j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
7/2	5/2	1	3/2	5/2	2	<u>2111</u> ,			7/2	3	1/2	5/2	2	3/2	* <u>4011</u> ,
7/2	5/2	1	2	1	5/2	* <u>3201</u> ,			7/2	3	1/2	5/2	2	5/2	<u>1111</u> ,
7/2	5/2	1	2	2	3/2	* <u>1111</u> ,			7/2	3	1/2	5/2	3	1/2	* <u>0002</u> ,
7/2	5/2	1	2	2	5/2	<u>3111</u> ,			7/2	3	1/2	5/2	3	3/2	<u>4112</u> ,
7/2	5/2	1	5/2	3/2	2	* <u>4111</u> ,			7/2	3	1/2	5/2	3	5/2	* <u>1112</u> ,
7/2	5/2	1	5/2	5/2	1	* <u>0202</u> ,			7/2	3	1/2	3	5/2	1	* <u>3102</u> ,
7/2	5/2	1	5/2	5/2	2	<u>1112</u> ,			7/2	3	1/2	3	5/2	2	<u>3002</u> ,
7/2	5/2	1	3	2	3/2	* <u>3112</u> ,			7/2	3	1/2	3	5/2	3	* <u>2002</u> ,
7/2	5/2	1	3	2	5/2	<u>2012</u> ,			7/2	3	1/2	7/2	3	1/2	* <u>6002</u> ,
7/2	5/2	1	7/2	5/2	1	* <u>6202</u> ,			7/2	3	1/2	7/2	3	3/2	<u>4002</u> ,
7/2	5/2	1	7/2	5/2	2	<u>6002</u> ,			7/2	3	1/2	7/2	3	5/2	* <u>6202</u> ,
7/2	5/2	2	0	2	5/2	<u>111</u>			7/2	3	3/2	0	3/2	3	<u>2001</u> ,
7/2	5/2	2	1/2	3/2	2	<u>312</u>			7/2	3	3/2	1/2	1	5/2	<u>3001</u> ,
7/2	5/2	2	1/2	5/2	2	<u>222</u>			7/2	3	3/2	1/2	2	5/2	<u>3001</u> ,
7/2	5/2	2	1	1	5/2	<u>2111</u> ,			7/2	3	3/2	1	1/2	3	<u>4101</u> ,
7/2	5/2	2	1	2	3/2	<u>102</u>			7/2	3	3/2	1	3/2	2	<u>2111</u> ,
7/2	5/2	2	1	2	5/2	<u>2221</u> ,			7/2	3	3/2	1	3/2	3	0
7/2	5/2	2	3/2	3/2	2	<u>0121</u> ,			7/2	3	3/2	1	5/2	2	<u>0111</u> ,
7/2	5/2	2	3/2	5/2	1	<u>2111</u> ,			7/2	3	3/2	1	5/2	3	* <u>4111</u> ,
7/2	5/2	2	3/2	5/2	2	* <u>2222</u> ,2			7/2	3	3/2	3/2	1	5/2	<u>3001</u> ,
7/2	5/2	2	2	1	5/2	<u>3111</u> ,			7/2	3	3/2	3/2	2	3/2	<u>2111</u> ,
7/2	5/2	2	2	2	3/2	<u>1322</u> ,			7/2	3	3/2	3/2	2	5/2	* <u>3011</u> ,
7/2	5/2	2	2	2	5/2	* <u>3122</u> ,002			7/2	3	3/2	3/2	3	3/2	<u>2002</u> ,
7/2	5/2	2	5/2	3/2	2	<u>4422</u> ,			7/2	3	3/2	3/2	3	5/2	* <u>1002</u> ,
7/2	5/2	2	5/2	5/2	1	<u>1112</u> ,			7/2	3	3/2	2	1/2	3	<u>4001</u> ,
7/2	5/2	2	5/2	5/2	2	* <u>202</u>			7/2	3	3/2	2	3/2	2	<u>3111</u> ,
7/2	5/2	2	3	1	5/2	<u>2012</u> ,			7/2	3	3/2	2	3/2	3	* <u>2101</u> ,
7/2	5/2	2	3	2	3/2	<u>4322</u> ,			7/2	3	3/2	2	5/2	1	<u>0002</u> ,
7/2	5/2	2	3	2	5/2	* <u>1222</u> ,2			7/2	3	3/2	2	5/2	2	* <u>1012</u> ,
7/2	5/2	2	7/2	3/2	2	<u>2022</u> ,			7/2	3	3/2	2	5/2	3	<u>4102</u> ,
7/2	5/2	2	7/2	5/2	1	<u>6002</u> ,			7/2	3	3/2	5/2	1	5/2	<u>4101</u> ,
7/2	5/2	2	7/2	5/2	2	* <u>6420</u> ,002			7/2	3	3/2	5/2	2	3/2	<u>1112</u> ,
7/2	3	1/2	0	1/2	3	* <u>1001</u> ,			7/2	3	3/2	5/2	2	5/2	* <u>4212</u> ,0002,
7/2	3	1/2	1/2	1	5/2	* <u>0101</u> ,			7/2	3	3/2	5/2	3	1/2	<u>4112</u> ,
7/2	3	1/2	1	1/2	3	* <u>3001</u> ,			7/2	3	3/2	5/2	3	3/2	* <u>4202</u> ,
7/2	3	1/2	1	3/2	2	* <u>2001</u> ,			7/2	3	3/2	5/2	3	5/2	<u>52</u>
7/2	3	1/2	1	3/2	3	<u>4101</u> ,			7/2	3	3/2	3	3/2	2	<u>2012</u> ,
7/2	3	1/2	3/2	1	5/2	* <u>5111</u> ,			7/2	3	3/2	3	3/2	3	* <u>3112</u> ,
7/2	3	1/2	3/2	2	3/2	* <u>0011</u> ,			7/2	3	3/2	3	5/2	1	<u>5012</u> ,
7/2	3	1/2	3/2	2	5/2	<u>5311</u> ,			7/2	3	3/2	3	5/2	2	* <u>5112</u> ,02
7/2	3	1/2	2	3/2	2	* <u>3011</u> ,			7/2	3	3/2	3	5/2	3	<u>2112</u> ,
7/2	3	1/2	2	3/2	3	<u>4001</u> ,			7/2	3	3/2	7/2	2	3/2	<u>6002</u> ,
7/2	3	1/2	2	5/2	1	* <u>1101</u> ,			7/2	3	3/2	7/2	2	5/2	* <u>2102</u> ,
7/2	3	1/2	2	5/2	2	<u>2111</u> ,			7/2	3	3/2	7/2	3	1/2	<u>4002</u> ,
7/2	3	1/2	2	5/2	3	* <u>3001</u> ,			7/2	3	3/2	7/2	3	3/2	* <u>6202</u> ,2

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{pmatrix}$

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}^2$$

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3		j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
7/2	3	3/2	7/2	3	5/2	<u>42</u>	7/2	7/2	0	2	2	7/2	* <u>301</u>
7/2	3	5/2	0	5/2	3	* <u>1101</u> ,	7/2	7/2	0	5/2	5/2	1	* <u>41</u>
7/2	3	5/2	1/2	2	5/2	* <u>0201</u> ,	7/2	7/2	0	5/2	5/2	2	<u>41</u>
7/2	3	5/2	1/2	3	5/2	* <u>2202</u> ,	7/2	7/2	0	5/2	5/2	3	* <u>41</u>
7/2	3	5/2	1	3/2	2	* <u>2011</u> ,	7/2	7/2	0	3	3	1/2	* <u>3001</u> ,
7/2	3	5/2	1	3/2	3	* <u>4111</u> ,	7/2	7/2	0	3	3	3/2	<u>3001</u> ,
7/2	3	5/2	1	5/2	2	* <u>5212</u> ,	7/2	7/2	0	3	3	5/2	* <u>3001</u> ,
7/2	3	5/2	1	5/2	3	<u>3212</u> ,	7/2	7/2	0	3	3	7/2	<u>3001</u> ,
7/2	3	5/2	3/2	1	5/2	* <u>5101</u> ,	7/2	7/2	0	7/2	7/2	0	* <u>6</u>
7/2	3	5/2	3/2	2	3/2	* <u>0112</u> ,	7/2	7/2	0	7/2	7/2	1	<u>6</u>
7/2	3	5/2	3/2	2	5/2	* <u>5212</u> , ⁰²	7/2	7/2	0	7/2	7/2	2	* <u>6</u>
7/2	3	5/2	3/2	3	3/2	* <u>1002</u> ,	7/2	7/2	0	7/2	7/2	3	<u>6</u>
7/2	3	5/2	3/2	3	5/2	<u>42</u>	7/2	7/2	1	1/2	1/2	3	<u>4101</u> ,
7/2	3	5/2	2	1/2	3	* <u>3001</u> ,	7/2	7/2	1	1	0	7/2	<u>31</u>
7/2	3	5/2	2	3/2	2	* <u>3312</u> ,	7/2	7/2	1	1	1	5/2	<u>4101</u> ,
7/2	3	5/2	2	3/2	3	<u>4102</u> ,	7/2	7/2	1	1	1	7/2	* <u>2301</u> ,
7/2	3	5/2	2	5/2	1	* <u>2102</u> ,	7/2	7/2	1	3/2	1/2	3	<u>3001</u> ,
7/2	3	5/2	2	5/2	2	<u>3112</u> ,	7/2	7/2	1	3/2	3/2	2	<u>5311</u> ,
7/2	3	5/2	2	5/2	3	<u>2002</u> ,	7/2	7/2	1	3/2	3/2	3	* <u>5111</u> ,
7/2	3	5/2	5/2	1	5/2	* <u>1002</u> ,	7/2	7/2	1	2	1	5/2	<u>4001</u> ,
7/2	3	5/2	5/2	2	3/2	* <u>5412</u> ,	7/2	7/2	1	2	1	7/2	* <u>0201</u> ,
7/2	3	5/2	5/2	2	5/2	<u>2112</u> ,	7/2	7/2	1	2	2	3/2	<u>2111</u> ,
7/2	3	5/2	5/2	3	1/2	* <u>1112</u> ,	7/2	7/2	1	2	2	5/2	* <u>4311</u> , ⁰²
7/2	3	5/2	5/2	3	3/2	<u>52</u>	7/2	7/2	1	2	2	7/2	<u>2111</u> ,
7/2	3	5/2	5/2	3	5/2	<u>2202</u> ,	7/2	7/2	1	5/2	3/2	2	<u>1111</u> ,
7/2	3	5/2	3	1/2	3	* <u>2002</u> ,	7/2	7/2	1	5/2	3/2	3	* <u>3211</u> ,
7/2	3	5/2	3	3/2	2	* <u>3212</u> ,	7/2	7/2	1	5/2	5/2	1	<u>4112</u> ,
7/2	3	5/2	3	3/2	3	<u>2112</u> ,	7/2	7/2	1	5/2	5/2	2	* <u>4312</u> , (37) ²
7/2	3	5/2	3	5/2	1	* <u>4012</u> ,	7/2	7/2	1	5/2	5/2	3	<u>4332</u> ,
7/2	3	5/2	3	5/2	2	<u>4312</u> , ^{0000,02}	7/2	7/2	1	3	2	3/2	<u>3002</u> ,
7/2	3	5/2	3	5/2	3	* <u>1312</u> ,	7/2	7/2	1	3	2	5/2	* <u>3302</u> ,
7/2	3	5/2	7/2	1	5/2	* <u>4002</u> ,	7/2	7/2	1	3	2	7/2	<u>3102</u> , ¹
7/2	3	5/2	7/2	2	3/2	* <u>2102</u> ,	7/2	7/2	1	3	3	1/2	<u>5302</u> ,
7/2	3	5/2	7/2	2	5/2	<u>4402</u> , ⁰⁰⁰² ,	7/2	7/2	1	3	3	3/2	* <u>1102</u> ,
7/2	3	5/2	7/2	3	1/2	* <u>6202</u> ,	7/2	7/2	1	3	3	5/2	<u>5302</u> , ⁰⁰⁰² ,
7/2	3	5/2	7/2	3	3/2	<u>42</u>	7/2	7/2	1	3	3	7/2	* <u>1102</u> ,
7/2	3	5/2	7/2	3	5/2	* <u>6402</u> , (37) ²	7/2	7/2	1	7/2	5/2	1	<u>4002</u> ,
7/2	7/2	0	0	0	7/2	* <u>3</u>	7/2	7/2	1	7/2	5/2	2	* <u>4222</u> ,
7/2	7/2	0	1/2	1/2	3	* <u>4</u>	7/2	7/2	1	7/2	5/2	3	<u>2202</u> , ¹
7/2	7/2	0	1	1	5/2	* <u>31</u>	7/2	7/2	1	7/2	7/2	0	<u>6</u>
7/2	7/2	0	1	1	7/2	<u>31</u>	7/2	7/2	1	7/2	7/2	1	* <u>6402</u> , (59) ²
7/2	7/2	0	3/2	3/2	2	* <u>5</u>	7/2	7/2	1	7/2	7/2	2	<u>6202</u> , ⁰⁰²
7/2	7/2	0	3/2	3/2	3	<u>5</u>	7/2	7/2	1	7/2	7/2	3	* <u>6202</u> , ⁰²
7/2	7/2	0	2	2	3/2	* <u>301</u>	7/2	7/2	2	1	1	5/2	* <u>4001</u> ,
7/2	7/2	0	2	2	5/2	<u>301</u>	7/2	7/2	2	1	1	7/2	* <u>0201</u> ,

j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3				j_1	j_2	j_3	l_1	l_2	l_3	
7/2	7/2	2	3/2	1/2	3	*3001,			7/2	7/2	3	5/2	5/2	3	*3312,1
7/2	7/2	2	3/2	3/2	2	*5101,			7/2	7/2	3	3	0	7/2	3001,
7/2	7/2	2	3/2	3/2	3	*5101,			7/2	7/2	3	3	1	5/2	3102,1
7/2	7/2	2	2	0	7/2	*301			7/2	7/2	3	3	1	7/2	*1102,
7/2	7/2	2	2	1	5/2	*4111,			7/2	7/2	3	3	2	3/2	3102,1
7/2	7/2	2	2	1	7/2	2111,			7/2	7/2	3	3	2	5/2	*3202,1
7/2	7/2	2	2	2	3/2	*2102,			7/2	7/2	3	3	2	7/2	*1202,
7/2	7/2	2	2	2	5/2	4102,			7/2	7/2	3	3	3	1/2	4002,1
7/2	7/2	2	2	2	7/2	4122,			7/2	7/2	3	3	3	3/2	*4202,1
7/2	7/2	2	5/2	1/2	3	*4001,			7/2	7/2	3	3	3	5/2	*4202,1
7/2	7/2	2	5/2	3/2	2	*1002,			7/2	7/2	3	3	3	7/2	2202,1
7/2	7/2	2	5/2	3/2	3	3102,			7/2	7/2	3	7/2	1/2	3	2002,
7/2	7/2	2	5/2	5/2	1	*5022,			7/2	7/2	3	7/2	3/2	2	4102,1
7/2	7/2	2	5/2	5/2	2	52			7/2	7/2	3	7/2	3/2	3	*42
7/2	7/2	2	5/2	5/2	3	3202,			7/2	7/2	3	7/2	5/2	1	2202,1
7/2	7/2	2	3	1	5/2	*1102,			7/2	7/2	3	7/2	5/2	2	*2202,1
7/2	7/2	2	3	1	7/2	3102,1			7/2	7/2	3	7/2	5/2	3	2202,
7/2	7/2	2	3	2	3/2	*4012,			7/2	7/2	3	7/2	7/2	0	6
7/2	7/2	2	3	2	5/2	2112,			7/2	7/2	3	7/2	7/2	1	*6202,02
7/2	7/2	2	3	2	7/2	*2112,1			7/2	7/2	3	7/2	7/2	2	6202,
7/2	7/2	2	3	3	1/2	*5022,			7/2	7/2	3	7/2	7/2	3	6002,2000,002
7/2	7/2	2	3	3	3/2	3222,			4	2	2	0	2	2	002
7/2	7/2	2	3	3	5/2	*5002,			4	2	2	1	2	2	222
7/2	7/2	2	3	3	7/2	*1202,			4	2	2	2	2	2	2022,
7/2	7/2	2	7/2	3/2	2	*4002,			4	2	2	3	2	2	2022,
7/2	7/2	2	7/2	3/2	3	4102,1			4	2	2	4	2	2	2422,
7/2	7/2	2	7/2	5/2	1	*4222,			4	5/2	3/2	0	3/2	5/2	31
7/2	7/2	2	7/2	5/2	2	42			4	5/2	3/2	1/2	2	2	111
7/2	7/2	2	7/2	5/2	3	*2202,1			4	5/2	3/2	1	3/2	5/2	3001,
7/2	7/2	2	7/2	7/2	0	*6			4	5/2	3/2	1	5/2	3/2	22
7/2	7/2	2	7/2	7/2	1	6202,002			4	5/2	3/2	1	5/2	5/2	*0201,
7/2	7/2	2	7/2	7/2	2	*6222,			4	5/2	3/2	3/2	2	2	0111,
7/2	7/2	2	7/2	7/2	3	6202,			4	5/2	3/2	2	3/2	5/2	4101,
7/2	7/2	3	3/2	3/2	2	5112,1			4	5/2	3/2	2	5/2	3/2	2002,
7/2	7/2	3	3/2	3/2	3	5112,1			4	5/2	3/2	2	5/2	5/2	*1002,
7/2	7/2	3	2	1	5/2	3102,1			4	5/2	3/2	5/2	2	2	2012,
7/2	7/2	3	2	1	7/2	3102,1			4	5/2	3/2	3	3/2	5/2	4202,
7/2	7/2	3	2	2	3/2	4112,1			4	5/2	3/2	3	5/2	3/2	6002,
7/2	7/2	3	2	2	5/2	2112,1			4	5/2	3/2	3	5/2	5/2	*2102,
7/2	7/2	3	2	2	7/2	*2112,1			4	5/2	3/2	7/2	2	2	4212,
7/2	7/2	3	5/2	1/2	3	4002,1			4	5/2	3/2	4	5/2	3/2	6402,
7/2	7/2	3	5/2	3/2	2	2012,1			4	5/2	3/2	4	5/2	5/2	*2402,
7/2	7/2	3	5/2	3/2	3	0			4	5/2	5/2	0	5/2	5/2	*22
7/2	7/2	3	5/2	5/2	1	5112,1			4	5/2	5/2	1/2	2	2	*121
7/2	7/2	3	5/2	5/2	2	5312,1			4	5/2	5/2	1	3/2	5/2	*0201,

$\{j_1, j_2, j_3\}$
 $\{l_1, l_2, l_3\}$

III - COEFFICIENTS 9-j

- Cas où l'un des paramètres est nul. On est ramené au calcul d'un coefficient 6-j (MESSIAH⁽²⁵⁾), app. C, éq. 42) :

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & f \\ j_3 & j_4 & f' \\ g & g' & 0 \end{Bmatrix} = \delta_{ff'} \delta_{gg'} \frac{(-)^{j_2+j_3+f+g}}{\sqrt{(2f+1)(2g+1)}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & f \\ j_4 & j_3 & g \end{Bmatrix}$$

- Cas général. On utilise la relation (MESSIAH⁽²⁵⁾), app. C, éq. 41) :

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ j_3 & j_4 & J_{34} \\ J_{13} & J_{24} & J \end{Bmatrix} = \sum_g (-)^{2g} (2g+1) \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J_{12} \\ J_{34} & J & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & J_{34} \\ j_2 & g & J_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_{13} & J_{24} & T \\ g & j_1 & j_2 \end{Bmatrix}$$

- Cas où deux moments cinétiques couplés sont égaux à 1/2; on utilise les tables données par MATSUNOBU et TAKEBE⁽⁸⁸⁾. Nous en donnons ci-dessous quelques exemples :

$$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{9} \qquad \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{Bmatrix} = - \frac{1}{2.9. \sqrt{2.5}}$$

$$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{2.3. \sqrt{2.3}} \qquad \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 3 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{4. \sqrt{3.5}}$$

$$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} = \frac{1}{4.3} \qquad \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} = - \frac{1}{4.9}$$

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) R.W. WOOD - Phil. Mag. 44, 1107 (1922)
- (²) V. Von KEUSSLER - Ann. der Phys. 82, 793 (1927)
- (³) W. HANLE - Z. f. Phys. 41, 164 (1927)
- (⁴) A.C.G. MITCHELL, M.W. ZEMANSKY - "Resonance Radiation and Excited Atoms", Cambridge University Press, London, 1934 - 1961
- (⁵) S. MROZOWSKI - Z. f. Phys. 78, 826 (1932)
- (⁶) P. PRINGSHEIM - "Fluorescence and Phosphorescence", Interscience Publishers, Inc., New York 1949
- (⁷) A. KASTLER - J. Phys. Rad. 11, 255 (1950)
- J. BROSSEL et A. KASTLER - C.R. Acad. Sci. 229, 1213 (1949)
- J. BROSSEL - Thèse, Paris, 1951; Ann. Phys. 7, 622 (1952)
- J. BROSSEL et F. BITTER - Phys. Rev. 86, 311 (1952)
- J. BROSSEL - "Pompage optique", dans Optique et Electronique Quantique, éd. par De WITT, BLANDIN et COHEN-TANNOUDJI, Gordon and Breach, 1964
- (⁸) L.O. OLSEN - Phys. Rev. 60, 107 (1941);
- L.O. OLSEN - Phys. Rev. 60, 739 (1941)
- (⁹) A. ABRAGAM - "Principles of Nuclear Magnetism", Oxford Press, 1960
- (¹⁰) B. CAGNAC - Thèse, Paris, 1960
- (¹¹) C.A. PIKETTY-RIVES - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1960
- (¹²) J. BROSSEL, J. MARGERIE et A. KASTLER - C.R. Acad. Sci. 241, 865 (1955)
- (¹³) F. GROSSETÊTE - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1961
- C.A. PIKETTY-RIVES, F. GROSSETÊTE et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 258, 1189 (1964)
- (¹⁴) D.E. CUNNINGHAM et L.O. OLSEN - Phys. Rev. 119, 691 (1960)
- (¹⁵) F.W. BYRON (Jr.) et H.M. FOLEY - Phys. Rev. 134 A, 625 (1964)
- (¹⁶) A. OMONT - J. Phys. Rad. 26, 26 (1965)
- (¹⁷) U. FANO - Rev. Mod. Physics, 29, 74 (1957)
- (¹⁸) P.L. BENDER - Thèse, Université de Princeton, 1956
- (¹⁹) A. OMONT - Thèse, Paris, 1967, (microfilm CNRS n° AO 1341)
- (²⁰) M. BARANGER - Phys. Rev. iii, 46i (1958)
- (²¹) A. BEN-REUVEN - Phys. Rev. 145, 7 (1966)
- (²²) A. DI GIACOMO - Nuovo Cimento, 44, 140 (1966)
- (²³) M. BARANGER - "Atomic and Molecular Processes", Ed. D.R. BATES, Academic Press, New York, 1962
- (²⁴) M.L. GOLDBERGER, K.M. WATSON - "Collision Theory", chap. 11, Ed. John Wiley & Sons, New York
- (²⁵) A. MESSIAH - "Mécanique Quantique", tome II, Ed. DUNOD, Paris, 1959
- (²⁶) U. FANO et G. RACAH - "Irreducible Tensorial Sets", Academic Press Inc., New York, 1959
- (²⁷) L.S. RODBERG et R.M. THALER - "Introduction to the Quantum Theory of Scattering", Academic Press, New York, 1967
- (²⁸) C. COHEN-TANNOUDJI - "Compléments de Mécanique Quantique", 1re partie, cours de 3e cycle de Physique atomique et statistique, Faculté des Sciences, Paris
- (²⁹) G. RACAH - "Quantum Theory of Angular Momentum", Ed. L.C. BIEDENHARN et H. Van DAM, Academic Press, New York, 1965; Phys. Rev. 62, 438 (1942)

- (³⁰) M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS a. J.K. WOOTEN - "The 3j and 6j Symbols", Crosby, Lockwood, London, 1959)
- (³¹) U. FANO - Phys. Rev. 131, 259 (1963)
- (³²) A.R. EDMONDS - "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton, 1957
- (³³) W.A. LESTER, Jr., et R.B. BERNSTEIN - J. Chem. Phys. 48, 4896 (1968)
- (³⁴) D.R. BATES - "Atomic and Molecular Process", Academic Press, New York, 1962
- (³⁵) A.M. ARTHURS et A. DALGARNO - Proc. Roy. Soc. (London), A256, 540 (1960)
- (³⁶) R.B. BERNSTEIN, A. DALGARNO, H.S.W. MASSEY et I.C. PERCIVAL - Proc. Roy. Soc. (London) A274, 427 (1963)
- (³⁷) J.W. MOSKOWITZ et W.R. THORSON - J. Chem. Phys. 38, 1848 (1963)
- (³⁸) E.E. NIKITIN - J. Chem. Phys. 43, 744 (1965)
- (³⁹) R. MARIOTT - Proc. Phys. Soc. (London), A70, 288 (1967)
- (⁴⁰) R. MARIOTT - Proc. Phys. Soc. (London), 83, 159 (1964)
- (⁴¹) J. REUSS - Physica 30, 1459 (1964); Physica, 30, 1465 (1964)
- (⁴²) C. COHEN-TANNOUDJI - J. Phys. Rad. 24, 653 (1963)
- (⁴³) N.F. MOTT et H.S.W. MASSEY - "The Theory of Atomic Collisions", Oxford University Press, New York, 1949
- (⁴⁴) D.R. BATES, H.S.W. MASSEY et A.L. STEWART - Proc. Roy. Soc. (London), A216, 437 (1953)
- (⁴⁵) W.R. THORSON - J. Chem. Phys. 34, 1744 (1961)
- (⁴⁶) L. SPITZER, Jr. - Phys. Rev. 58, 348 (1940)
- (⁴⁷) D.R. BATES - Proc. Roy. Soc. (London), A245, 299 (1958)
- (⁴⁸) D.R. BATES - Proc. Phys. Soc. A73, 227 (1959)
- (⁴⁹) P. PECHUKAS et J.C. LIGHT - J. Chem. Phys. 44, 3897 (1966)
- (⁵⁰) J. CALLAWAY et J.Q. BARTLING - Phys. Rev. 150, 69 (1966)
- (⁵¹) P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 76, 647 (1949) et 86, 809 (1952)
- (⁵²) C.J. TSAO et B. CURNUTTE - J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 2, 41 (1962)
- (⁵³) V.N. REBANE et T.K. REBANE - Optika i Spektroskopiya, 20, 101 (1966)
- (⁵⁴) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD - "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954
- (⁵⁵) H. PAULY et J.P. TOENNIES - Advances in Atomic and Molecular Physics, vol. 1, ed. D.R. BATES, Academic Press, New York, 1965
- (⁵⁶) R.B. BERNSTEIN - "Molecular Beams" (Advances in Chemical Physics, vol. X), ed. J. ROSS, Interscience Publishers, New York
- (⁵⁷) R.B. BERNSTEIN - J. Chem. Phys. 37, 1880 (1962); 38, 515 (1963); 38, 2507 (1963); 40, 917 (1964)
- (⁵⁸) E.M. LIFSHITZ - Advanc. Phys. 10, 165 (1961)
- (⁵⁹) H. MARGENAU - Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939)
- (⁶⁰) A. DALGARNO et W.D. DAVISON - Advanc. Mol. Phys. 2, 1 (1966)
- (⁶¹) J.P. BARRAT - Thèse, Paris, 1959; J. Phys. Rad. 20, 541, 633 et 657 (1959)
- (⁶²) C. COHEN-TANNOUDJI - Thèse, Paris, 1962; Ann. Phys. 7, 423 et 469 (1962)
- (⁶³) J.P. DESCOUBES - Thèse, Paris, 1967
- (⁶⁴) M.A. BOUCHIAT - Thèse, Paris, 1965; Publ. Sci. et Techn. Ministère de l'Air, France, Note technique n° 146 (1965)
- (⁶⁵) B.R. JUDD - "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", Mc Graw Hill Book Company, Inc., 1963
- (⁶⁶) W.D. DAVISON - Proc. Phys. Soc. (London) 87, 133 (1966)
- (⁶⁷) U. OPIK - Proc. Phys. Soc. (London), 92, 573 (1967)

- (⁶⁸) D.F. MAGNUS et F. O'BRIEN - Proc. Phys. Soc. (London), 1, 145 (1968)
- (⁶⁹) F. HERMANN et S. SKILLMANN, 1963, "Atomic Structure Calculations", Engelwood Cliff N.J., Prentice Hall
- (⁷⁰) M. BORN et J. MAYER - Z. Physik, 75, 1 (1932)
- (⁷¹) I. AMDUR et E.A. MASON - Phys. Fluids 1, 370 (1958)
- (⁷²) A.A. ABRAHAMSON - Phys. Rev. 130, 693 (1963); 133, A990 (1964)
- (⁷³) A. DALGARNO et A.E. KINGSTON - Proc. Roy. Soc. (London) A259, 424 (1960)
- (⁷⁴) J.C. SLATER - Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- (⁷⁵) E. CLEMENTI - J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963); 47, 1300 (1967)
- (⁷⁶) P. JEAN, M. MARTIN, J.P. BARRAT, J.L. COJAN - C.R. Acad. Sci. Paris 264 B, 1709 (1967)
- (⁷⁷) J.W. SCHOUTEN et J.A. SMIT - Physica 10, 661 (1943)
- (⁷⁸) H. MARGENAU - Phys. Rev. 40, 387 (1932)
- (⁷⁹) H. KUHN - Proc. Roy. Soc. A158, 212 (1936)
- (⁸⁰) A. MICHELS - Physica 23, 1131 (1957); 25, 1321 (1959)
- (⁸¹) A. MICHELS - Colloque C.N.R.S., Bellevue (1957), éditions du CNRS, Paris
- (⁸²) H. MARGENAU et L. KLEIN - Colloque C.N.R.S., Bellevue (1957), éditions du CNRS, Paris
- (⁸³) L. KLEIN et H. MARGENAU - J. Chem. Phys. 30, 1556 (1959)
- (⁸⁴) A.G. SHENSTONE - Phys. Rev. 38, 873 (1931)
- (⁸⁵) J.C. PEBAY-PEYROULA - Thèse, Paris, 1959; J. Phys. Rad. 20, 669 et 721 (1959)
- (⁸⁶) C.A. COULSON - Proc. Cambridge Phil. Soc. 38, 210 (1942)
- (⁸⁷) J. TILLIEU, J. BAUDET et J. GUY - J. Phys. 13, 455 (1957)
- (⁸⁸) H. MATSUNOBU et H. TAKEBE - Progress of Theor. Physics, 14, 589 (1955)
- (⁸⁹) J.P. FAROUX - C.R. Acad. Sci. 265, 393 (1967)
- (⁹⁰) M.A. BOUCHIAT - J. Phys. 24, 379 et 611 (1963)
- (⁹¹) F. GROSSETÊTE - J. Phys. 25, 383 (1964)
- (⁹²) J. MEUNIER - Thèse 3ème Cycle, Paris, 1966
- (⁹³) J. PITRE et L. KRAUSE - Can. J. of Physics 46, 125 (1960)
- (⁹⁴) J.P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI - J. Phys. Rad. 22, 329 et 443 (1961)
- (⁹⁵) M.I. DYAKONOV et V.I. PEREL - Soviet Phys. J.E.T.P. 20, 997 (1965)
- (⁹⁶) M.I. DYAKONOV et V.I. PEREL - Soviet Phys. J.E.T.P. 21, 227 (1965)
- (⁹⁷) M. DUCLOY - Thèse 3ème Cycle, Paris, 1968
- (⁹⁸) J.M. DANIELS - "Oriented Nuclei (Polarized Targets and Beams)", Academic Press, New York, 1965
- (⁹⁹) W. HEITLER - "The Quantum Theory of Radiation", Oxford, Clarendon Press, 1954
- (¹⁰⁰) J.P. BARRAT - Proc. Roy. Soc. A263, 371 (1961)
- (¹⁰¹) C. COHEN-TANNOUDJI et F. LALOE - J. Phys. 28, 505 (1967); 28, 722 (1967)
- (¹⁰²) O. NÉDÉLEC - Thèse, Grenoble, 1966
- (¹⁰³) U. CAPELLER et L. DELLIT - Phys. Letters, 26A, 535 (1968)
- (¹⁰⁴) L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ - "Quantum Mechanics", Pergamon Press, Oxford, 1962
- (¹⁰⁵) B.W. SHORE et D.H. MENZEL - "Principles of Atomic Spectra", John Wiley & Sons, Inc., New York
- (¹⁰⁶) R.A. BUCKINGHAM - Proc. Roy. Soc. A160, 94 (1937)
- (¹⁰⁷) J.C. LEHMANN - Thèse, Paris, 1966; Ann. Phys. 2, 345 (1967); J. Phys. 25, 809 (1964)
- (¹⁰⁸) F.A. FRANZ et J.R. FRANZ - Phys. Rev. 148, 82 (1966)
- (¹⁰⁹) J.P. FAROUX et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 261, 3092 (1965)
- (¹¹⁰) J.P. FAROUX et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 264, 1452 (1967)

- (¹¹¹) J.P. FAROUX et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 265, 1412 (1967)
- (¹¹²) J.P. FAROUX - C.R. Acad. Sci. 262, 1385 (1966)
- (¹¹³) J.P. BARRAT, D. CASALTA, J.L. COJAN et J. HAMEL - J. Phys. 27, 608 (1966)
- (¹¹⁴) J.P. FAROUX et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 262, 41 (1966)
- (¹¹⁵) J.P. FAROUX et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 263, 612 (1966)
- (¹¹⁶) voir (⁸⁹)
-
- (¹¹⁷) J.P. FAROUX - C.R. Acad. Sci. 264, 1573 (1967)
- (¹¹⁸) J. MEUNIER et A. OMONT - C.R. Acad. Sci. 262 B, 260 (1966)
- (¹¹⁹) J. MEUNIER, A. OMONT et J. BROSSEL - C.R. Acad. Sci. 261, 5033 (1965)
- (¹²⁰) M.L. DUBOIN et R. LENNUIER - C.R. Acad. Sci. 264, 224 (1967)
- (¹²¹) F. LACROIX-DESMAZES - Thèse 3ème Cycle, Caen, 1965
- J.P. BARRAT, J.L. COJAN, F. LACROIX-DESMAZES - C.R. Acad. Sci. 261, 1627 (1965)
- (¹²²) K. TITTEL - Z. Physik 187, 421 (1965)
- (¹²³) D. CASALTA, M. BARRAT - C.R. Acad. Sci. (Paris), 265B, 35 (1967)
- (¹²⁴) P. JEAN, M. MARTIN, D. LECLER - C.R. Acad. Sci. (Paris), 264, 1791 (1967)
- D. LECLER - Thèse, Caen, 1969
- (¹²⁵) Y. LECLUSE - J. de Phys. 28, 785 (1967)
- (¹²⁶) B. LANIEPCE et J.P. BARRAT - C.R. Acad. Sci. (Paris), 264, 146 (1967)
- (¹²⁷) R.L. BARGER - Phys. Rev. 154, 94 (1967)
- (¹²⁸) A. GALLAGHER - Phys. Rev. 157, 68 (1967)
- (¹²⁹) L. KRAUSE - Appl. Optics 5, 1375 (1966)
- (¹³⁰) T. REGGE - Nuovo Cimento, XI, 116 (1959)

o o o o