HAL
open science

Etude de molécules de Van der Waals Rb-gaz-rare à partir de la relaxation d'atomes de rubidium dans un gaz rare

Lionel Pottier

To cite this version:

Lionel Pottier. Etude de molécules de Van der Waals Rb-gaz-rare à partir de la relaxation d'atomes de rubidium dans un gaz rare. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1972. Français. NNT : . tel-00011816

HAL Id: tel-00011816

https://theses.hal.science/tel-00011816v1

Submitted on 8 Mar 2006

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

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

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L' UNIVERSITE PARIS VI

par

Lionel P O T T I E R

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : *"ETUDE DE MOLECULES DE VAN DER WAALS Rb-GAZ-RARE A PARTIR DE LA RELAXATION D'ATOMES DE Rb DANS UN GAZ RARE".*

Soutenue le 11 Septembre 1972 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. BROSSEL	Président
	A. KASTLER	Examinateurs
	M. BLOOM	
Mme	M.A. BOUCHIAT	
M.	R. LEFEBVRE	

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Lionel POTTIER

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ETUDE DE MOLECULES DE VAN DER WAALS Rb-GAZ-RARE A PARTIR DE LA RELAXATION D'ATOMES DE Rb DANS UN GAZ RARE"

Soutenue le 11 SEPTEMBRE 1972 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. BROSSEL	Président
	A. KASTLER	Examinateurs
	M. BLOOM	
Mme	M.A. BOUCHIAT	
M.	R. LEFEBVRE	

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure au cours des années 1968-72, dans le groupe de recherche de Messieurs les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL. Je tiens à les remercier ici des conditions de travail exceptionnelles qu'ils m'y ont accordées et de l'intérêt constant qu'ils ont toujours manifesté pour mon travail.

J'ai eu la chance d'effectuer cette étude sous la direction exceptionnellement compétente de Madame M.A. BOUCHIAT, Directeur de Recherche, à qui je dois beaucoup. C'est d'elle que je tiens l'essentiel de ce que j'ai appris durant ces années. Je lui en suis profondément reconnaissant. Je tiens à remercier aussi Monsieur C. BOUCHIAT, Directeur de Recherche, pour sa contribution à la partie théorique de ce travail.

J'ai bénéficié de l'excellente ambiance du groupe de Spectroscopie Hertzienne et je suis heureux de pouvoir remercier ici tous mes camarades et, en particulier, Monsieur S. HAROCHE, Chargé de Recherche, pour les fructueuses discussions que nous avons eues. Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe technique du groupe qui ont tous, d'une façon ou d'une autre, contribué à la réalisation de ce travail; leur aide m'a été précieuse, tout particulièrement celle de Madame A.M. BERLAND pour l'électronique, de Monsieur B. LAISNÉ pour les circuits de radiofréquence et de Monsieur P. CASSOU pour la mécanique.

En plus du lourd travail administratif qu'elle assume et malgré la cadence accélérée que je lui ai imposée, Mademoiselle I. BRODSCHI a effectué la frappe du manuscrit avec sa gentillesse et sa compétence habituelles; je lui en exprime ici toute ma gratitude. Je suis également très reconnaissant à Mademoiselle A. BERNARD, qui a dessiné avec beaucoup de goût les figures hors-texte qui illustrent ce mémoire.

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

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION : p. 1

- PREMIERE PARTIE -

I) PROPRIETES GENERALES DU SYSTEME ALCALIN-GAZ-RARE : p.17

I - Potentiel d'interaction; molécules de Van der Waals p.18
II - Spectre des molécules diatomiques : états électroniques; structure de vibration-rotation p.19
III - Etats liés, quasi-liés et non-liés p.27
IV - Calcul des énergies propres p.30
V - Statistique des états liés et quasi-liés p.33
VI - Formation et destruction des états quasi-liés par processus binaires p.36
VII - Collisions soudaines et collisions liantes p.37
VIII - Durée de vie moléculaire et temps de corrélation p.39
IX - Evolution des spins; couplage spin-orbite p.40
X - Couplage spin-orbite compte tenu du spin nucléaire et du champ magnétique p.48
XI - Champ moléculaire; champ total p.51

II) CALCUL THEORIQUE DE LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES : p.53

I - Définition du modèle théorique p.53
II - Résolution du modèle théorique p.59
III - Etude physique du résultat p.65
IV - Les trois paramètres fondamentaux p.70
V - Effet du spin nucléaire p.71
VI - Rôle des collisions binaires résonnantes dans la relaxation par collisions liantes p.72

III) ETUDE DE LA RELAXATION SOUS L'EFFET CONJUGUE DE TOUS LES PROCESSUS SIMULTANEMENT PRESENTS : p.75

I - Rappels sur la relaxation par une interaction aléatoire magnétique faible p.76
II - Relaxation par couplage spin-orbite au cours des collisions soudaines p.80
III - Relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz p.83
IV - Relaxation sous l'effet simultané des collisions liantes, des collisions soudaines et des collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz p.87
V - Etude physique du résultat p.89
VI - Remarque concernant les collisions liantes à pression élevée p.93

IV) RESULTATS EXPERIMENTAUX : p.95

I - *Montage et techniques expérimentales* p.96
II - *Résultats expérimentaux relatifs aux collisions liantes avec le krypton* p.97
III - *Résultats expérimentaux relatifs aux collisions liantes avec l'argon et le xénon* p.103
IV - *Effet des collisions binaires résonnantes dans la relaxation par collisions liantes* p.109
V - *Effet d'une addition d'hélium au krypton* p.110
VI - *Relaxation par collisions soudaines et par collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz* p.114
VII - *Absence d'effet du spin nucléaire du gaz rare* p.120
VIII - *Conclusion : importance relative des collisions liantes et soudaines selon la pression* p.121

- DEUXIEME PARTIE -

V) THEORIE DE LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES EN PRESENCE D'UN CHAMP OSCILLANT : p.123

I - *Introduction* p.123
II - *Influence de la distribution $\pi(\omega_1)$ sur les résultats précédemment obtenus* p.124
III - *Principe physique de l'étude de la distribution du champ moléculaire au moyen d'un champ oscillant* p.127
IV - *Calcul théorique de la relaxation par collisions liantes en présence d'un champ oscillant* p.131
V - *Approximation résonnante* p.134
VI - *Cas quasi-statique* p.138
VII - *Cas haute-fréquence* p.141
VIII - *Cas général; principales étapes du calcul numérique* p.145
IX - *Situation de notre étude vis-à-vis de travaux antérieurs d'autres auteurs* p.149

VI) EFFETS DU CHAMP OSCILLANT SUR LES ATOMES LIBRES DE RUBIDIUM : p.155

I - *Introduction* p.155
II - *Cas du parallélisme parfait* p.157
III - *Effet du champ oscillant sur le pompage optique en cas de parallélisme imparfait* p.158
IV - *Effets liés à l'inhomogénéité des champs* p.160
V - *Effets liés à l'imperfection du parallélisme moyen* p.163

VII) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION EN PRESENCE D'UN CHAMP OSCILLANT : p.175

I - *Introduction* p.175
II - *Montage expérimental* p.177
III - *Mesure de l'amplitude du champ oscillant* p.182
IV - *Mesure du $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$* p.187
V - *Résultats expérimentaux; cas "haute-fréquence"* p.196
VI - *Résultats expérimentaux; cas "basse-fréquence"* p.201
VII - *Conclusion* p.207

CONCLUSION : p.209

APPENDICES :

A - Nature de l'interaction relaxante A 1

B - Relaxation par collisions soudaines corrélées B 1

C - Expressions explicites de quelques résultats C 1

D - Calcul numérique de l'évolution d'un spin en présence simultanée d'un champ statique et d'un champ oscillant D 1

E - Test statistique de l'égalité des moyennes de deux populations gaussiennes d'écarts quadratiques moyens connus E 1

REFERENCES :

° *INTRODUCTION* °

MOTIVATION POUR DES MESURES DE RELAXATION :

L'un des obstacles rencontrés lors du pompage optique d'une vapeur atomique est lié à l'existence de diverses interactions qui tendent à détruire l'orientation qu'il crée. C'est la raison pour laquelle les premières expériences de pompage optique furent effectuées non sur des vapeurs, mais sur des jets atomiques [1], dans lesquels les atomes ne sont pratiquement soumis à aucune interaction. Par contre, dans le cas d'une vapeur de métal alcalin l'expérience montre que lors d'une collision sur une paroi de verre [2] l'atome est soit fixé par la paroi, soit désorienté : il y a relaxation. Le temps de relaxation -le même dans ce cas pour toutes les observables atomiques- est égal au temps de vol moyen de l'atome entre deux chocs sur la paroi de la cellule; ce temps est très court ($\approx 10^{-4}$ seconde dans une cellule de quelques centimètres de diamètre à 300°K).

Deux méthodes ont été utilisées pour surmonter cette difficulté. La première consiste à introduire dans le récipient quelques torrs d'un gaz étranger inerte ("gaz tampon"), lequel oblige l'atome alcalin à diffuser lentement vers la paroi au lieu d'aller en ligne droite [3]. Le temps de diffusion croît avec la pression et est appréciablement plus long que le temps de vol. On augmente ainsi simultanément la durée de vie de l'orientation (c'est-à-dire les temps de relaxation longitudinaux et transversaux des diverses observables) et le temps d'interaction de l'atome avec le faisceau de lumière pompante. Toutefois, à pression élevée les collisions avec les atomes du gaz deviennent elles-mêmes une cause importante de relaxation dans l'état fondamental et dans l'état excité. C'est d'ailleurs ce dernier qui est le plus rapidement affecté; la thermalisation qui se produit alors durant le séjour de l'atome dans l'état excité n'empêche pas le pompage optique de fonctionner, mais lui confère des caractères nouveaux ("pompage Dehmelt" [4]). On voit donc que l'addition d'un gaz tampon produit deux effets antagonistes : l'un augmente le temps de diffusion et masque la désorientation par la paroi; l'autre est au contraire la relaxation de l'état fondamental sur le gaz lui-même. Il existe par suite une pression optimale, à laquelle le temps de

relaxation d'une observable donnée est maximum.

La seconde méthode utilisée pour réduire l'influence désorientatrice de la paroi consiste à recouvrir celle-ci d'un "enduit" peu désorientant pour les atomes considérés. Dans le cas des alcalins, les meilleurs enduits sont obtenus avec les paraffines deutérées [5], sur lesquelles il faut en moyenne 10^4 collisions pour désorienter le spin de l'alcalin.

L'étude de la relaxation d'une vapeur trouve donc une application pratique immédiate : déterminer les conditions d'obtention des temps de relaxation les plus longs. Mais elle présente surtout un intérêt théorique considérable : l'étude expérimentale de l'influence des divers paramètres (tels que température, pression, champ magnétique, nature du gaz, nature de l'enduit, etc...) permet de tirer des conclusions quant à la nature et au mécanisme de l'interaction responsable de la relaxation. De l'évolution macroscopique on peut remonter aux phénomènes microscopiques mis en jeu lors de l'interaction de l'atome avec un autre atome ou avec la paroi et déterminer non seulement la nature, mais aussi la durée, la fréquence et l'intensité du processus physique qui produit la désorientation.

LA SITUATION ANTERIEURE :

La double motivation que nous venons de rappeler a suscité un très grand nombre de travaux, qu'il serait difficile de citer tous. (On trouvera de très nombreuses références dans l'article de M.A. BOUCHIAT et J. BROSSEL [6].). Les résultats obtenus par les divers auteurs antérieurs présentaient cependant une grande dispersion. C'est dans le travail de M.A. BOUCHIAT sur la relaxation d'une vapeur alcaline par une interaction aléatoire magnétique faible [6 à 8] que furent mises en évidence les relations entre les caractéristiques du faisceau lumineux détecteur [7 à 9] (direction de propagation, polarisation, composition spectrale) et la signification physique du signal optique observé -c'est-à-dire essentiellement la nature de l'observable atomique dont on étudie la relaxation. Les diverses observables (populations, différence des populations hyperfines $< \vec{S}.\vec{I} >$, orientation longitudinale $< S_z >$, orientation transversale $< S_x >$, alignement, etc...) relaxent en règle générale avec des constantes de temps différentes; la mesure n'a donc pas de sens si l'on ne sait pas avec certitude sur quelle observable elle porte.

De même que les caractéristiques du faisceau de détection déterminent l'observable détectée, de même celles du faisceau de pompage déterminent l'observable introduite dans la vapeur, c'est-à-dire l'état initial à partir duquel le système va relaxer.

C'est également dans ce même travail [6 à 8] qu'est apparue la nécessité d'opérer non seulement sur un élément pur (la présence d'un second alcalin introduit des collisions d'échange de spin supplémentaires), mais même sur un isotope pur (les constantes de temps de certaines observables dépendent du spin nucléaire). Rappelons enfin que, par suite des collisions d'échange de spin entre atomes alcalins identiques, la relaxation de $< \vec{S}.\vec{I} >$ n'est pas la même selon que l'orientation longitudinale électronique $< S_z >$ de la vapeur est nulle ou non [10].

A la même époque, M.A. BOUCHIAT et F. GROSSETÊTE [10] proposèrent, en remplacement de la méthode de FRANZEN [11] de mesure des temps de relaxation par étude des transitoires (qui donnait l'exponentielle de relaxation point par point), une nouvelle méthode permettant d'obtenir toute la courbe en une seule mesure. Nous la décrirons plus en détail au chapitre IV. Disons ici seulement qu'elle utilise un faisceau de pompage intense, dont les caractéristiques sont choisies de façon à introduire dans la vapeur l'observable désirée (orientation longitudinale ou transversale, différence des populations hyperfines, etc...) et comme "sonde" un second faisceau, dirigé à 45° du premier, de faible intensité (afin de ne pas perturber le système par la mesure); ses caractéristiques déterminent l'observable sur laquelle porte la mesure. Le transitoire de relaxation est observé sur le second faisceau lorsque l'on coupe soudainement le premier.

Ces quelques remarques mettent bien en lumière les caractères propres des méthodes optiques d'étude de la relaxation : d'une part, ces méthodes permettent de préparer le système atomique dans des états initiaux différents, selon les caractéristiques du faisceau pompant. On peut d'autre part, indépendamment de l'état initial adopté, choisir l'observable dont on veut étudier la relaxation, au moyen des caractéristiques du faisceau détecteur. Enfin elles sont particulièrement sensibles; elles sont en effet toujours basées sur le même principe : une transition atomique de radiofréquence (par exemple une transition Zeeman ou hyperfine) modifie l'absorption optique de la vapeur; or il est beaucoup plus facile de détecter des photons optiques, d'énergie élevée, que des photons de radiofré-

quence. Cette caractéristique des méthodes optiques ("trigger detection") permet leur application à l'étude de milieux très dilués tels que des vapeurs atomiques (ordres de grandeur typiques : 10^{-7} à 10^{-5} torr, soit 3.10^{10} à 3.10^{12} atomes par centimètre-cube).

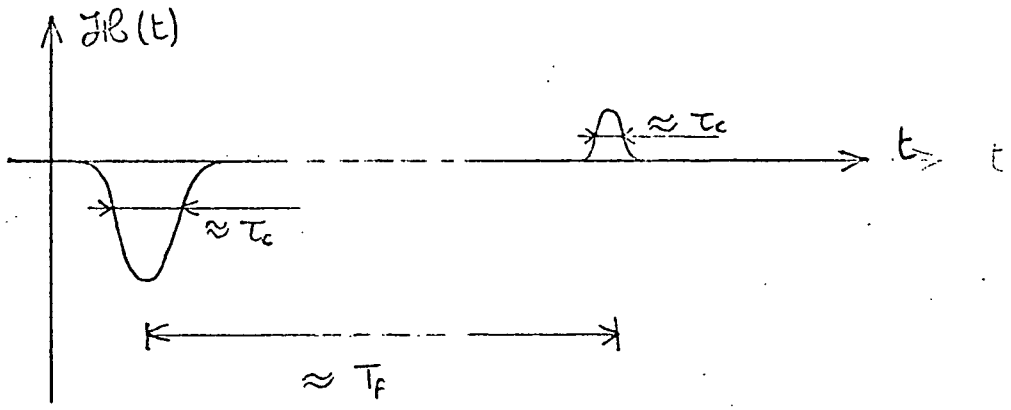
La partie expérimentale du travail de M.A. BOUCHIAT [6][7] concernait la relaxation par collisions sur un enduit de paraffine. Il s'agit de collisions faibles obéissant à la condition dite de "rétrécissement par le mouvement" :

$$H^2 \tau_c^{\,2} \ll \hbar^2 ,$$

où H est l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu par l'interaction désorientatrice et τ_c le temps de corrélation de celle-ci (physiquement, cette condition signifie que l'état de l'atome est "peu affecté" lors de chaque interaction élémentaire). La dépolarisation du spin S = 1/2 de Rb est provoquée par des champs magnétiques aléatoires (dus en particulier aux moments magnétiques nucléaires des protons ou deutons de la paraffine) auxquels se trouve soumis l'atome de Rb au voisinage immédiat de la paroi. A l'occasion de ce travail, M.A. BOUCHIAT a développé une théorie générale de la relaxation d'un spin S = 1/2 (couplé à un spin nucléaire I) sous l'effet d'un champ magnétique aléatoire $\vec{H}_1(t)$ "faible", c'est-à-dire satisfaisant à la condition de rétrécissement par le mouvement

$$\gamma_S^{\,2} H_1^{\,2} \tau_c^{\,2} \ll \hbar^2 .$$

Remarquons que ce problème présente quelques caractères qui sont en fait typiques de la relaxation dans les <u>milieux dilués</u>. Chaque atome peut être considéré comme isolé pendant la plus grande partie du temps. Toutefois il subit par moments l'interaction aléatoire $\mathcal{H}(t)$ (dans le cas considéré, $\mathcal{H}(t)$ est l'interaction $\gamma_S \vec{S}.\vec{H}_1(t)$ avec le champ magnétique $\vec{H}_1(t)$ lors de la collision de l'atome sur la paroi). La durée moyenne T_c de cette interaction est très courte devant le temps moyen T_f qui sépare deux interactions. Pour un atome donné, la variation de l'interaction aléatoire $\mathcal{H}(t)$ ressemble au schéma ci-dessous :



Deux situations très différentes se présentent, selon l'intensité $|\mathcal{H}|$ et la durée T_c des interactions :

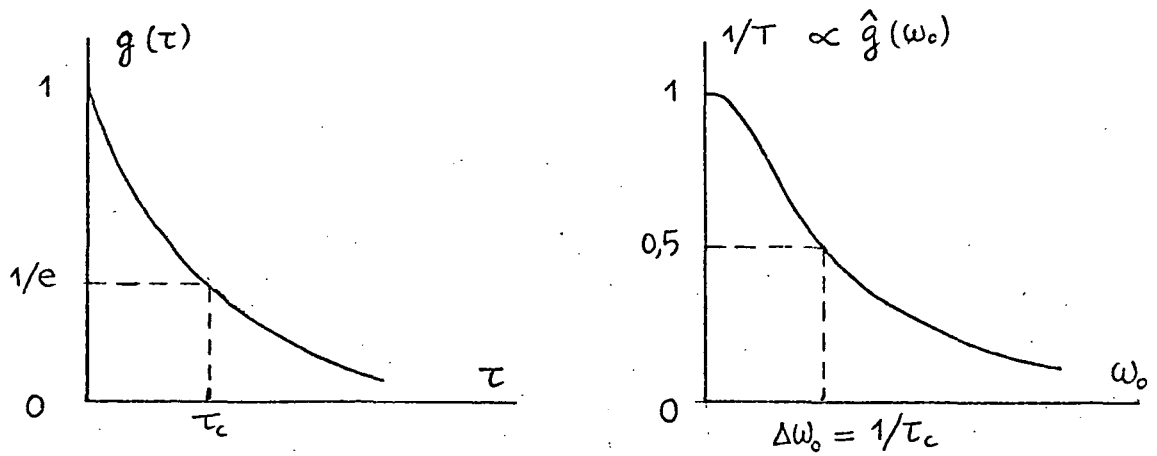
a) si $|\mathcal{H}|^2 \, T_c^{\,2} \gtrsim \hbar^2$, les transitions mises en jeu ont, lors de chaque interaction, une probabilité de l'ordre de 1 ("collisions fortes"); le temps de relaxation macroscopique est alors de l'ordre de T_f.

b) si au contraire $|\mathcal{H}|^2 \, T_c^{\,2} \ll \hbar^2$, l'effet de chaque collision sur le vecteur-état de l'atome est très petit ("collisions faibles"). L'évolution microscopique du vecteur-état de l'atome ressemble alors à une sorte de marche au hasard dont le pas est très faible; c'est seulement l'accumulation d'un grand nombre de pas qui produit une relaxation appréciable.

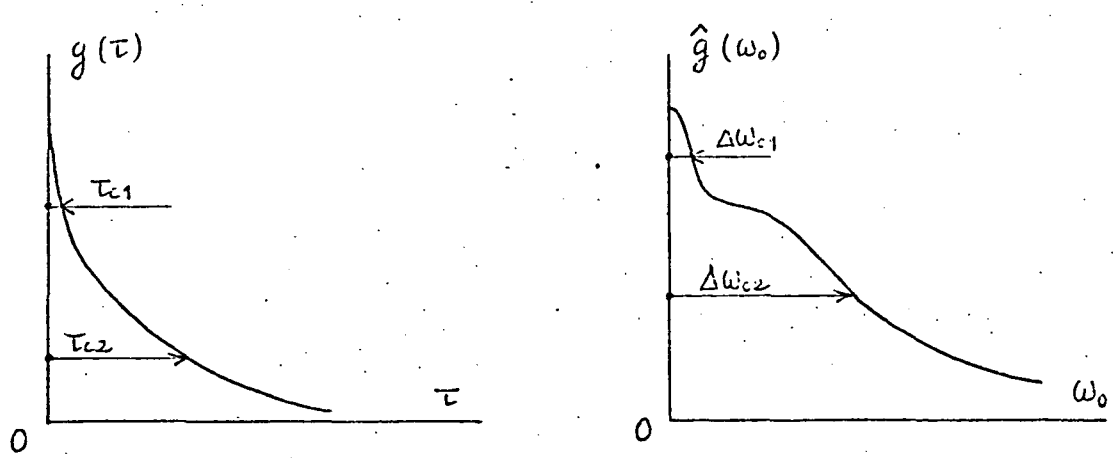
Le milieu étant dilué, les corrélations entre collisions successives sont généralement négligeables; par suite le temps de corrélation τ_c est au plus égal à T_c. Si les collisions sont faibles (au sens précédent), elles satisfont alors automatiquement à la "condition de rétrécissement par le mouvement" donnée plus haut. C'est dans ce cas qu'est établie la théorie de M.A. BOUCHIAT.

Dans l'hypothèse du rétrécissement par le mouvement, on démontre de façon générale [[12]] le résultat intuitif suivant : la probabilité d'une transition qui met en jeu l'énergie $\hbar\omega$, est proportionnelle à la densité spectrale de l'interaction désorientatrice à la fréquence circulaire ω. (Rappelons que la densité spectrale d'une fonction aléatoire est, par définition, la transformée de Fourier de sa fonction de corrélation.) Dans le cas de la relaxation de l'orientation d'un système atomique, la fréquence de transition ω est simplement la fréquence Zeeman ω_0 dans le champ magnétique appliqué H_0. La variation de la vitesse de relaxation T^{-1} en fonction du champ H_0 est donc (à un changement d'unité près : $\omega_0 = g_F \, \gamma_S \, H_0/\hbar$) la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $g(\tau)$ de l'inter-

action désorientatrice. En général $g(\tau)$ est une fonction paire de τ, maximum pour $\tau = 0$ et nulle pour $|\tau| \to \infty$, avec une largeur caractéristique τ_c , appelée temps de corrélation (la définition du temps de corrélation doit être précisée dans chaque cas selon la forme exacte de $g(\tau)$). Sa transformée de Fourier $\hat{g}(\omega_0)$ tend alors elle-même vers zéro quand $|\omega_0| \to \infty$, et présente une largeur caractéristique $\Delta\omega_0 \approx 1/\tau_c$. Le schéma ci-dessous illustre ces remarques dans le cas, fréquent en pratique, où $g(\tau) = e^{-|\tau|/\tau_c}$ et, par suite, $\hat{g}(\omega_0) \propto (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)^{-1}$ (courbe de Lorentz) :



Si la désorientation est due à deux processus incorrélés, la fonction de corrélation est la somme de deux termes correspondant à deux temps de corrélation τ_{c1} et τ_{c2} , par suite sa transformée de Fourier $\hat{g}(\omega_0)$ possède deux largeurs caractéristiques $\Delta\omega_{01}$ et $\Delta\omega_{02}$. Le schéma ci-dessous illustre ce fait dans le cas où τ_{c1} et τ_{c2} sont nettement différents :



On voit donc que de la variation de la vitesse de relaxation en fonction du champ magnétique on peut déduire le (ou les) temps de corrélation de l'interaction désorientatrice (c'est sur ce principe qu'est basée la détermination expérimentale du temps d'adsorption des atomes de Rb sur une paroi paraffinée [7]).

La théorie de M.A. BOUCHIAT semblait devoir s'appliquer non seulement à la relaxation sur un enduit de paraffine, mais aussi aux collisions binaires avec les atomes d'un gaz inerte. On pensait en effet que la durée T_c du processus devait être très courte, de l'ordre de celle d'une collision élastique, soit environ 10^{-12} seconde (c'est le temps que met un atome pour parcourir à vitesse thermique -quelques centaines de mètres par seconde- une distances de l'ordre des dimensions atomiques -quelques angstroems). L'ordre de grandeur des champs $\vec{H}_1(t)$ apparaissant lors de la collision ne pouvait empêcher la condition $\gamma_S^2 H_1^2 \tau_c^2 << \hbar^2$ d'être satisfaite.

Le cas de la relaxation sous l'effet simultané de la paroi (enduite ou non) après diffusion dans le gaz et des collisions avec le gaz lui-même a été traité par M.A. BOUCHIAT et F. MASNOU-SEEUWS [13][14]. La vérification expérimentale fut entreprise par M.A. BOUCHIAT et M. AYMAR-FEHRENBACH dans le cas d'atomes de rubidium relaxant en présence d'hélium [15][16]; elle confirma les prévisions théoriques, excepté sur un point : le rapport T_n/T_e des deux temps de relaxation de l'orientation électronique longitudinale $< S_z >$ par collisions avec les atomes du gaz est sensiblement double de la valeur théorique; ceci reste inexpliqué. Il convient cependant de noter qu'il ne fut pas possible d'opérer dans des conditions où les collisions avec le gaz seraient le processus dominant : en effet, même à une pression d'hélium de 1 atmosphère la vitesse de relaxation longitudinale du rubidium par collisions avec l'hélium est seulement d'environ 2 s^{-1}, à peine plus rapide que la vitesse de relaxation sur la paroi enduite ($\approx$ 1 s^{-1}); or à cette pression la détection (en particulier celle de $< \vec{S}.\vec{I} >$) devient très difficile par suite de la modification du profil d'absorption du rubidium : il n'est donc pas simple d'opérer à une plus forte pression. Il n'est pas non plus possible de tester expérimentalement une éventuelle corrélation entre collisions successives en étudiant la variation de la vitesse de relaxation en fonction du champ magnétique : en effet, si une telle corrélation existe, il lui correspond un temps de corrélation de l'ordre du temps de vol τ_v entre deux collisions, donc une largeur caracté-

ristique $\Delta H_0 \approx \hbar/g_F \gamma_S \tau_V$; mais la valeur élevée de la pression (1 atmosphère) entraîne pour τ_V une valeur très courte ($\approx 10^{-10}$ s), d'où une largeur $\Delta H_0 \approx 2000$ gauss, dix fois supérieure au champ maximum des bobines utilisées.

Aussi les mesures furent-elles reprises dans le cas d'un gaz plus désorientant, le krypton, pour lequel on pouvait penser que les inconvénients précédents n'existeraient pas. C'est alors que furent obtenus des résultats tout à fait surprenants [15][17] qui laissaient entrevoir un type inhabituel d'interaction en phase gazeuse. C'est en vue d'élucider la nature de cette interaction que nous avons entrepris le présent travail.

POSITION DU PROBLEME; EBAUCHE D'UNE EXPLICATION :

Principaux caractères de la relaxation "anormale" de Rb dans Kr :

On observe expérimentalement que la relaxation de Rb dans Kr possède les deux propriétés suivantes, de caractère tout à fait inhabituel :

a) la vitesse de relaxation de l'orientation longitudinale $< S_z >$ présente, en fonction du champ magnétique, une largeur caractéristique ΔH_{01} de l'ordre d'une quinzaine de gauss (cf. ci-dessous fig. 14). De plus elle tend vers une limite non nulle lorsque H_0 croît (en restant cependant inférieur au maximum de 200 gauss permis par les bobines utilisées). Ceci laisse supposer l'existence d'une seconde largeur caractéristique ΔH_{02} beaucoup plus élevée ($\Delta H_{02} \gtrsim 1000$ gauss). La valeur $\Delta H_{01} \approx 15$ G correspondrait à un temps de corrélation $\tau_{c1} \approx \hbar/g_F \gamma_S \Delta H_{01} \approx 10^{-8}$ seconde, valeur étonnamment longue : on attendrait en effet un temps de corrélation de l'ordre de la durée d'une collisions élastique, environ 10^{-12} seconde, ce qui donnerait une largeur de l'ordre de $1{,}5.10^5$ gauss (laquelle pourrait par conséquent être identifiée à ΔH_{02});

b) le second caractère "anormal" de cette relaxation est le suivant : aux valeurs du champ H_0 où se manifeste cette variation inattendue, la vitesse de relaxation longitudinale varie avec la pression de krypton de façon non linéaire. Ceci est évidemment incompatible avec l'hypothèse d'une relaxation par collisions binaires Rb, Kr. Remarquons qu'au contraire pour $H_0 \gg \Delta H_{01}$ l'effet de la pression redevient linéaire.

Cette relaxation "anormale" n'est pas localisée sur la paroi, car les phénomènes ne dépendent ni du diamètre de la cellule utilisée, ni du fait que la paroi soit ou non enduite.

Elle n'est pas due à l'existence d'inhomogénéités du champ magnétique statique. En effet, la relaxation observée lorsqu'on applique volontairement un champ magnétique inhomogène présente des caractères nettement différents [[15]], en particulier les suivants : elle a une largeur caractéristique beaucoup plus faible ($\approx$ 60 mG); elle dépend du diamètre de la cellule; elle n'apparaît que lorsque le gradient de champ appliqué est au moins 50 fois supérieur au gradient normalement présent dans le laboratoire (environ 0,2 mG/cm).

Notons encore que la relaxation "anormale" n'est pas due à la présence d'impuretés dans le krypton : en effet le remplacement du krypton initialement utilisé [[15]] par un autre 10 fois plus pur (seule impureté détectable au spectrographe de masse : Xe 5 ppm) ne modifie en rien les effets observés. Tout porte donc à croire qu'il s'agit d'une interaction du rubidium avec le krypton lui-même.

Ebauche d'une interprétation :

Pour expliquer les effets observés il semble naturel d'admettre que la désorientation est due à l'action simultanée de deux processus, à savoir :

a) les collisions binaires élastiques entre un atome de Rb et un atome de Kr. Leur durée $\tau_{c2} \approx 10^{-12}$ seconde correspond à une largeur $\Delta H_{02} \approx 1{,}5.10^5$ gauss. Elles seraient responsables des vitesses de relaxation mesurées en champ $H_0 \gg \Delta H_{01}$, lesquelles sont fonctions linéaires de la pression de gaz;

b) un processus de temps de corrélation long $\tau_{c1} \approx 10^{-8}$ seconde, correspondant à une interaction entre atomes de rubidium et de krypton, interaction non purement binaire puisque la pression de krypton intervient de façon non linéaire.

Quelle est la nature de l'interaction mise en jeu au cours des collisions binaires élastiques ? Négligeant pour simplifier le spin nucléaire du gaz rare ☆)

☆) *Seulement 11,5% du krypton naturel possède un spin nucléaire, auquel correspond un moment magnétique d'environ 0,97 μ_N. A une distance de 4,5 Å (distance interatomique moyenne dans la molécule PbKr) ce moment crée un champ magnétique d'environ 0,2 G, alors que le couplage $\vec{S}.\vec{K}$ équivaut, comme nous le verrons au chap. IV, à un champ moyen de 10 G. On peut donc bien négliger ici le spin nucléaire du krypton.*

ainsi que le mouvement des électrons autres que l'électron de valence du Rb, on ramène le problème à celui du mouvement d'un électron unique dans un champ électromagnétique cylindrique. Suivant une démarche analogue à celle de la réf. [18] on peut montrer que le hamiltonien en champ statique nul est de la forme

$$\mathcal{H} = a\,\vec{S}.\vec{I} + \alpha\left(\vec{S}.\vec{I} - 3S_zI_z\right) + \beta\left(\vec{I}^2 - 3I_z^{\,2}\right) + \gamma\vec{S}.\vec{K}\ .$$

Le terme $a\,\vec{S}.\vec{I}$ est le couplage hyperfin de l'atome de Rb. Le terme $\alpha\left(\vec{S}.\vec{I} - 3S_zI_z\right)$ (où Oz désigne l'axe internucléaire) représente une anisotropie de ce couplage hyperfin due à la déformation des fonctions d'onde de l'atome de Rb à proximité de l'atome de gaz rare. Le terme $\beta\left(\vec{I}^2 - 3I_z^{\,2}\right)$ est le couplage du moment quadrupolaire nucléaire avec le gradient de champ électrique qui apparaît durant la collision. Enfin le terme $\gamma\,\vec{S}.\vec{K}$ (où $\vec{K}$ est le moment cinétique orbital total, c'est-à-dire le somme du moment orbital $\vec{L}$ des électrons et du moment $\vec{N}$ des noyaux) est le <u>couplage spin-orbite</u> ☆) ; son origine est double : d'une part, la rotation d'ensemble des charges électroniques et nucléaires équivaut à un ensemble de courants qui créent un champ magnétique total non nul, proportionnel au moment orbital $\vec{K}$ et qui interagit avec le spin électronique $\vec{S}$ ("effet spin-orbite du premier ordre"); d'autre part, la rotation de la molécule engendre une force de Coriolis proportionnelle à K qui modifie le mouvement des électrons et modifie donc aussi le champ magnétique que ceux-ci voient lorsqu'ils se déplacent dans le champ électrique des noyaux ("effet spin-orbite du second ordre"). Nous reviendrons plus en détail sur l'interaction spin-orbite au chapitre I, § IX.

Le couplage hyperfin atomique $a\,\vec{S}.\vec{I}$ est le terme prépondérant du hamiltonien $\mathcal{H}$; mais, même si le coefficient a varie pendant la collision, ce terme n'induit pas de relaxation longitudinale; la relaxation provient donc des autres termes. Ne pouvant dire a priori lequel est prépondérant, nous avons calculé, pour chacune de ces trois interactions (alors supposée seule), les valeurs théoriques des rapports des six constantes de temps que nous mesurons, à savoir les deux constantes de temps relatives à $\langle S_z \rangle$ et celle (unique) de $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ pour chacun des deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb. La comparaison avec les valeurs expérimentales (donnée dans l'appendice A) permet d'éliminer sans ambigüité les deux interactions autres que le couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$; il y a au contraire parfait accord dans le cas de ce dernier.

☆) *encore appelé "couplage spin-rotation".*

Reste à comprendre l'origine du temps de corrélation long. On peut tenter d'imaginer une corrélation entre les collisions binaires successives subies par l'atome de rubidium. Cette hypothèse est en fait à rejeter, et ce pour plusieurs raisons : en premier lieu, le temps de corrélation "long" reste malgré tout nettement plus court que le temps de vol τ_v de l'atome de rubidium entre deux collisions successives, par un facteur de 2 à 25 selon la pression [[15]]. De plus, il paraît peu concevable que les moments angulaires orbitaux $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$ relatifs à deux collisions successives soient corrélés. Enfin, même si tel était le cas, un calcul simple (donné dans l'appendice B) montre que même une corrélation totale ($< \vec{K}_1.\vec{K}_2 > = < \vec{K}_1{}^2 >$) est insuffisante pour expliquer quantitativement les effets observés.

On peut au contraire faire l'hypothèse qu'il existe entre atomes de Rb et de Kr des interactions de très longue durée (10^{-8} s.). Nous verrons dans les pages qui suivent que l'attraction de Van der Waals entre l'atome de Rb et l'atome de Kr entraîne l'existence de <u>molécules de Van der Waals Rb Kr</u>, qui ne peuvent se former que par collisions à 3 corps. Pour ces molécules, constituées d'atomes sans affinité chimique, l'énergie de liaison est faible ($\approx 10^{-2}$ eV $\approx$ 0,2 kcal/mole, soit 100 fois moins qu'une liaison chimique typique); elles sont rapidement détruites dès les premières collisions qu'elles subissent : aux pressions de quelques torrs auxquelles nous opérons, leur durée de vie τ (inversement proportionnelle à la pression de krypton) est de l'ordre de 10^{-8} seconde. Il est naturel d'admettre que pendant la durée de vie moléculaire, c'est encore le couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$ qui désoriente le spin de l'atome de rubidium (nous verrons dans la suite que l'expérience confirme bien cette hypothèse). De plus, la formation de ces molécules par processus à 3 corps permet d'expliquer les effets non-linéaires (signalés plus haut) de la pression de krypton.

<u>L'ETUDE DES MOLECULES DE VAN DER WAALS</u> :

C'est la mise en évidence et l'étude de ces molécules RbKr -ainsi que RbAr et RbXe- qui constituent l'objet principal de notre travail [[19 à 24]]. Une étude systématique de la variation des vitesses de relaxation en fonction du champ magnétique et de la pression de gaz nous a permis de mesurer les principaux paramètres qui les caractérisent : durée de vie τ, vitesse de formation T_f^{-1}, coefficient de couplage spin-orbite γ, etc... Dans les conditions où nous opérons, la durée de vie est suffisamment longue pour que tous les niveaux moléculaires soient

résolus et peuplés suivant une distribution de Boltzmann.

Les molécules $^2\Sigma$:

De façon générale les molécules diatomiques paramagnétiques dans un état fondamental $^2\Sigma$ (c'est-à-dire où le spin électronique est S = 1/2 et la projection du moment orbital électronique sur l'axe internucléaire Oz est $\Lambda = 0$) sont intéressantes essentiellement parce que l'interaction spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$ y est non nulle ($S \neq 0$), sans cependant être masquée par l'interaction spin-axe ΛS_z (puisque $\Lambda = 0$) ni par l'interaction spin-spin $3S_z^2 - S(S+1)$ (puisque S = 1/2). L'un des effets de l'interaction spin-orbite est de lever la dégénérescence entre les deux niveaux $J = K \pm \frac{1}{2}$ ("ρ-type doubling").

L'existence de certaines raies doubles dans les spectres émis par des arcs de métaux tels que Hg, Zn ou Cd fonctionnant dans l'air est connue expérimentalement depuis plus de cinquante ans. Dès 1923, KRATZER [25] suggérait d'attribuer ces raies aux molécules diatomiques HgH, ZnH, CdH; il proposait (avant la découverte du spin de l'électron !) une théorie qui le conduisait pour l'écart des raies à l'expression $\Delta\nu = \gamma(K+\varepsilon)$ et choisissait pour ε la valeur empirique 1/2, obtenant ainsi l'expression correcte du ρ-type doubling; enfin il aboutissait pour le coefficient γ à des valeurs de l'ordre de quelques gigahertz. Après la découverte du spin de l'électron (1925), HUND [26] expliquait le ρ-type doubling par l'effet spin-orbite du premier ordre; deux ans plus tard, VAN VLECK [27] établissait l'effet du second ordre et montrait qu'il avait la même forme.

De nombreux auteurs [28] ont étudié les spectres d'émission d'arc des métaux alcalino-terreux sous atmosphère d'hydrogène (ou de deutérium); par cette méthode, ils ont pu observer de nombreuses raies des monohydrures (ou monodeutérures) tels que CaH, CaD, SrH, SrD, etc... et mesurer en particulier la constante spin-orbite γ (à partir du ρ-type doubling) dans l'état fondamental $^2\Sigma$ de ces molécules; l'ordre de grandeur obtenu est toujours de quelques gigahertz. Remarquons au passage qu'il s'agit de molécules instables, leur électron célibataire leur conférant une forte réactivité chimique.

Outre les molécules du type précédent, il convient de citer l'ion moléculaire H_2^+, qui est l'une des molécules $^2\Sigma$ les mieux connues tant sur le plan théorique [18][29] qu'expérimental [30].

Les expériences que nous décrivons dans le présent travail donnent accès à toute une classe nouvelle de molécules $^2\Sigma$: les molécules alcalin-gaz-rare, de type Van der Waals, qui ont la particularité d'être formées de deux atomes sans affinité chimique et sont caractérisées par une très faible énergie de liaison ($\approx 10^{-2}$ eV, soit 0,2 kcal/mole). On remarque que l'ordre de grandeur du coefficient de couplage spin-orbite γ y est très différent du précédent : pour RbKr, par exemple, γ est égal à 0,6 MHz : le p-type doubling ne peut donc pas être étudié par une méthode optique. Nos mesures de relaxation fournissent, outre le coefficient γ, la durée de vie moléculaire, la vitesse de formation des molécules, leur concentration, etc...

Signalons enfin que les résultats de notre propre travail en ont déjà suscité plusieurs autres [31 à 34], en particulier une expérience de type Rabi actuellement en cours sur la molécule CsHg [34].

Les molécules de Van der Waals :

En ce qui concerne l'étude des molécules de Van der Waals autres que $^2\Sigma$ (c'est-à-dire, dans la plupart des cas, de molécules diamagnétiques, qu'elles soient diatomiques ou polyatomiques), nous nous bornerons à rappeler brièvement les méthodes les plus fréquemment utilisées :

- l'étude des spectres d'absorption infrarouge (exemples : $(H_2)_2$ [35][36]; H_2Ar[37][38]; acide-halohydrique-gaz-inerte [39]) ou ultraviolette (ex. : Ar_2 [40]) fournit les valeurs des fréquences d'un certain nombre de transitions moléculaires, à partir desquelles on peut estimer les paramètres ε et r_m du potentiel
- l'étude de l'influence de la température sur la vitesse de relaxation longitudinale d'une vapeur de Cs (paramagnétique) en présence de divers composés aromatiques a été interprétée comme étant due à la formation de complexes Cs-arom dont on déduit l'énergie moyenne de liaison [41]
- la spectrographie de masse a permis de mettre en évidence divers dimères $\left((CO_2)_2, (NO)_2, (N_2)_2, (O_2)_2, Ar_2, Xe_2\right)$ et de mesurer leurs concentrations [42]
- par diffraction d'électrons sur un jet atomique [43] divers agrégats (dimères, polymères, gouttes liquides, microcristaux) ont été mis en évidence (pour CO_2, Ar et Xe). Dans le cas des dimères tels que Xe_2 la méthode donne, outre la distance interatomique r , l'amplitude ℓ de la vibration.

Comme toutes les informations déduites de mesures de relaxation, les paramètres obtenus par notre propre méthode (étude de la variation des vitesses de relaxation en fonction de la pression et du champ magnétique) sont des valeurs moyennes, représentant globalement l'ensemble des molécules distribuées dans tous les états de vibration-rotation. Aussi avons-nous entrepris, dans un deuxième temps, d'affiner cette méthode en soumettant les atomes à un champ oscillant; celui-ci permet -du moins dans certains cas- d'agir sélectivement sur une catégorie déterminée de molécules. Les résultats ainsi obtenus confirment de façon directe que l'interaction qui s'exerce sur le spin de l'alcalin pendant la durée de vie moléculaire est bien le couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$; ils semblent de plus indiquer, au stade actuel, que la force γ de ce couplage dépend peu de l'état de vibration-rotation de la molécule.

PLAN DE L'EXPOSE :

Le présent mémoire est divisé en deux parties, selon que la relaxation est étudiée en l'absence (1ère partie) ou en présence (2ème partie) d'un champ oscillant.

Dans la première partie, nous rappellerons d'abord, parmi les propriétés du système constitué par un atome de rubidium et un atome de gaz rare en interaction, celles qui jouent un rôle important dans le processus de relaxation. Nous verrons en particulier qu'il existe entre ces deux atomes deux types très différents d'interactions : d'une part, des interactions "soudaines" (collisions élastiques), de fréquence élevée mais de faible durée; d'autre part, des interactions "liantes" (collisions à 3 corps avec formation d'un état lié), peu fréquentes mais de longue durée. Nous étudierons aussi le couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$ qui provoque la désorientation du spin au cours de ces deux types d'interactions; nous montrerons qu'il est équivalent à un champ magnétique moléculaire ressenti par l'atome de Rb lorsqu'il est dans la molécule. Nous envisageons ensuite le problème de la relaxation. Pour les collisions "soudaines", qui sont faibles, la théorie faite dans le cas du "rétrécissement par le mouvement" s'applique; il n'en est pas de même pour les collisions "liantes", dont la durée peut être suffisamment longue pour que la probabilité de désorientation devienne, pour une seule collision, de l'ordre de l'unité. Ceci nous a conduit à construire et à résoudre un modèle théorique

simple représentant la relaxation sous l'effet des collisions "liantes", présenté au chapitre II. Après le rappel de résultats classiques concernant la relaxation sur la paroi et par collisions soudaines avec le gaz (ch. III), nous présenterons les résultats expérimentaux relatifs à la relaxation en l'absence de champ oscillant : essentiellement, les principaux paramètres des trois molécules RbAr, RbKr, RbXe, les sections efficaces de relaxation de $< \vec{S}.\vec{I} >$ et $< S_z >$ par collisions soudaines avec Ar, Kr et Xe, et les coefficients de diffusion de Rb dans Ar et Kr (ch. IV).

Nous débuterons la deuxième partie par quelques remarques théoriques concernant l'effet de l'adjonction d'un champ magnétique oscillant : nous montrerons en particulier que si la durée de vie moléculaire est suffisamment longue pour permettre au champ oscillant d'effectuer plusieurs oscillations, l'expérience est équivalente à une résonance magnétique du spin $\vec{S}$ dans le champ moléculaire, alors que si, au contraire, le champ oscillant n'a pas le temps d'osciller appréciablement pendant la durée de vie moléculaire, il se comporte vis-à-vis de la relaxation comme un champ statique (ch. V). Dans tous les cas l'action du champ oscillant pendant la durée de vie moléculaire a pour effet de modifier la vitesse de relaxation. Ceci se traduit finalement par une modification de la valeur stationnaire atteinte par l'orientation du système atomique sous les effets concurrents du pompage optique et de la relaxation; c'est cette modification que l'on détecte expérimentalement. Etant donné sa valeur très faible (quelques 10^{-2} dans les meilleurs cas, mais parfois aussi seulement quelques 10^{-4}), il est très important d'éliminer avec soin tout autre effet du champ oscillant qui aboutirait également à une variation de l'orientation stationnaire : c'est le cas en particulier de l'altération par le champ oscillant de l'évolution propre des atomes libres de Rb. Nous verrons que pour annuler cet effet il est nécessaire d'assurer un très bon parallélisme entre le champ oscillant et le champ statique (ch. VI). Enfin nous décrirons les aspects expérimentaux de l'étude de la relaxation en présence d'un champ oscillant : ceci comprend non seulement le montage et la méthode utilisés pour mesurer la modification de la vitesse de relaxation par le champ oscillant, mais aussi la mesure absolue de l'amplitude du champ oscillant. Nous terminerons par la présentation des résultats expérimentaux obtenus (ch. VII).

CHAPITRE I

PROPRIETES GENERALES DU SYSTEME ALCALIN-GAZ-RARE

Ce chapitre est consacré à l'étude de quelques propriétés, particulièrement importantes du point de vue de la relaxation, du système constitué par un atome alcalin et un atome de gaz rare en interaction.

Nous verrons tout d'abord que l'attraction de Van der Waals entre ces deux atomes entraîne l'existence de molécules, de faible énergie de liaison (§ I). L'étude du spectre d'énergie de ces molécules, plus précisément de la structure de vibration-rotation de l'état fondamental (§ II), nous conduira à distinguer pour la paire d'atomes trois catégories d'états dynamiques : des états liés d'énergie négative, des états quasi-liés (résonances de diffusion) d'énergie positive et des états non-liés (§ III). Après avoir calculé les énergies propres de ces divers états (§ IV), nous étudierons leurs populations; ceci nous conduira entre autres à la valeur théorique de la constante d'action de masse de l'équilibre chimique alcalin + gaz rare $\rightleftarrows$ (alcalin-gaz-rare) (§ V). Nous étudierons alors l'importance des processus à deux corps dans la formation et la destruction des états quasi-liés : nous verrons qu'elle est faible comparée à celle des processus à trois corps, ce qui permet en première approximation de traiter les états quasi-liés comme de vrais états liés (§ VI). Ceci nous amènera à distinguer deux types de collisions alcalin-gaz-rare très différents par leur fréquence et leur durée et qui jouent des rôles également très différents vis-à-vis de la relaxation des atomes alcalins : d'une part, des "collisions soudaines", les collisions binaires habituelles; d'autre part, des "collisions liantes", ternaires, qui conduisent à la formation d'une molécule alcalin-gaz-rare (§ VII). Une étude des sections efficaces de destruction, et de transition sans destruction, de la molécule alcalin-gaz-rare, nous montrera ensuite que le temps de corrélation de l'interaction relaxatrice associée aux molécules est du même ordre que la durée de vie de celles-ci (§ VIII).

Ayant ainsi achevé l'étude des états orbitaux de ces molécules nous passerons à celle de l'évolution du spin. Nous montrerons que dans un état $^2\Sigma$ les interactions relativistes mettant en jeu les spins se réduisent à un hamiltonien effectif de la forme $\gamma\vec{S}.\vec{K}$ (§ IX), ou plus précisément $g_F\gamma\vec{F}.\vec{K}$ si l'on tient

compte du spin nucléaire de l'atome alcalin (§ X). Nous donnerons l'interprétation physique de cette interaction spin-orbite qui s'est révélée être responsable de la désorientation du spin de l'alcalin au cours des collisions soudaines ainsi que des collisions liantes. Enfin, nous montrerons qu'en première approximation cette interaction est équivalente à un "champ magnétique moléculaire" qui s'ajoute simplement au champ magnétique extérieur appliqué (§ XI).

I - *POTENTIEL D'INTERACTION; MOLECULES DE VAN DER WAALS* :

A grande distance, l'interaction de Coulomb entre deux atomes neutres [[45]] peut être développée en série de multipôles. Si l'un au moins des atomes est dans un état S, il possède la symétrie sphérique et tous ses moments multipolaires sont nuls : l'interaction de Coulomb est alors nulle au premier ordre de perturbation. Au second ordre elle est donnée, à l'ordre le plus bas de la série de multipôles, par le couplage dipôle-dipôle :

$$\mathcal{D} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\vec{d}_1.\vec{d}_2 - 3(\vec{d}_1.\vec{u})(\vec{d}_2.\vec{u})}{r^3} .$$

($\vec{d}_1$, $\vec{d}_2$ sont les opérateurs dipolaires électriques des deux atomes; r est la distance internucléaire; $\vec{u} = \vec{r}/r$). L'énergie de perturbation correspondante est de la forme :

$$W(r) = \sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 0|\mathcal{D}|n\rangle|^2}{E_0 - E_n} = -\frac{C}{r^6} ,$$

où C est une constante positive. La force dérivant de cette énergie est donc une attraction et varie en $1/r^7$; on l'appelle <u>attraction de Van der Waals</u>.

D'autre part, aux faibles valeurs de la distance internucléaire r apparaissent d'intenses <u>forces répulsives d'échange</u>. On ne dispose actuellement pour l'énergie d'échange que d'expressions empiriques; on admet souvent la forme $1/r^n$ avec n = 10 ou 12.

La méthode actuellement la plus utilisée pour déterminer expérimentalement le potentiel d'interaction U(r) entre deux atomes A et B consiste à mesurer les sections efficaces de diffusion d'un jet d'atomes A sur une vapeur (ou un second jet) d'atomes B. Si les oscillations de ces sections efficaces en fonction

de la direction et de l'énergie sont résolues avec précision, on les compare aux valeurs calculées à partir d'un modèle de potentiel et on ajuste les paramètres de ce dernier ☆).

Des expériences de ce type [46][47] permettent de représenter le potentiel rubidium-krypton sous la forme

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^{6} \right] \qquad (1)$$

(potentiel de Lennard-Jones 12-6). Cette fonction est représentée figure 1 (courbe N = 0); pour $r = r_m$ elle passe par un minimum égal à $-\varepsilon$. Les valeurs mesurées sont, pour Rb-Kr :

$$r_m = 4{,}53 \text{ Å} \quad ; \qquad \varepsilon = 10^{-2} \text{ eV}.$$

La présence du puits de potentiel négatif entraîne l'existence de paires Rb-gaz-rare d'énergie négative; celles-ci représentent physiquement des molécules Rb-gaz-rare. Etant donné l'importance du rôle joué par ces molécules dans le processus de relaxation, l'essentiel de ce chapitre sera consacré à leur étude.

II - *SPECTRE DES MOLECULES DIATOMIQUES : ETATS ELECTRONIQUES; STRUCTURE DE VIBRATION-ROTATION* :

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler quelques propriétés importantes du spectre d'énergie des molécules diatomiques et, plus particulièrement, des molécules Rb-gaz-rare.

1) Hamiltonien :

Une molécule est constituée de noyaux (deux pour une molécule diatomique) et d'électrons, et toutes ces particules en mouvement interagissent par leurs charges et par leurs spins. A l'ordre deux en v/c, le hamiltonien du système s'écrit [48][49] :

☆) *La possibilité d'une inversion directe sans modèle préalable a été établie récemment par D.E. PRITCHARD : J. Chem. Phys. 56, 4206 (1972).*

$$\mathcal{H} = T_E + V_C + T_N + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SS} \ . \qquad (2)$$

Afin d'éliminer le mouvement de translation d'ensemble, nous supposons ce hamiltonien rapporté à un référentiel ayant pour origine le centre de masse de la molécule; cependant les directions des axes sont choisies fixes, afin que le référentiel soit galiléen. Les unités sont celles du système M.K.S.A. et les opérateurs de spin sont sans dimension (s = 1/2).

Le premier terme T_E du hamiltonien (2) désigne l'énergie cinétique de l'ensemble des électrons. Il est égal à :

$$T_E = \sum_i \frac{p_i^{\,2}}{2m} - \sum_i \frac{p_i^{\,4}}{8m^3c^2} \ , \qquad (3)$$

où $\vec{p}_i$ est la quantité de mouvement de l'électron i. Le second terme de (3) exprime, au second ordre en v/c, la variation relativiste de masse.

Le second terme V_C du hamiltonien (2) désigne l'énergie d'interaction des charges électriques, abstraction faite de leurs masses et de leurs spins. Au second ordre en v/c il est de la forme :

$$V_C = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_\ell \sum_{m>\ell} \frac{q_\ell\, q_m}{r_{\ell m}} \left\{ 1 - \frac{1}{2M_\ell M_m c^2} \left(\vec{p}_\ell \cdot \vec{p}_m + \frac{\vec{r}_{\ell m}(\vec{r}_{\ell m}\cdot\vec{p}_\ell)\vec{p}_m}{r_{\ell m}^2} \right) \right\} + \frac{i\hbar}{4c^2} \sum_\ell \frac{q_\ell}{M_\ell^{\,2}} \vec{E}_\ell \cdot \vec{p}_\ell \ , \qquad (4)$$

où q_ℓ est la charge électrique de la particule (noyau ou électron) d'indice ℓ, M_ℓ sa masse, $\vec{p}_\ell$ sa quantité de mouvement, $\vec{E}_\ell$ le champ électrique créé en son emplacement par toutes les autres charges et $r_{\ell m}$ la distance entre les charges ℓ et m. Le terme

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_\ell \sum_{m>\ell} \frac{q_\ell\, q_m}{r_{\ell m}}$$

est simplement l'énergie de Coulomb. Le terme suivant,

$$\frac{-1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_\ell \sum_{m>\ell} \frac{1}{c^2} \cdot \frac{q_\ell}{M_\ell} \cdot \frac{q_m}{M_m} \cdot \frac{1}{r_{\ell m}} \left(\vec{p}_\ell \cdot \vec{p}_m + \frac{\vec{r}_{\ell m}(\vec{r}_{\ell m}\cdot\vec{p}_\ell)\vec{p}_m}{r_{\ell m}^2} \right) \ ,$$

correspond au fait que les interactions sont non pas instantanées, mais retardées. Physiquement, il exprime le fait que chacune des charges évolue dans le champ magnétique engendré par le mouvement des autres.

L'ensemble de ces deux premiers termes de (4) est identique au hamiltonien relativiste non-quantique [50]. On montre [49] à partir de l'équation de Dirac qu'à ces deux termes s'ajoute le terme purement quantique

$$\frac{i\hbar}{4c^2} \sum_{\ell} \frac{q_\ell}{M_\ell^{\,2}} \vec{E}_\ell \cdot \vec{p}_\ell \ .$$

Le troisième terme de (2), T_N, est l'énergie cinétique des noyaux, c'est-à-dire :

$$T_N = \sum_K \frac{p_K^2}{2M_K} - \sum_K \frac{p_K^4}{8M_K^3 c^2} \ , \qquad (5)$$

où l'indice K désigne les noyaux.

Le quatrième terme de (2), $\mathcal{H}_{SO}$, désigne les <u>effets spin-orbites</u>, c'est-à-dire le couplage du spin (éventuel) de chaque particule avec le champ magnétique vu par cette particule et engendré, d'une part par le mouvement des autres charges, d'autre part par le mouvement de la charge q_ℓ considérée dans le champ électrostatique $\vec{E}_\ell$ des autres. Pour simplifier, nous supposerons nuls tous les spins nucléaires. Le hamiltonien spin-orbite est alors de la forme ☆) ☆☆)

$$\mathcal{H}_{SO} = - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i (\vec{E}_i, \vec{p}_i, \vec{s}_i) - \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{e\hbar}{m} \cdot \sum_i \sum_{\ell \neq i} \frac{(\vec{r}_{i\ell}, \vec{p}_\ell, \vec{s}_i)}{r_{i\ell}^3} \ , \qquad (6)$$

où la sommation sur i est étendue à tous les électrons, la sommation sur ℓ à toutes les charges (électrons et noyaux), et où e > 0.

☆) *Le facteur 1/2 dans le premier terme de (6) est la "correction de Thomas" (cf. L.H. THOMAS : Nature, 117, 514 (1926)). Une explication détaillée en est donnée par J.D. JACKSON, "Classical Electrodynamics", J. Wiley & Sons ed. (1962), § 11.5.*

☆☆) *On rappelle que la notation $(\vec{A},\vec{B},\vec{C})$ désigne le "produit mixte" $(\vec{A} \times \vec{B}).\vec{C}$; dans une permutation des vecteurs $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$, le produit mixte est simplement multiplié par $(-1)^p$, où p est la parité de la permutation.*

Enfin, le dernier terme de (2) est le couplage spin-spin entre les moments magnétiques des diverses particules. Dans le cas où les spins nucléaires sont supposés nuls, il est égal à

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{e^2\hbar^2}{m^2} \cdot \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)\vec{r}_{ij}^{\,2} - 3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)\, \delta^{(3)}(\vec{r}_{ij}) \right], \tag{7}$$

où les sommations sur i et j sont étendues à tous les électrons et $\delta^{(3)}$ est la fonction de Dirac à 3 dimensions.

2) Résolution du hamiltonien; méthode générale :

La complexité du hamiltonien (2) rend impossible sa résolution exacte. Aussi utilise-t-on habituellement un traitement approché, basé sur les remarques suivantes :

• a) La masse de l'électron étant très inférieure à celle des noyaux ($m/M \lesssim 1/1836$), le mouvement des électrons est très rapide devant celui des noyaux. On peut donc admettre que l'état des électrons suit adiabatiquement le mouvement des noyaux, c'est-à-dire qu'à chaque instant il est le même que si les noyaux étaient "figés" aux positions qu'ils occupent à l'instant considéré [51] ☆)

• b) Dans le cas des molécules diatomiques, auquel nous nous limiterons dans la suite, il y a invariance par rotation autour de l'axe internucléaire lorsque la molécule est au repos. Lorsqu'elle est en rotation, en toute rigueur cette invariance disparaît, car le moment orbital $\vec{N}$ des noyaux est perpendiculaire à l'axe internucléaire. Cependant, dans la mesure où les énergies de rotation restent faibles devant les énergies électroniques, on peut considérer que l'invariance subsiste.

• c) Enfin, nous admettrons que les effets de spin sont trop faibles pour influencer le mouvement orbital : on peut alors calculer celui-ci en négligeant les spins, puis calculer l'état de spin en admettant que l'état orbital reste celui qui vient d'être obtenu.

☆) *Historiquement l'idée physique de la lenteur du mouvement des noyaux devant celui des électrons fut exploitée pour la première fois par M. BORN et R. OPPENHEIMER (Ann. Physik, 84, 457 (1927)) par une méthode de perturbation. Pour la clarté de l'exposé, nous préférons la méthode variationnelle de MESSIAH (cf. [49]), lequel donne d'ailleurs aussi le principe du calcul de Born et Oppenheimer.*

Les molécules pour lesquelles cette hypothèse est vérifiée sont dites appartenir au "cas b de Hund". Nous verrons plus loin qu'il en est bien ainsi pour l'état fondamental de la molécule Rb-gaz-rare. Remarquons cependant que d'autres molécules, ou même d'autres états de la même molécule, correspondent à des situations différentes et à des "cas de Hund" différents [[52]].

La démarche du calcul est alors la suivante :

α) On commence par résoudre le hamiltonien à "noyaux figés"

$$\mathcal{H}_{nf} = T_E + V_C ,$$

c'est-à-dire l'équation de Schrödinger

$$\left(T_E + V_C (\{x_i\}, r, \vec{\omega})\right).\phi_n(\{x_i\}, r, \vec{\omega}) = W_n(r).\phi_n(\{x_i\},r,\vec{\omega}). \qquad (8)$$

Dans cette équation, les variables sont les coordonnées électroniques x_i ; les coordonnées nucléaires r (distance internucléaire) et $\vec{\omega}$ (direction de l'axe moléculaire) jouent le rôle de paramètres constants. Les états propres ϕ_n sont appelés termes électroniques. Le hamiltonien $\mathcal{H}_{nf}$ étant invariant par rotation des électrons autour de l'axe internucléaire Oz, à chaque terme électronique ϕ_n correspond une valeur définie Λ du moment cinétique orbital électronique L_z dans la direction de l'axe internucléaire. D'autre part, l'invariance du hamiltonien $\mathcal{H}_{nf}$ par rotation de l'ensemble du système (noyaux et électrons) entraîne que les énergies propres $W_n(r)$ ne dépendent que de la distance internucléaire r et non de la direction de l'axe internucléaire. Enfin, le hamiltonien $\mathcal{H}_{nf}$ n'opère pas sur les variables de spin; il commute donc avec $\vec{S}^2$ ainsi qu'avec la composante $\vec{S}.\vec{u}$ sur un quelconque axe Ou, par suite S et m_S (ce dernier compté sur Ou) sont de bons nombres quantiques. On voit finalement qu'un état propre de $\mathcal{H}_{nf}$ est caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques n, Λ, S, m_S. L'énergie du système ne dépend pas de m_S (les niveaux ayant mêmes n, Λ, S mais de m_S différents sont dégénérés). Par contre, bien que $\vec{S}$ n'apparaisse pas dans le hamiltonien $\mathcal{H}_{nf}$, l'énergie dépend de S à cause de l'interaction d'échange entre les électrons [[53]].

Imaginons que l'on construise une molécule Rb-gaz-rare en rapprochant adiabatiquement les deux atomes constituants, initialement infiniment éloignés et tous deux dans l'état fondamental. On a initialement L = 0 et S = 1/2 pour l'atome de Rb, L = S = 0 pour l'atome de gaz rare. Il en résulte que l'état fondamental

(n = 0) de la molécule Rb-gaz-rare est caractérisé par les nombres quantiques $\Lambda = 0$ et $S = 1/2$ (état $^2\Sigma$). Il est important pour la suite de remarquer que dans cet état la valeur moyenne du moment électronique orbital $< \vec{L} >$ est nulle :

$$< \vec{L} > = \vec{0} \ . \qquad (9)$$

En effet, d'une part $< L_z > = \Lambda = 0$; d'autre part, $< L_x > = < L_y > = 0$ comme dans tout état propre de L_z.

β) Dans la seconde étape du calcul, on continue de négliger les termes spin-orbite et spin-spin et on traite à l'approximation adiabatique le mouvement des noyaux. On prend donc cette fois pour hamiltonien le "hamiltonien orbital"

$$\mathcal{H}_0 = T_E + V_C + T_N \ .$$

Celui-ci est invariant par rotation de l'ensemble du système (noyaux et électrons). Le moment cinétique orbital total $\vec{K} = \vec{N} + \vec{L}$ est donc une constante du mouvement et les états propres de $\mathcal{H}_0$ correspondent donc en toute rigueur à des valeurs définies des nombres quantiques K et m_K (ce dernier est rapporté à un axe quelconque mais fixe). De plus, $\mathcal{H}_0$ commute avec $\vec{S}$, donc S et m_S sont définis également.

L'approximation adiabatique consiste à admettre que n et Λ restent eux aussi de bons nombres quantiques, c'est-à-dire à chercher les vecteurs propres de $\mathcal{H}_0$ dans le sous-espace des fonctions de la forme

$$\int_0^\infty |K\ m_K\ n\ \Lambda\ r > y(r)\ dr. \ ^{\star)} \qquad (10)$$

Dans le hamiltonien T_N donné par (5), le deuxième terme est de l'ordre de v^2/c^2 fois le premier; or les vitesses des noyaux sont inférieures à 1000 m/s, donc $v^2/c^2 \lesssim 10^{-11}$. Aussi est-il parfaitement licite de ne garder que le premier terme $^{\star\star)}$. Celui-ci peut se mettre sous la forme :

$^{\star)}$ *Il est sous-entendu que cette orbitale doit être en fait multipliée par un état de spin arbitraire du sous-espace de S considéré.*

$^{\star\star)}$ *Pour les électrons, $v^2/c^2 \approx 10^{-4}$. On pourrait donc aussi ne garder que le premier terme dans T_E et dans V_C.*

$$\frac{p_1^{\,2}}{2M_1} + \frac{p_2^{\,2}}{2M_2} = \frac{p_r^{\,2}}{2\mu} + \frac{\vec{N}^2\hbar^2}{2\mu r^2} \quad ,$$

où $\vec{p}_r$ est la quantité de mouvement conjuguée de la distance internucléaire r et $\mu = M_1M_2/(M_1+M_2)$ est la masse réduite. Comme $\vec{N} = \vec{K} - \vec{L}$ on obtient finalement :

$$T_N = \frac{p_r^{\,2}}{2\mu} + \frac{\hbar^2\vec{K}^2}{2\mu r^2} + \frac{\hbar^2\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\hbar^2\vec{K}.\vec{L}}{\mu r^2} \quad . \tag{11}$$

C'est ce hamiltonien qu'il faut diagonaliser dans le sous-espace des fonctions de la forme (10), avec $n = \Lambda = 0$ dans le cas de l'état fondamental de la molécule Rb-gaz-rare. On obtient ainsi [[51]] l'équation

$$\left[\frac{p_r^{\,2}}{2\mu} + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu r^2} + U(r) \right] y(r) = E\, y(r) \quad . \tag{12}$$

La fonction U(r) est égale à l'énergie $W_0(r)$ du terme électronique fondamental, plus deux petites corrections : l'une est égale à la valeur moyenne $\hbar^2 < \vec{L}^2 > /2\mu r^2$ du terme en $\vec{L}^2$ de (11) — le terme en $\vec{K}.\vec{L}$ donne zéro puisque $< \vec{L} > = \vec{0}$ (éq. (9)) —, la seconde provient de l'action de l'opérateur nucléaire p_r^2 sur le terme électronique $|K\ m_K\ n\ \Lambda\ r>$, qui contient la distance internucléaire r. La fonction U(r) n'est autre que le <u>potentiel interatomique</u> dans l'état électronique fondamental, étudié au § I.

D'un point de vue formel, l'équation (12) est l'équation de Schrödinger pour le <u>mouvement à une dimension d'une particule unique</u> de masse μ dans un potentiel

$$U_K(r) = U(r) + \frac{K(K+1)\,\hbar^2}{2\mu r^2} \quad , \tag{13}$$

appelé <u>potentiel effectif</u> associé au nombre quantique K ☆). La force qui dérive du second terme de (13) n'est autre que la force centrifuge associée à la rotation de la molécule (en effet, puisque $< \vec{L} > = \vec{0}$ et par suite $< \vec{K} > = < \vec{N} >$, $\vec{K}$ représente "physiquement" la rotation du squelette nucléaire). Quant à la force de

---

☆) *Il y a un potentiel effectif différent pour chaque valeur de K.*

Coriolis, elle correspond au terme en $\vec{K}.\vec{L}$ dans (11); elle est donc négligée dans l'approximation adiabatique.

La figure 1 représente quelques-unes des courbes $U_K(r)$ dans le cas de la paire RbKr. Pour K = 0 la molécule ne tourne pas, l'énergie de rotation est nulle, le potentiel effectif (13) se réduit au potentiel interatomique U(r). Pour K très élevé, la répulsion centrifuge est si forte qu'elle l'emporte à toutes les valeurs de r sur l'attraction interatomique : la fonction $U_K(r)$ est alors monotone décroissante et ne présente plus de "puits de potentiel".

Pour les premières valeurs de K, la présence du puits du potentiel effectif conduit pour l'équation (12) à l'existence d'états propres discrets, d'énergies E(v,K). L'indice v, utilisé pour numéroter les états de K donné (par convention, v = 0 pour l'état de plus basse énergie, puis 1, 2, etc... pour les suivants) correspond donc physiquement aux différents états de vibration des deux noyaux le long de l'axe internucléaire; aussi l'appelle-t-on <u>nombre quantique de vibration</u>.

A l'issue de cette seconde étape du calcul, <u>l'état du système</u> est donc représenté par le produit tensoriel d'un état orbital et d'un état de spin et défini par les nombres quantiques suivants (les valeurs numériques données sont relatives à l'état fondamental de la molécule Rb-gaz-rare) :

n (= 0)	terme électronique.
Λ (= 0)	composante du moment cinétique orbital électronique sur l'axe internucléaire.
K	nombre quantique de rotation (moment cinétique orbital total).
m_K	composante de $\vec{K}$ sur un axe fixe.
v	nombre quantique de vibration.
S (= 1/2)	spin électronique.
m_S	composante de $\vec{S}$ sur un axe fixe.

On voit donc que le terme électronique d'énergie $E_n(r)$ se scinde en un certain nombre d'<u>états de vibration-rotation</u>, d'énergies $E_n(v,K)$. Dans la suite, nous omettrons l'indice n, étant entendu qu'il s'agira toujours de l'état électronique fondamental (n = 0).

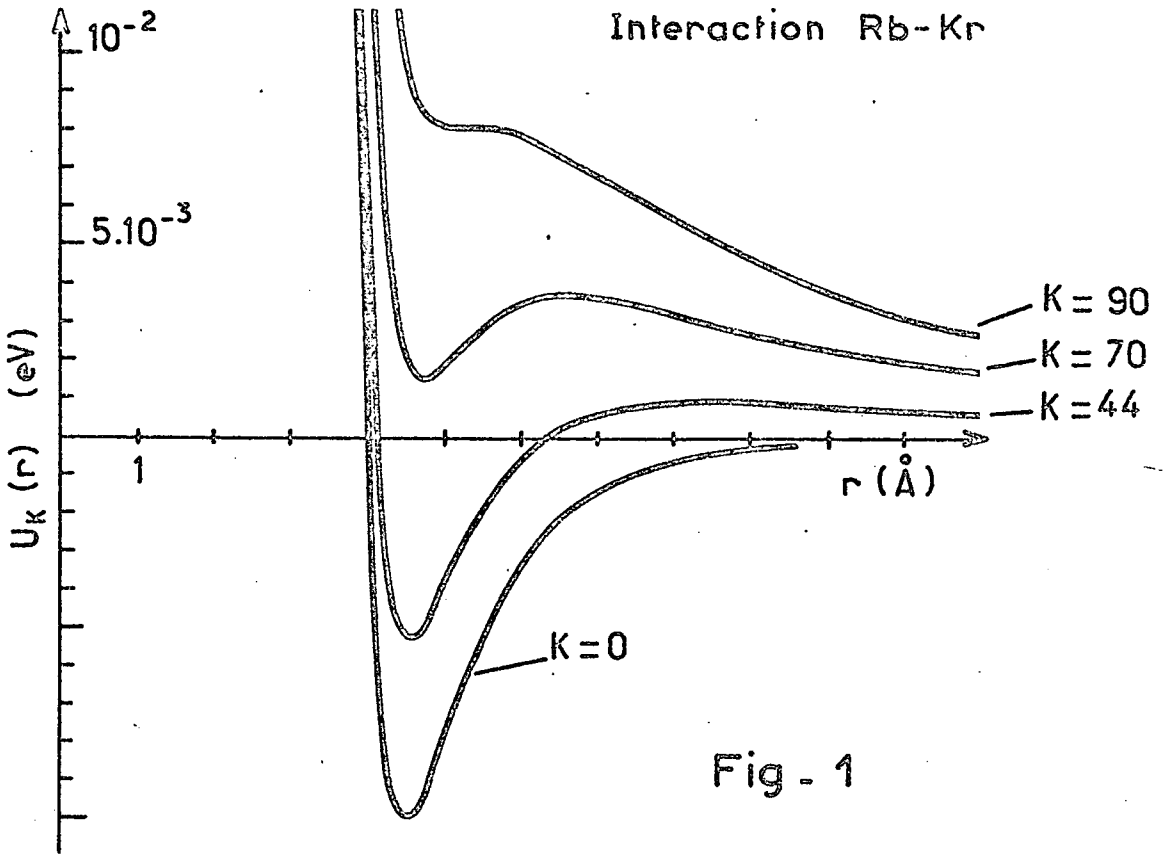

Interaction Rb-Kr
10^{-2}
5.10^{-3}
$U_K(r)$ (eV)
1
r (Å)
K = 90
K = 70
K = 44
K = 0

Fig - 1

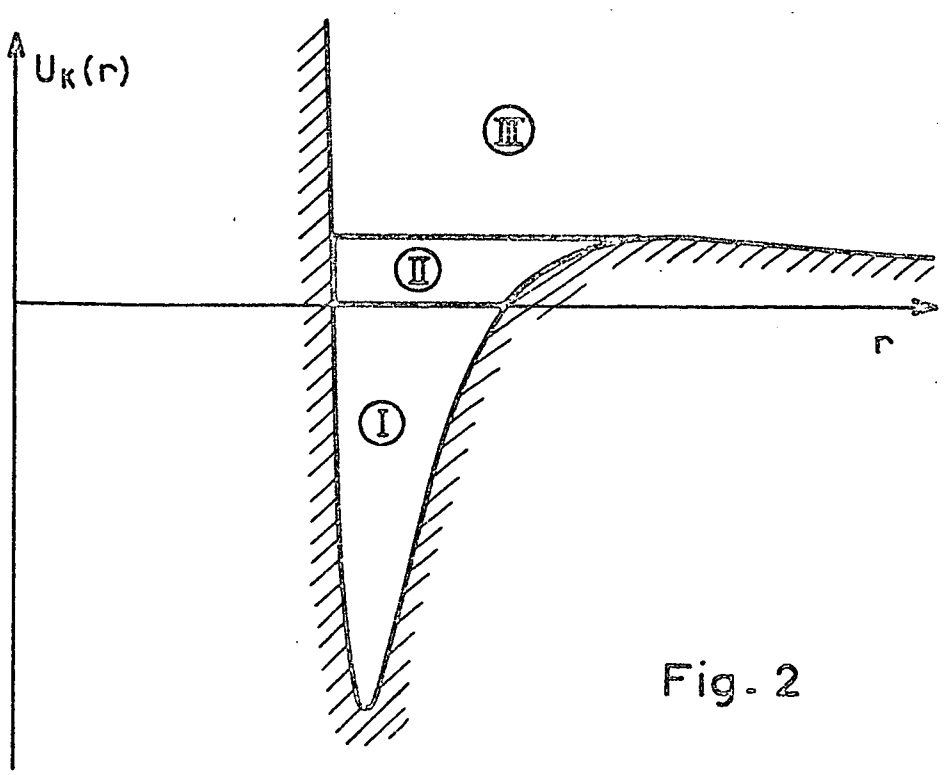

$U_K(r)$
III
II
I
r

Fig. 2

On peut remarquer que chaque état E(v,K) est 2(2K+1) fois dégénéré : le facteur 2K+1 provient de la dégénérescence en m_K (l'énergie est invariante par rotation des coordonnées orbitales de l'ensemble des noyaux et des électrons); le facteur 2 provient de la dégénérescence en m_S (l'énergie est invariante par rotation des coordonnées de spin de l'ensemble des électrons). Rappelons qu'au contraire il n'y a pas de dégénérescence en S (cf. § II.α).

γ) La troisième et dernière étape du calcul consiste à prendre en compte les effets spin-orbite et spin-spin, c'est-à-dire les termes $\mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SS}$ du hamiltonien (2). Nous laisserons momentanément cette question de côté; elle sera reprise au § IX.

III - *ETATS LIES, QUASI-LIES ET NON-LIES* :

On voit sur la figure 1 que pour les premières valeurs positives du nombre quantique de rotation K, le potentiel effectif $U_K(r)$ possède un minimum négatif, et un maximum positif dont nous désignerons l'énergie par $E_{max}(K)$. On peut alors distinguer sur la courbe $U_K(r)$ trois régions (marquées I, II et III sur la figure 2) correspondant à trois types d'états dynamiques très différents, que nous allons maintenant examiner.

1) Etats liés :

Dans la région d'énergie négative I, le spectre de l'équation de Schrödinger (11) se compose d'états liés discrets E(v,K) [54]. En termes plus physiques, ces états liés représentent des molécules Rb-gaz-rare. Une telle molécule, lorsqu'elle est isolée —ce que nous avons supposé jusqu'ici— reste indéfiniment dans le même état (v,K) (nous sous-entendons désormais les indices n = 0, Λ = 0, S = 1/2, m_K, m_S) : celui-ci a donc une durée de vie naturelle infinie. En pratique, lors d'une collision avec un atome ou une autre molécule ☆) la paire peut être détruite ou transférée dans un autre état (v', K') : l'état lié (v, K) a donc, en présence de collisions, une durée de vie finie τ(v,K);

☆) *Nous supposerons négligeables les collisions à plus de 3 corps ainsi que les processus radiatifs.*

celle-ci est inversement proportionnelle à la pression P du gaz rare ☆).

De même que la destruction d'un état lié ne peut se faire sans l'intervention d'un atome supplémentaire, de façon symétrique (par renversement du sens du temps), sa formation à partir d'un atome de Rb et d'un atome de gaz initialement séparés nécessite l'intervention d'un troisième atome et cet atome est, en pratique, un atome de gaz rare ☆☆) : les molécules RbG se forment par collisions Rb, G, G. (G désigne le gaz rare, en pratique Ar, Kr ou Xe).

Soit alors $T_f(v,K)$ le temps moyen que met un atome de Rb à former un état lié (v,K) avec un atome de gaz (en d'autres termes, le nombre d'états liés (v,K) formés par unité de temps et de volume est, par définition, $n_{Rb}/T_f(v,K)$, où n_{Rb} désigne le nombre d'atomes de Rb par unité de volume). Ce qui précède montre que :

$$T_f^{-1}(v,K) \propto P^2 \; ; \qquad (14)$$

la vitesse de formation des états liés est proportionnelle au carré de la pression de gaz rare.

La vitesse de formation $T_f^{-1}(v,K)$ et la vitesse de destruction $\tau^{-1}(v,K)$ sont reliées de façon simple au nombre n(v,K) de paires (v,K) dans l'unité de volume. En effet, à l'équilibre thermodynamique, il se forme, par unité de temps, autant de paires (v,K) qu'il s'en détruit, donc :

$$\frac{n_{Rb}}{T_f(v,K)} = \frac{n(v,K)}{\tau(v,K)} \; ,$$

d'où :

☆) *La pression de gaz rare (0,1 à 20 torrs dans nos expériences) étant très supérieure à celle de la vapeur de Rb ($\approx 2.10^{-7}$ torr) et à la pression partielle des molécules ($\approx 10^{-13}$ à 10^{-11} torr), la valeur de la durée de vie $\tau(v,K)$ est, en pratique, déterminée par la seule pression P du gaz rare.*

☆☆) *cf. note précédente.*

$$\frac{n(v,K)}{n_{Rb}} = \frac{\tau(v,K)}{T_f(v,K)} \quad . \tag{15}$$

Le membre de gauche n'est autre que la proportion d'atomes de Rb engagés dans un état lié (v,K).

2) Etats quasi-liés (= métastables) :

Aux énergies comprises entre 0 et le sommet $E_{max}(K)$ de la barrière centrifuge (région II de la figure 2), il existe une probabilité non nulle d'effet tunnel à travers cette barrière. Par suite, cette partie du spectre se compose non d'états liés véritables, mais d'<u>états quasi-liés</u>, encore appelés <u>états métastables</u> (en termes plus rigoureux, il s'agit d'un spectre continu avec résonances de diffusion sur des niveaux quasi-discrets [55][56]). Nous les numéroterons en prolongeant, pour chaque valeur de K, la numérotation par le nombre quantique de vibration v commencée pour les états liés.

A cause de la possibilité d'effet tunnel à travers la barrière centrifuge, les états quasi-liés ont une durée de vie naturelle $\tau_n(v,K)$ finie. En présence de collisions, ils ont donc une durée de vie $\tau'(v,K)$ donnée par

$$\tau'^{-1}(v,K) = \tau_n^{-1}(v,K) + \tau^{-1}(v,K) \quad . \tag{16}$$

La formation de ces états quasi-liés peut se faire soit par collisions à 3 corps comme pour les vrais états liés (avec une vitesse de formation $T_f^{-1}(v,K) \propto P^2$), soit par collisions résonnantes à deux corps avec effet tunnel; à ce type de processus, qui ne met en jeu qu'un seul atome de gaz rare, correspond une vitesse de formation $T_{fn}^{-1}(v,K)$ proportionnelle à la pression de gaz :

$$T_{fn}^{-1}(v,K) \propto P \quad . \tag{17}$$

Leur vitesse totale de formation est donc :

$$T_f'^{-1}(v,K) = T_{fn}^{-1}(v,K) + T_f^{-1}(v,K) \quad ; \tag{18}$$

à l'équilibre thermodynamique elle vérifie la relation

$$\frac{n(v,K)}{n_{Rb}} = \frac{\tau'(v,K)}{T_f'(v,K)} \quad . \tag{19}$$

3) Etats non-liés :

Aux énergies supérieures au sommet $E_{max}(K)$ de la barrière centrifuge (région III de la figure 2), le spectre se compose d'un continuum d'états non liés ☆). Ces états correspondent physiquement aux collisions élastiques usuelles, de durée très courte ($\sim 10^{-12}$ seconde).

Rappelons, pour terminer, que c'est seulement aux basses valeurs de K ($0 < K \lesssim 65$ pour la paire RbKr) qu'existent à la fois les trois types d'états : liés, quasi-liés et non-liés. Lorsque K croît (cf. fig. 1), la région des états liés, puis celle des états quasi-liés, disparaissent : la rotation de la paire devient en effet si rapide que la force centrifuge l'emporte sur l'attraction de Van der Waals.

IV - *CALCUL DES ENERGIES PROPRES* :

Les énergies propres E(v,K) des états liés s'obtiennent en principe comme valeurs propres de l'équation (12), celles des états quasi-liés comme énergies de résonance de la section efficace de diffusion. En ce qui concerne notre problème, il est suffisant de calculer les unes et les autres dans l'approximation quasi-classique W.K.B, c'est-à-dire par la règle de BOHR-SOMMERFELD [[57]], laquelle détermine les énergies E(v,K) comme étant les solutions de l'équation :

$$2\int_{r_1}^{r_2} \left\{2\mu \left(E(v,K)-U(r) - \frac{(K+1/2)^2\hbar^2}{2\mu r^2}\right)\right\}^{1/2} dr = (v+1/2)\, h \,, \qquad (20)$$

où r_1 et r_2 sont les points tournants classiques correspondant à l'énergie E(v,K) et h est la constante de Planck. L'approximation W.K.B serait certainement insuffisante s'il s'agissait de déterminer avec précision la position de tel ou tel niveau, ou la fréquence de telle ou telle transition. Dans notre problème, au contraire, nous calculons le spectre d'énergie dans le seul but d'en déduire une

---

☆) *En toute rigueur, il existe encore des résonances de diffusion pour E légèrement supérieure à $E_{max}(K)$, bien qu'il n'y ait alors plus d'effet tunnel.*

distribution, une sorte de densité d'états, qui nous servira par la suite à calculer diverses moyennes : aussi l'approximation W.K.B est-elle ici suffisante, la forme générale de la distribution étant seule intéressante et non la position exacte de chaque niveau individuel.

En résolvant numériquement (sur ordinateur) l'équation (20), nous avons obtenu les énergies de vibration-rotation E(v,K) représentées graphiquement sur la figure 3 dans le cas de la paire RbKr. En abscisse est portée la quantité $(K+1/2)^2$, en ordonnée les énergies E(v,K) pour la valeur de K considérée ☆). On trouve 15 niveaux de vibration (v = 0, 1, ..., 14) aux basses valeurs de K; lorsque K croît, l'un après l'autre ces niveaux "passent dans le continuum", c'est-à-dire que leur énergie devient supérieure à l'énergie $E_{max}(K)$ du sommet de la barrière centrifuge; cette énergie $E_{max}(K)$ est représentée sur la figure 3 par l'arc de courbe OA.
A droite du point A, c'est-à-dire lorsque K dépasse une certaine valeur critique K_c (pour RbKr, K_c = 84), la prépondérance de la force centrifuge interdit aux atomes de rester liés ou quasi-liés.

On remarque qu'en première approximation les états de même v sont sensiblement alignés, c'est-à-dire qu'on a approximativement la relation :

$$E(v,K) \# E(v,0) + (K + \frac{1}{2})^2 \hbar^2 / 2I(v) , \qquad (21)$$

en appelant $\hbar^2/2I(v)$ la pente de la droite d'indice v. Les deux termes du membre de droite peuvent s'interpréter physiquement comme les <u>énergies de vibration pure et de rotation pure</u>, lesquelles sont donc approximativement additives. Lorsque v croît, l'amplitude de la vibration augmente, d'où une augmentation du moment d'inertie I(v) et, par suite, la diminution de la pente de la droite, visible sur la figure 3.

Un examen plus attentif de cette figure révèle, aux valeurs élevées de K, c'est-à-dire au voisinage de la courbe de dissociation OA, une légère courbure des "droites" vers le bas; ceci correspond encore à un léger accroissement du moment

---

☆) *K ne prenant que des valeurs entières, la quantité $(K+1/2)^2$ varie de façon discrète. La figure 3 a été tracée de façon continue afin qu'elle soit plus lisible.*

d'inertie de la molécule, dû cette fois non plus à la vibration, mais à la rotation : lorsque la force centrifuge augmente, la molécule, avant de se rompre, commence par s'allonger légèrement.

Le "quantum de vibration", c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour augmenter d'une unité le nombre quantique de vibration (sans changer le nombre quantique de rotation) est, d'après (21), approximativement égal à

$$q_v = E(v+1,K) - E(v,K)$$
$$\# \left(E(v+1,0) - E(v,0)\right) + \frac{(K+1/2)^2\hbar^2}{2} \cdot \left(\frac{1}{I(v+1)} - \frac{1}{I(v)}\right) \quad ;$$

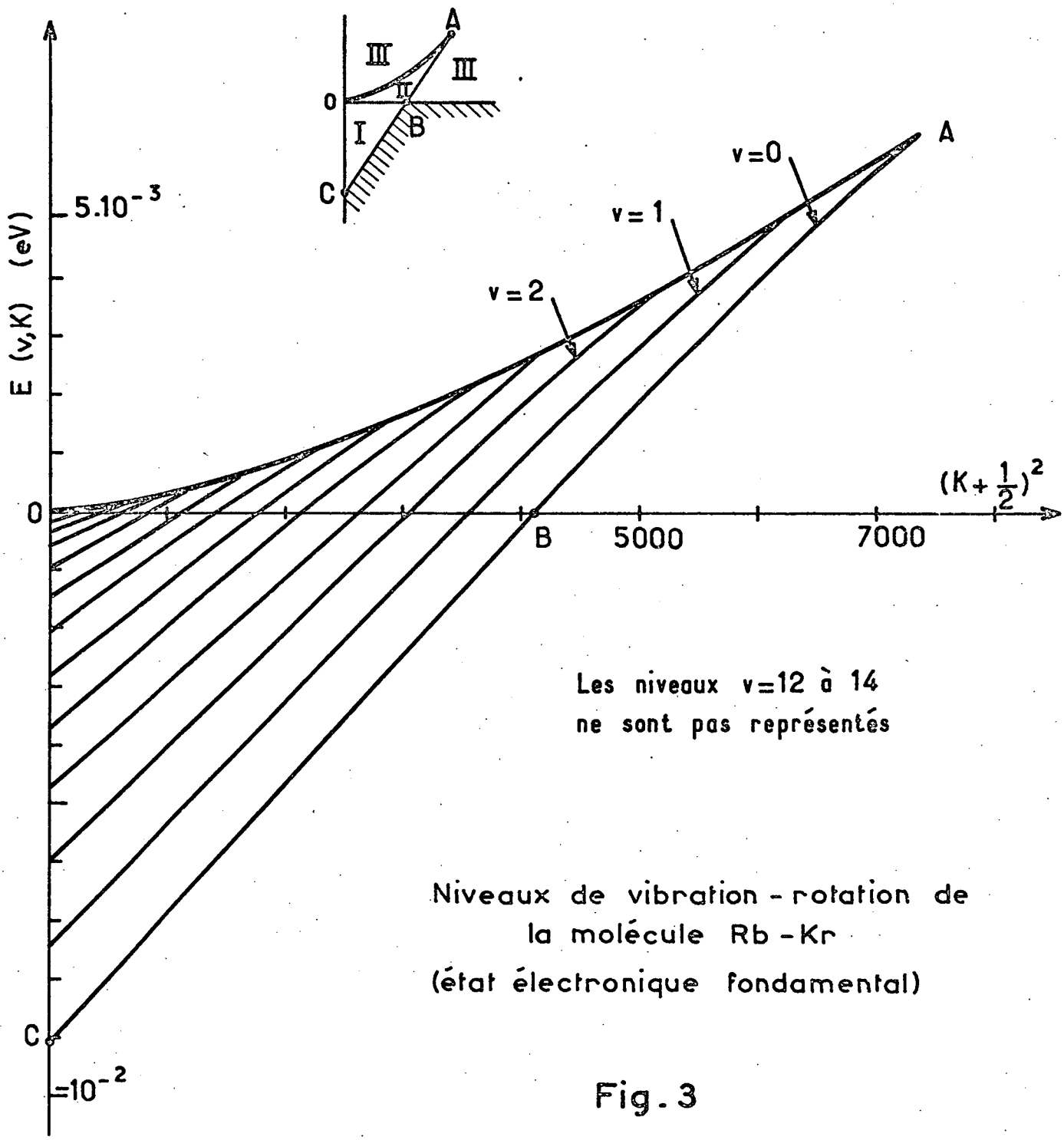
il dépend de v et K (il n'en serait indépendant que si les "droites" de la figure 3 étaient parallèles et équidistantes); cependant, il reste de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} eV.

De façon analogue, le "quantum de rotation" est approximativement

$$q_r = E(v,K+1) - E(v,K)$$
$$\# \frac{\hbar^2}{I(v)} \cdot (K+1) \quad ;$$

il dépend dont un peu de v (dans la mesure où les "droites" de la figure 3 ne sont pas parallèles) et beaucoup de K. Le coefficient $\hbar^2/2I(v)$ varie entre 2.10^{-6} et 4.10^{-6} eV : le quantum de rotation varie donc entre quelques 10^{-6} eV pour les basses valeurs de K et quelques 10^{-4} eV pour les valeurs de K les plus élevées.

Le petit schéma associé à la figure 3 fait apparaître les trois régions déjà mises en évidence sur la figure 2 : états liés (région I, triangle OBC), états quasi-liés (région II, triangle curviligne OAB), états non-liés (région III, tout le reste du demi-plan supérieur). La région hachurée est une région "interdite" qui ne contient aucun état.



Niveaux de vibration - rotation de la molécule Rb - Kr (état électronique fondamental)

Fig. 3

V - *STATISTIQUE DES ETATS LIES ET QUASI-LIES*

A cause de la dégénérescence sur m_K (cf. § II-2-β), chaque état d'énergie E(v,K) est 2K+1 fois dégénéré ☆). Par suite, la probabilité de trouver la paire RbG considérée dans un état de v et K donnés est, d'après la loi de Boltzmann :

$$\mathcal{P}(v,K) = \frac{(2K+1)\, e^{-\beta E(v,K)}}{\sum_v \sum_K (2K+1) e^{-\beta E(v,K)} + h^{-3} \int d^3r \int e^{-\beta p^2/2\mu}\, d^3p} ,$$

où β = 1/kT. Le premier terme du dénominateur représente la somme des poids statistiques des états liés et quasi-liés; le deuxième celle des poids des états non-liés. Ce dernier terme est égal à ☆☆)

$$h^{-3} \int d^3r \int d^3p\; e^{-\beta p^2/2\mu} = \mathcal{V} \lambda_T^{-3} ,$$

où $\mathcal{V}$ est le volume du récipient et λ_T une longueur caractéristique, fonction seulement de la température, donnée par

$$\lambda_T = \hbar . (2\pi\beta/\mu)^{1/2} . \qquad (22)$$

Pour la paire RbKr à 300°K, λ_T vaut 0,159 Å. Le premier terme du dénominateur de (18) ($\approx 3{,}7.10^4$) est donc négligeable devant le second ($\approx 10^{27}$) et l'on peut écrire plus simplement :

$$\mathcal{P}(v,K) = \lambda_T^3\, \mathcal{V}^{-1}\, (2K+1)\, e^{-\beta E(v,K)} . \qquad (23)$$

☆) *La dégénérescence de spin (sur m_S) introduit en fait un facteur 2 supplémentaire. Ce facteur, étant le même quel que soit l'état orbital, s'élimine dans la suite des calculs et peut donc être négligé.*

☆☆) *Aux pressions considérées ici (P ≤ 20 torrs), le libre parcours moyen est plusieurs milliers de fois supérieur à la portée du potentiel interatomique; aussi peut-on négliger ce dernier dans le calcul du poids statistique des états non-liés. Ceci revient en gros à négliger le volume propre des atomes devant le volume du récipient.*

Chacune des $(n_{Rb}\,\mathcal{V}).(n_G\,\mathcal{V})$ paires RbG présentes dans le récipient a une probabilité $\sum_v \sum_K \mathcal{P}(v,K)$ d'être dans un état lié ou quasi-lié. Le nombre total de paires liées ou quasi-liées, c'est-à-dire de molécules RbG, est donc égal à

$$n_{RbG}\,\mathcal{V} = n_{Rb}\,n_G\,\mathcal{V}^2 \sum_v \sum_K \mathcal{P}(v,K) \ ,$$

d'où finalement, compte tenu de (19) :

$$\frac{n_{Rb\,G}}{n_{Rb}\cdot n_G} = \lambda_T^3 \sum_v \sum_K (2K+1)\ e^{-\beta E(v,K)} \ , \qquad (24)$$

où la sommation porte sur tous les couples (v,K) correspondant à un état lié ou quasi-lié.

Le second membre de (24) dépend seulement de la température (par l'intermédiaire de λ_T et β). Par suite, (24) n'est autre que la <u>loi d'action de masse</u> relative à l'équilibre en phase gazeuse

$$Rb + G \rightleftarrows RbG \ ,$$

dont la constante d'action de masse se trouve ainsi calculée théoriquement.

Dans le cas de la molécule RbKr, le calcul numérique donne, à 300°K :

$$\sum_v \sum_K (2K+1)\ e^{-\beta E(v,K)} = 3{,}7.10^4$$

(dans cette somme, les contributions respectives des états liés et quasi-liés sont d'environ 2/3 et 1/3), d'où :

$$n_{RbKr} \ / \ n_{Rb} = 4{,}7.10^{-6}\ P_{Kr}$$

(P_{Kr} en torrs). Ainsi, pour une pression de Kr de 1 torr, environ 1 atome de Rb sur 200.000 est engagé dans une molécule. La tension de vapeur saturante de Rb étant d'environ 2.10^{-7} torr, la pression partielle des molécules RbKr est de l'ordre de 10^{-12} torr.

Définissant la constante d'action de masse par :

$$\mathcal{K} = \lambda_T^{-3} \sum_{v,K} (2K+1)\ e^{-\beta E(v,K)} \ , \qquad (25)$$

on obtient pour la molécule RbKr :

$$\mathcal{K} = 146 \text{ Å}^3 \text{ /molécule.}$$

Remarque :

La constante d'action de masse $\mathcal{K}$ est une fonction des paramètres $\beta = 1/kT$ (température), μ (masse réduite), ε et r_m (paramètres du potentiel), ainsi que de la forme du potentiel. Il serait intéressant de savoir comment elle varie en fonction de ces diverses grandeurs. Cette dépendance n'apparaît pas simplement sous la forme (25); mais on peut s'en faire une idée de la façon approximative suivante :

α) Remarquons d'abord que tant que kT reste grand devant ε, le facteur de Boltzmann qui figure dans (25) reste voisin de l'unité. Par suite,

$$\mathcal{K} \approx \lambda_T^3 \sum_v \sum_K (2K+1).$$

β) La quantité $\sum_v \sum_K (2K+1)$ n'est autre que le nombre total d'états liés et quasi-liés. A mieux qu'un facteur 2 près, ce nombre est du même ordre que le nombre $\mathcal{N}$ d'états liés véritables d'énergie négative : pour RbKr, par exemple, il y a environ 34.500 états liés et quasi-liés dont 21.900 états liés véritables. Donc :

$$\mathcal{K} \approx \lambda_T^3 \mathcal{N} . \qquad (26)$$

Or on sait que

$$\mathcal{N} = h^{-3} \int_{E \leq 0} d^3\vec{r}.d^3\vec{p} ,$$

où l'intégrale représente l'extension en phase occupée par l'ensemble des états d'énergie négative, c'est-à-dire tels que

$$\frac{p^2}{2\mu} + U(r) \leq 0 .$$

Explicitant l'intégrale, on obtient :

$$\mathcal{H} = h^{-3} . 16\pi^2 . \int_\sigma^\infty r^2 dr \int_0^{\sqrt{-2\mu U(r)}} p^2 dp$$
$$= \frac{16\pi^2}{3h^3} . (2\mu)^{3/2} . \int_\sigma^\infty \left(-U(r) \right)^{3/2} r^2 dr , \qquad (27)$$

où σ désigne la racine finie du potentiel $U(r)$. Passons en unités réduites en posant

$$r^\star = r/r_m ,$$
$$\sigma^\star = \sigma/r_m ,$$
$$U^\star(r^\star) = U(r)/\varepsilon .$$

Portant dans (27) on obtient finalement, compte tenu de (26) et (22) :

$$\mathcal{K} \approx \left(\frac{\varepsilon r_m^2}{kT} \right)^{3/2} . \frac{16\sqrt{\pi}}{3} \int_{\sigma^\star}^{+\infty} \left(-U^\star(r^\star) \right)^{3/2} r^{\star 2} dr^\star . \qquad (28)$$

L'intégrale qui figure dans cette expression est maintenant un nombre sans dimension qui dépend uniquement de la <u>forme</u> du potentiel $U(r)$ (pour un Lennard-Jones 12-6, elle est égale à 0,37) : la variation de $\mathcal{K}$ est donc entièrement contenue dans le facteur $(\varepsilon r_m^2/kT)^{3/2}$. On remarque en particulier que <u>$\mathcal{K}$ ne dépend pas de la masse réduite</u> : en effet, si le nombre d'états liés croît avec la masse réduite du fait que les niveaux dans le puits de potentiel se resserrent, il en va de même des "niveaux" du spectre continu et dans le rapport la masse réduite disparaît.

VI - *FORMATION ET DESTRUCTION DES ETATS QUASI-LIES PAR PROCESSUS BINAIRES* :

Nous avons vu (§ III-2, éq. (16) et (18)) que les états quasi-liés peuvent se former et se détruire soit par processus à 3 corps comme les états liés, soit par processus à 2 corps (effet tunnel à travers la barrière centrifuge lorsque l'énergie est très voisine de celle d'une résonance de diffusion).

Une analyse plus poussée et un calcul numérique [[58]] montrent qu'aux pressions considérées ici (0,2 à 10 torrs), la durée de vie naturelle $\tau_n(v,K)$ est très supérieure à la durée de vie $\tau(v,K)$ due aux collisions, sauf toutefois pour les états situés à quelques quanta de rotation seulement de la dissociation. Pour la majorité des états quasi-liés, on peut donc négliger la destruction spontanée par processus à 2 corps.

Du fait de la symétrie par renversement du sens du temps, les processus binaires sont alors également négligeables en ce qui concerne la formation de ces mêmes états quasi-liés. Les équations (16) et (18) montrent que leurs vitesses de formation et de destruction se réduisent alors respectivement à $T_f^{-1}(v,K)$ et $\tau^{-1}(v,K)$, proportionnelles respectivement à P^2 et P. Dès lors, rien ne distingue plus ces états quasi-liés des véritables états liés —sinon le fait, maintenant purement formel, que l'énergie n'a pas le même signe.

Un calcul numérique [[59]] montre que dans le cas de la molécule RbKr l'erreur commise, sur la valeur du temps de relaxation longitudinale par collisions avec formation de molécules, en assimilant tous les états quasi-liés à des états liés, n'excède pas 16% entre 0,2 et 10 torrs; même, elle s'annule en un certain point de cet intervalle (cf. ch. II, § V). Nous la négligerons et nous admettrons donc que les états quasi-liés peuvent approximativement être traités comme de vrais états liés.

Dans la suite, nous regrouperons états liés et quasi-liés sous la dénomination commune d' "états moléculaires".

VII - *COLLISIONS SOUDAINES ET COLLISIONS LIANTES* :

Nous pouvons dès maintenant estimer grossièrement les ordres de grandeur des paramètres importants :

a) l'énergie de liaison de la molécule —une fraction de ε— étant faible devant kT (à 300°K), on doit s'attendre à ce que la molécule soit détruite dès les premières collisions qu'elle subit (ceci est confirmé par une analyse théorique plus poussée —cf. § suivant— ainsi que par nos résultats expérimentaux). La durée de vie moyenne τ des états moléculaires est donc de l'ordre du temps de vol, soit

$$\tau \approx \tau_V = 1/\pi r_m^2 \, V \, n_G \, ,$$

où

$$V = \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_G + m_{Rb}} + \frac{1}{m_G} \right) \right]^{1/2}$$

est la vitesse relative quadratique moyenne de la molécule et de l'atome de gaz incident. Pour RbKr à 300°K, ceci donne :

$$\tau \approx 10^{-7}/P_{Kr}$$

(τ en secondes, P_{Kr} en torrs).

b) La vitesse moyenne de formation T_f^{-1} des états moléculaires peut s'obtenir à partir de la relation d'équilibre thermodynamique

$$\frac{n_{RbG}}{n_{Rb}} = \frac{\tau}{T_f} \quad ,$$

où τ est connu et n_{RbG} / n_{Rb} se déduit de la loi d'action de masse (§ V). On obtient ainsi, pour RbKr :

$$T_f^{-1} \approx 100\ P_{Kr}^2$$

(T_f^{-1} en s^{-1}, P_{Kr} en torrs).

c) Rappelons d'autre part que la durée d'une collision élastique est de l'ordre de 10^{-12} seconde : c'est le temps que met un atome pour parcourir à vitesse thermique (quelques centaines de m/s) une distance de l'ordre de la portée du potentiel interatomique (quelques Å).

Ces valeurs montrent clairement que l'atome de rubidium effectue avec les atomes de gaz rare deux types de collisions très différents quant à leur fréquence et à leur durée :

1) d'une part, des collisions à deux corps, de fréquence élevée et proportionnelle à la pression ($\approx 10^7.P\ s^{-1}$, P en torrs), mais de durée très courte et indépendante de la pression ($\approx 10^{-12}$ s). Nous les appellerons "collisions soudaines".
2) d'autre part, des collisions à trois corps, de fréquence très basse et proportionnelle au carré de la pression ($\approx 10^2.P^2\ s^{-1}$, P en torrs), conduisant à un état moléculaire de durée de vie longue et inversement proportionnelle à la pression ($\tau \approx 10^{-7}/P\ s^{-1}$, P en torrs). Nous les appellerons "collisions liantes".

Nous verrons que ces deux types de collisions jouent un rôle très différent en ce qui concerne la relaxation.

VIII - *DUREE DE VIE MOLECULAIRE ET TEMPS DE CORRELATION* :

Nous avons dit dans l'introduction du présent exposé —et nous reverrons de façon plus détaillée au § IX— que dans la molécule l'atome de rubidium est soumis au couplage spin-orbite $\gamma\vec{S}.\vec{K}$ et que ceci constitue l'un des processus aléatoires responsables de la relaxation. Du point de vue de cette relaxation, une très importante caractéristique de ce processus est son temps de corrélation τ_c. C'est à l'étude de ce temps de corrélation qu'est consacré le présent paragraphe.

Il paraît extrêmement peu vraisemblable que les moments orbitaux $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$, relatifs à deux collisions liantes successivement effectuées par un même atome de Rb, soient corrélés ☆). Par suite, le temps de corrélation τ_c est au plus égal à la durée de vie moléculaire τ :

$$\tau_c \lesssim \tau .$$

On est alors conduit à se demander si τ_c est très inférieur, ou pratiquement égal, à la durée de vie τ. La réponse dépend uniquement de la plus ou moins grande aptitude des collisions à modifier $\vec{K}$ "de façon appréciable" sans détruire la molécule : si les collisions modifient $\vec{K}$ "de façon appréciable" pendant la durée de vie de la molécule, le temps de corrélation τ_c sera inférieur à τ; si au contraire la molécule est détruite dès la première collision qu'elle subit, $\vec{K}$ n'aura pas varié du tout et τ_c sera égal à τ ☆☆). Intuitivement, on devine, du fait que l'énergie de liaison est nettement inférieure à kT ☆☆☆), que la molécule a de grandes chances d'être détruite dès les premières collisions.

☆) *En effet, soit $\vec{v}_{2i}$ la vitesse de l'atome de Rb juste avant la collision 2. Il y a une égale probabilité pour que l'atome de krypton incident "aborde l'atome de rubidium par la gauche ou par la droite" : de façon plus précise, deux situations symétriques par rapport à un plan contenant $\vec{v}_{2i}$ sont également probables. Or, elles correspondent à des moments orbitaux $\vec{K}_2'$ et $\vec{K}_2''$ opposés (le moment cinétique est un pseudo-vecteur), dont les contributions s'annulent mutuellement dans le calcul de la quantité $< \vec{K}_1.\vec{K}_2 >$. Celle-ci est donc finalement nulle.*

☆☆) *En toute rigueur les modifications de γ interviennent aussi. Mais nous verrons qu'en fait γ varie peu d'un état moléculaire à l'autre : aussi le temps de corrélation de $\gamma\vec{K}$ est-il pratiquement celui de $\vec{K}$.*

☆☆☆) *Elle est inférieure à $\varepsilon \approx 10^{-2}$ eV; or $kT \approx 2,5.10^{-2}$ eV à 300°K.*

Dans le but d'élucider cette question, nous avons tenté d'évaluer quantitativement les sections efficaces σ_d et σ_m correspondant respectivement à la destruction de la molécule et à une modification "appréciable" de $\vec{K}$ (nous avons choisi $|\Delta\vec{K}|/|\vec{K}| \gtrsim 10\%$) sans destruction de la molécule [[60]]. Le calcul est fait dans le cas de la molécule RbKr; on se place dans le formalisme classique et on admet, pour simplifier, que les potentiels Rb-Kr et Kr-Kr sont identiques et que les atomes Rb et Kr ont même masse. Pour calculer la section efficace de destruction σ_d, on admet que l'atome incident interagit seulement avec l'un des deux atomes de la molécule, l'autre étant "spectateur passif"; on compare alors à l'énergie moyenne nécessaire pour détruire la molécule, l'énergie cédée aux degrés de liberté interne de celle-ci par l'atome incident. On obtient finalement

$$\sigma_d = 1{,}2\ \pi r_m^{\ 2}\ .$$

En ce qui concerne les collisions qui modifient $\vec{K}$ de plus de 10% sans détruire la molécule —vu la fragilité de celle-ci, il s'agit forcément de collisions très douces, donc d'angles de diffusion très faibles— nous assimilons à une droite la trajectoire de l'atome incident, mais cette fois nous tenons compte de l'interaction de celui-ci avec les deux atomes de la molécule. Nous obtenons ainsi :

$$\sigma_m \lesssim 2\pi r_m^{\ 2}\ .$$

Bien que ces calculs soient très approximatifs, il paraît raisonnable d'admettre qu'une variation de $\vec{K}$ de plus de 10% a une probabilité au plus du même ordre que celle de la rupture de la molécule et que, par suite, le temps de corrélation τ_c est voisin de la durée de vie .

Nous arrêtons ici l'étude des états orbitaux de la molécule Rb-gaz-rare pour aborder maintenant celle de l'évolution des spins.

IX - *EVOLUTION DES SPINS; COUPLAGE SPIN-ORBITE* :

Pour calculer l'évolution des spins nous devons tenir compte des termes spin-orbite et spin-spin du hamiltonien (2), à savoir (cf. § II) :

$$\mathcal{H}_{SO} = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2}\sum_i (\vec{E}_i, \vec{p}_i, \vec{s}_i) - \frac{\mu_0}{4\pi}\cdot\frac{e\hbar}{m}\cdot\sum_i\sum_{\ell\neq i}\frac{(\vec{r}_{i\ell}, \vec{p}_\ell, \vec{s}_i)}{r_{i\ell}^3} \quad ; \qquad (6)$$

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{e^2\hbar^2}{m^2} \cdot \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{(\vec{s}_i.\vec{s}_j)r_{ij}^2 - 3(\vec{s}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{s}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\vec{s}_i.\vec{s}_j)\ \delta^{(3)}(\vec{r}_{ij}) \right]. \tag{7}$$

Afin de mettre en évidence les effets dus à la rotation de la molécule, nous écrivons les quantités de mouvement des diverses charges sous la forme

$$\vec{p}_\ell = \vec{p}'_\ell + M_\ell\, \vec{\Omega} \times \vec{r}_\ell \quad : \tag{29}$$

la quantité de mouvement "absolue" $\vec{p}_\ell$, comptée dans le référentiel galiléen du centre de masse, est égale à la quantité de mouvement "relative" $\vec{p}'_\ell$ vue dans un référentiel tournant avec la molécule, plus la quantité de mouvement "d'entraînement" $M_\ell\, \vec{\Omega} \times \vec{r}_\ell$ ($\vec{\Omega}$ est le vecteur-rotation). Le hamiltonien de spin

$$\mathcal{H}_{spin} = \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SS}$$

peut alors s'écrire sous la forme

$$\mathcal{H}_{spin} = \mathcal{H}_{repos} + \mathcal{H}_{rot} \quad ; \tag{30}$$

dans cette expression, le premier terme

$$\mathcal{H}_{repos} = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i (\vec{E}_i, \vec{p}'_i, \vec{s}_i) - \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{e\hbar}{m}.\sum_i \sum_{\ell\neq i} \frac{(\vec{r}_{i\ell}, \vec{p}'_\ell, \vec{s}_i)}{r_{i\ell}^3} + \mathcal{H}_{SS} \tag{31}$$

est le hamiltonien de la molécule qui ne tourne pas. Le deuxième terme

$$\mathcal{H}_{rot} = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i (\vec{E}_i, m\vec{\Omega} \times \vec{r}_i, \vec{s}_i) - \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{e\hbar}{m}.\sum_i \sum_{\ell\neq i} \frac{(\vec{r}_{i\ell}, M_\ell\vec{\Omega} \times \vec{r}_\ell, \vec{s}_i)}{r_{i\ell}^3} \tag{32}$$

est un terme supplémentaire uniquement dû à la rotation de la molécule.

1) Etude en l'absence de rotation :

Nous allons d'abord étudier ce qui se passe si l'on néglige la rotation de la molécule. Le hamiltonien $\mathcal{H}_{spin}$ se réduit alors au hamiltonien $\mathcal{H}_{repos}$.

La diagonalisation de la partie spin-orbite de $\mathcal{H}_{repos}$ (deux premiers termes du membre de droite de (31)) à l'intérieur de l'état électronique fondamental

conduit, compte tenu de la symétrie cylindrique de cet état, à un hamiltonien effectif de la forme

$$A.\ \Lambda S_z\ .$$

(Rappelons que Oz désigne l'axe internucléaire et Λ la projection du moment cinétique orbital électronique $\vec{L}$ sur cet axe). Ce hamiltonien effectif porte le nom d'interaction spin-axe.

De façon analogue, la diagonalisation du terme spin-spin $\mathcal{H}_{SS}$ à l'intérieur de l'état électronique (auquel correspond une valeur définie du nombre quantique S) conduit au hamiltonien spin-spin effectif

$$B.\ [\ 3S_z^{\ 2} - S(S+1)\ ] + C\ .$$

Dans le cas de l'état fondamental de la molécule Rb-gaz-rare, qui est un état $^2\Sigma$ (c'est-à-dire pour lequel $\Lambda = 0$ et $S = 1/2$), l'interaction spin-axe est nulle et l'interaction spin-spin se réduit à une constante. Donc, au premier ordre de perturbation, $\mathcal{H}_{repos}$ ne lève pas la dégénérescence de spin.

En fait, $\mathcal{H}_{repos}$ est invariant par renversement du temps. De plus, la molécule possède un nombre impair d'électrons. Par suite, le théorème de KRAMERS [[61]][[62]] permet d'affirmer que $\mathcal{H}_{repos}$ ne lève la dégénérescence de spin à aucun ordre de perturbation.

2) "Effet spin-orbite du premier ordre" :

Au contraire, si l'on tient compte de la rotation de la molécule, alors un renversement du temps effectué sur les électrons seulement ne conserve plus le hamiltonien, à cause du vecteur-rotation $\vec{\Omega}$ qui figure dans $\mathcal{H}_{rot}$. On ne peut donc plus appliquer le théorème de Kramers au système électronique et, par suite, on doit s'attendre à ce que la dégénérescence liée au spin électronique soit levée (sauf cas de dégénérescence accidentelle). Nous allons voir qu'elle l'est effectivement.

Par application de la formule du double produit vectoriel, on met le hamiltonien $\mathcal{H}_{rot}$ sous la forme :

$$\mathcal{H}_{rot} = \sum_i \left\{ - \frac{e\hbar}{2mc^2} \left[(\vec{E}_i . \vec{r}_i) - \frac{\mu_0}{4\pi} . \frac{e\hbar}{m} \sum_{\ell \neq i} \frac{M_\ell}{r_{i\ell}^3} (\vec{r}_{i\ell} . \vec{r}_\ell) \right] \vec{\Omega} \right.$$

$$\left. + \left[\frac{e\hbar}{2mc^2} (\vec{E}_i . \vec{\Omega}) \vec{r}_i + \frac{\mu_0}{4\pi} . \frac{e\hbar}{m} . \sum_{\ell \neq i} \frac{M_\ell}{r_{i\ell}^3} (\vec{r}_{i\ell} . \vec{\Omega}) \vec{r}_\ell \right] \right\} . \vec{s}_i \qquad (33)$$

$\mathcal{H}_{rot}$ est donc de la forme :

$$\mathcal{H}_{rot} = \sum_i \vec{V}_i . \vec{s}_i ,$$

où $\vec{V}_i$ est un vecteur qui opère uniquement sur les variables <u>orbitales</u>. Au premier ordre de perturbation, nous devons remplacer $\mathcal{H}_{rot}$ par sa restriction prise à l'intérieur de l'état non perturbé. Or nous avons vu que celui-ci est le <u>produit tensoriel</u> d'un état orbital par un état de spin. Par suite, partie orbitale et partie de spin se factorisent et on est finalement conduit à prendre séparément la valeur moyenne du vecteur orbital $\vec{V}_i$ dans l'état orbital.

Mais, à cause de l'approximation adiabatique, nous savons que la fonction d'onde orbitale est elle-même le produit d'une fonction d'onde électronique "à noyaux figés" et d'une fonction purement nucléaire. On doit donc commencer par moyenner $\vec{V}_i$ dans l'état <u>électronique</u> "à noyaux figés".

On voit sur l'expression (33) que $\vec{V}_i$ est la somme de deux termes : le premier est proportionnel à $\vec{\Omega}$, donc sa valeur moyenne aussi. D'autre part, $\vec{\Omega}$ est perpendiculaire à l'axe internucléaire et de plus l'état électronique possède la symétrie cylindrique autour de ce même axe. La symétrie par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire et perpendiculaire à $\vec{\Omega}$ entraîne alors que la <u>valeur moyenne</u> du second terme est également parallèle à $\vec{\Omega}$ (et lui est donc proportionnel, puisqu'il est linéaire en $\vec{\Omega}$). A l'intérieur de l'état électronique, $\mathcal{H}_{rot}$ se réduit donc au hamiltonien effectif

$$\mathcal{H}'_{rot} = \sum_i \alpha'_i \; \vec{\Omega} . \vec{s}_i .$$

Moyennant alors à l'intérieur de l'état de spin, on obtient (théorème de Wigner-Eckart) le nouveau hamiltonien effectif

$$\mathcal{H}''_{rot} = \alpha'' \; \vec{\Omega} . \vec{S} .$$

Enfin, remarquant que $\vec{\Omega}$ est proportionnel au moment orbital $\vec{N}$ des noyaux($\vec{N}\hbar = \mu r^2\vec{\Omega}$) et qu'à l'intérieur de l'état orbital considéré

$$\vec{N}.\vec{S} = (\vec{K}-\vec{L}).\vec{S} = \vec{K}.\vec{S}$$

puisque $\vec{L} = \vec{0}$, nous obtenons finalement le hamiltonien effectif

$$\mathcal{H}_{SO}^{(1)} = \gamma^{(1)}\ \vec{S}.\vec{K}\ ; \qquad (34)$$

celui-ci porte le nom de <u>couplage spin-orbite du premier ordre</u> ☆).

L'origine physique de cette interaction apparaît clairement sous la forme (32) : le spin $\vec{s}_i$ de l'électron i "voit" un champ magnétique qui provient d'une part de son mouvement (d'entraînement) dans le champ $\vec{E}_i$ des autres charges, d'autre part du mouvement (d'entraînement) des autres charges par rapport à lui et ce champ magnétique est, en moyenne, proportionnel à la rotation $\vec{\Omega}$ de la molécule.

On voit de plus que, pour deux atomes qui sont initialement dans un état S, ce couplage ne sera non nul que dans la mesure où les fonctions d'onde se recouvrent : on sait en effet qu'une distribution sphérique de charges en mouvement ne produit, à l'extérieur de la sphère, ni champ électrique ni champ magnétique.

3) "Effet spin-orbite du second ordre" :

Si maintenant nous voulons passer au second ordre de perturbation, il convient de rappeler l'existence d'un autre effet lié à la rotation de la molécule : c'est la <u>force de Coriolis</u>, qui fait qu'en toute rigueur le mouvement des électrons par rapport aux noyaux ("mouvement relatif") n'est pas tout à fait le même lorsque la molécule est en rotation que lorsqu'elle est au repos. Cette force de Coriolis est représentée par le terme

---

☆) *Les physiciens moléculaires emploient le terme plus correct de "couplage spin-rotation". Nous choisissons cependant le nom de "couplage spin-orbite", habituellement utilisé en physique atomique.*

$$- \frac{\hbar^2 \vec{K}.\vec{L}}{\mu r^2}$$

qui figure dans (11). Nous avons déjà vu qu'au premier ordre son effet est nul : $\vec{L}$ est nul à l'intérieur de l'état électronique Σ.

Pour le calcul de perturbation au second ordre, nous devons donc prendre pour hamiltonien de perturbation non plus $\mathcal{H}_{spin}$ mais

$$\mathcal{V} = - \frac{\hbar^2 \vec{K}.\vec{L}}{\mu r^2} + \mathcal{H}_{spin} ,$$

que l'on peut encore écrire

$$\mathcal{V} = - \frac{\hbar^2 \vec{K}.\vec{L}}{\mu r^2} + \mathcal{H}_{SO.repos} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{rot} \qquad (35)$$

(cf. (30), (31), (32)), en posant

$$\mathcal{H}_{repos} = \mathcal{H}_{SO.repos} + \mathcal{H}_{SS} .$$

L'énergie de perturbation du 2ème ordre est égale à ☆) :

$$\sum_{\lambda \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{V} | \lambda \rangle \langle \lambda | \mathcal{V} | 0 \rangle}{E_0 - E_\lambda} , \qquad (36)$$

où $|0\rangle$ et $|\lambda\rangle$ désignent les états fondamental et excités non perturbés. Remplaçant dans cette expression $\mathcal{V}$ par sa valeur (35), on obtient un certain nombre de termes que nous allons examiner successivement.

Les termes $\vec{K}.\vec{L}$ et $\mathcal{H}_{rot}$ sont proportionnels à la rotation $\vec{\Omega}$ de la molécule, les autres termes ne la contiennent pas. Les divers termes de (36) contiennent donc 0, 1 ou 2 fois $\vec{\Omega}$. Seuls ceux qui contiennent une fois $\vec{\Omega}$ sont susceptibles de contribuer à lever la dégénérescence de spin; ce sont les termes rec-

---

☆) *Bien que les états non perturbés $J = K \pm 1/2$ soient dégénérés, on peut utiliser le formalisme relatif aux états non dégénérés : en effet, la perturbation conserve $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$ et n'a donc pas d'éléments de matrice entre états de J différents : on peut alors écrire (36) séparément dans chacun des deux espaces de J défini.*

tangles en $(\vec{K}\,\vec{L}, \mathcal{H}_{repos})$ et $(\mathcal{H}_{rot}, \mathcal{H}_{repos})$. Le premier s'écrit, explicitement :

$$\sum_{\lambda \neq 0} \frac{< 0| - \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \vec{K}.\vec{L}|\lambda >< \lambda|\mathcal{H}_{SO.repos} + \mathcal{H}_{SS}|0 > + c.c.}{E_0 - E_\lambda} .$$

Rappelons que les états $|0>$ et $|\lambda>$ sont des produits tensoriels d'un état orbital par un état de spin. L'opérateur $\vec{K}.\vec{L}$ étant purement orbital, $|0>$ et $|\lambda>$ correspondent dans l'expression ci-dessus au même état de spin, qui est donc un état de $S = 1/2$; par suite $< \lambda|\mathcal{H}_{SS}|0 >$ se réduit à une constante que nous pouvons ignorer. Il reste alors

$$\sum_{\lambda \neq 0} \frac{< 0| - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{K}.\vec{L}|\lambda >< \lambda|\mathcal{H}_{SO.repos}|0 > + c.c.}{E_0 - E_\lambda} , \qquad (37)$$

où <u>$|\lambda>$ et $|0>$ correspondent à la même valeur de K</u> (puisque $\mathcal{H}_{SO.repos}$ n'opère pas sur les variables orbitales) <u>et à la même valeur $S = 1/2$</u> (puisque $\vec{K}.\vec{L}$ n'opère pas sur les variables de spin). Après intégration sur la partie électronique à noyaux figés des fonctions d'onde, on voit que l'énergie (37) peut être considérée comme l'élément diagonal d'un hamiltonien effectif de la forme

$$\vec{K}.\,\overline{\overline{\beta}}.\,\vec{S} , \qquad (38)$$

où $\overline{\overline{\beta}}$ est un tenseur d'ordre deux. A cause de la symétrie de révolution des états $|0>$ et $|\lambda>$ autour de l'axe internucléaire Oz, (38) se réduit à :

$$\beta_\perp (K_x.S_x + K_y.S_y) + \beta_z K_z.S_z , \qquad (39)$$

et les autres éléments du tenseur $\overline{\overline{\beta}}$ sont nuls. Mais $K_z = L_z + N_z = L_z = 0$ dans l'état fondamental de la molécule. Donc $K_z.S_z = 0$ et (39) peut aussi bien s'écrire

$$\beta_\perp \vec{K}.\vec{S} ,$$

soit finalement, en posant $\beta_\perp = \gamma^{(2)}$,

$$\gamma^{(2)} \vec{S}.\vec{K} . \qquad (40)$$

Ce hamiltonien effectif a même forme que le couplage spin-orbite du premier ordre (34); on l'appelle <u>couplage spin-orbite du second ordre</u>. Sa signification physique

est visible sur l'expression (37) : la force de Coriolis modifie les "trajectoires" électroniques et modifie, par suite, les champs magnétiques vus par les spins des électrons.

Un calcul théorique plus poussé, dû à HERMAN [63], montre que dans le cas de la paire Rb-gaz-rare l'effet du premier ordre est négligeable devant l'effet du second ordre. Le terme en $(\mathcal{H}_{rot}, \mathcal{H}_{repos})$ que nous avons laissé de côté est alors également négligeable et l'évolution du spin est finalement gouvernée par le hamiltonien effectif

$$\mathcal{H}_{SO.eff.} = \gamma \vec{S}.\vec{K} \ . \qquad (41)$$

Ce hamiltonien a pour effet de lever la dégénérescence entre les états $J_{\pm} = K \pm 1/2$. L'écart d'énergie correspondant est égal à :

$$E_{J_+} - E_{J_-} = \gamma(N+1/2) \ .$$

Cet effet, propre aux états électroniques $^2\Sigma$, est appelé par les spectroscopistes "<u>ρ-type doubling</u>" ☆).

<u>Remarques</u> :

α) Que ce soit au premier ou au second ordre, le hamiltonien effectif spin-orbite est obtenu en perturbant un certain état orbital $|n=0, \Lambda=0, v, K>$. Par suite, le coefficient de couplage γ est en réalité une fonction $\gamma(v,K)$ de l'état de vibration-rotation.

Une autre formulation consiste à considérer qu'on perturbe l'état électronique à noyaux fixes $|n=0, \Lambda=0, r>$. On obtient ainsi un coefficient de couplage $\gamma(r)$ qui est fonction de la distance internucléaire r. La valeur moyenne de cette fonction dans l'état de vibration-rotation (v,K) donne la valeur $\gamma(v,K)$.

☆) *On dit également "ρ-doubling", ou "spin-splitting of the $^2\Sigma$ state".*

β) Bien entendu, le couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$ existe également au cours des collisions soudaines (pour lesquelles $\vec{K}$ est encore une constante du mouvement). On peut alors l'écrire $\gamma[r(t)]\ \vec{S}.\vec{K}$, où r(t) représente le mouvement relatif des atomes pendant la collision (nous utiliserons cette forme lors de l'étude des collisions soudaines dans le chapitre III). C'est BERNHEIM [[64]] qui le premier proposa ce mécanisme pour expliquer la relaxation du rubidium par collisions avec un gaz rare.

X - *COUPLAGE SPIN-ORBITE COMPTE TENU DU SPIN NUCLEAIRE ET DU CHAMP MAGNETIQUE*

Pour simplifier, nous avons négligé les spins nucléaires dans l'étude précédente. Nous allons maintenant reprendre celle-ci en tenant compte du spin nucléaire $\vec{I}$ de l'atome de rubidium ☆), ainsi que d'un éventuel champ magnétique $\vec{H}_0$ appliqué.

On sait que dans l'atome de Rb libre l'effet du spin nucléaire $\vec{I}$ se traduit dans le hamiltonien par le couplage hyperfin $a\vec{S}.\vec{I}$, dont l'effet est de scinder l'état électronique fondamental en deux sous-niveaux hyperfins $F_{\pm} = I \pm 1/2$, distants de $\Delta W = 3.035{,}7$ MHz pour ^{85}Rb et 6.834,7 MHz pour ^{87}Rb. Si de plus on applique un champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$ <u>suffisamment faible pour ne pas découpler $\vec{S}$ et $\vec{I}$</u> (dans toute la suite de l'exposé, nous nous placerons toujours dans ce cas), le hamiltonien Zeeman correspondant $\gamma_S\ \vec{S}.\vec{H}_0$ doit alors être diagonalisé dans chaque sous-espace hyperfin. Le théorème de Wigner-Eckart conduit alors à faire le remplacement

$$\vec{S} \rightarrow g_F\ \vec{F}, \tag{42}$$

où le facteur de Landé g_F a pour valeur explicite

$$g_F = \begin{cases} +1/(2I+1) & \text{pour} \quad F_+ = I+1/2\ , & (43\text{-a}) \\ -1/(2I+1) & \text{pour} \quad F_- = I-1/2\ . & (43\text{-b}) \end{cases}$$

☆) *Nous continuons de supposer nul le spin nucléaire de l'atome de gaz rare. Nous verrons à la fin du chapitre IV que son effet est bien négligeable.*

A l'intérieur de l'état hyperfin F, le hamiltonien Zeeman s'écrit alors

$$\gamma_S \vec{H}_0.\vec{S} \rightarrow g_F \gamma_S \vec{H}_0.\vec{F} ,$$

dont les états propres sont les états $|F, m_F>$ (où m_F est quantifié dans la direction du champ $\vec{H}_0$).

Dans le cas de la molécule Rb-gaz-rare dans l'état fondamental, les énergies mises en jeu par le hamiltonien de spin (cf. (6) et (7)) sont, comme nous le verrons au chapitre IV, de l'ordre de quelques dizaines de mégahertz; elles sont donc très inférieures à la fréquence hyperfine ΔW. Par suite, le calcul de perturbation se fait en deux étapes :

a) comme dans le cas atomique, la prise en compte du terme hyperfin $a\vec{S}.\vec{I}$ scinde l'état électronique fondamental en deux sous-espaces hyperfins de $F_\pm = I \pm 1/2$.

b) on refait ensuite le raisonnement du § IX à l'intérieur de chaque sous-espace hyperfin et, de plus, en incluant le terme Zeeman. On aboutit ainsi, à l'intérieur de chaque sous-espace hyperfin, à un hamiltonien effectif

$$\mathcal{H}_F = g_F \gamma_S \vec{F}.\vec{H}_0 + g_F \gamma \vec{F}.\vec{K} . \qquad (44)$$

(A l'intérieur de chaque sous-espace hyperfin, le terme $a\vec{S}.\vec{I}$ donne une simple constante additive, que l'on peut omettre).

Remarques :

1) Pour assurer en pratique la validité du hamiltonien (44), il faut encore faire les deux remarques suivantes :

a) Le faisceau de pompage optique utilisé est choisi de façon telle que les atomes de rubidium soient initialement préparés dans un état hyperfin pur (les uns dans l'état F_+ , les autres dans l'état F_-); la vapeur ne possède donc pas de cohérences hyperfines. De plus, les molécules se forment et se détruisent au cours de processus de collision de durée approximative 10^{-12} seconde, très courte devant la période hyperfine $1/\Delta W$: ces processus ne modifient donc pas l'état de l'atome de rubidium (approximation soudaine) et n'introduisent pas de cohérences hyperfines.

b) Nous avons montré (§ VII.a) qu'aux pressions de gaz rare où nous opérons ($P \lesssim 20$ torrs), la durée de vie τ de la molécule reste supérieure ou de l'ordre de $0{,}5.10^{-8}$ seconde. L'inégalité $\Delta W.\tau >> 1$ est donc toujours satisfaite : en d'autres termes, $\vec{S}$ et $\vec{I}$ ont toujours le temps de se coupler pendant la durée de vie de la molécule et, par suite, le nombre quantique F a bien un sens.

2) *Remarquons aussi qu'il existe en toute rigueur une interaction "spin-nucléaire-orbite"* $\gamma'\vec{I}.\vec{K}$ qu'il faut en fait écrire $g'_F\ \gamma'\ \vec{F}.\vec{K}$, où

$$g'_F = 1 - g_F = \begin{cases} 2I/(2I+1) & \text{dans } F_+ \ , \\ (2I+2)/(2I+1) & \text{dans } F_- \ . \end{cases}$$

La prise en compte de cet effet, ainsi que du terme Zeeman nucléaire $\gamma_N\ \vec{I}.\vec{H}_0 = g'_F\ \gamma_N\ \vec{F}.\vec{H}_0$, ne modifie pas la forme du hamiltonien (44) mais altère seulement la valeur des coefficients. En pratique, le magnétisme nucléaire étant 1.000 fois plus faible que le magnétisme électronique, dans le problème considéré ici son effet est absolument insensible et nous le négligerons. Signalons cependant que l'interaction $\vec{I}.\vec{K}$ est effectivement observable lorsqu'elle n'est pas masquée par l'interaction $\vec{S}.\vec{K}$, par exemple dans le cas de l'interaction gaz-rare-gaz-rare (S = 0) (cf. l'étude de la résonance magnétique nucléaire de ^{129}Xe dans le xénon naturel, par HUNT, CARR et TORREY [[65]][[66]]).

3) Il existe également une interaction $\delta\vec{K}.\vec{H}_0$, environ 1.000 fois plus faible que l'interaction $g_F\ \gamma_S\ \vec{F}.\vec{H}_0$ ☆). Dans un champ $H_0 << a/\gamma_S$ suffisamment faible pour ne pas découpler $\vec{S}$ et $\vec{I}$, le hamiltonien est donc

$$\mathcal{H} = g_F\ \gamma_S\ \vec{F}.\vec{H}_0 + g_F\ \gamma\ \vec{F}.\vec{K} + \delta\vec{K}.\vec{H}_0 \quad , \qquad (44')$$

(qui est analogue au hamiltonien atomique de l'effet Zeeman hyperfin :

$$\gamma_S\ \vec{S}.\vec{H}_0 + a\vec{S}.\vec{I} + \gamma_n\ \vec{I}.\vec{H}_0 \ ).$$

Un champ H_0 très faible ($H_0 << \gamma/\gamma_S$) a pour effet de lever la dégénérescence d'ordre 2J+1 du niveau J ($\vec{J} = \vec{K} + \vec{F}$), qui se sépare en 2J+1 états $|J, m_J>$. Lorsque

---

☆) *Une étude détaillée de cette interaction est donnée par C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW, "Microwave Spectroscopy", McGraw-Hill (1955), pp. 289 ssq.*

H_0 croît, il y a découplage progressif de $\vec{F}$ et $\vec{K}$ et en champ "fort" $H_0 \gg \gamma/\gamma_S$ (mais cependant $H_0 \ll a/\gamma_S$ pour que $\vec{S}$ et $\vec{I}$ restent couplés [☆]), les états propres sont les états $|F\ m_F;\ K\ m_K\rangle$. Le spectre d'énergie, ainsi que le schéma de couplage des moments cinétiques en champ nul, sont représentés sur la figure 4.

Comme nous cherchons essentiellement l'évolution de $\vec{F}$ mais non celle de $\vec{K}$, nous négligerons dans la suite le terme $\delta\vec{K}.\vec{H}_0$ et garderons le hamiltonien sous la forme (44).

XI - *CHAMP MOLECULAIRE; CHAMP TOTAL* :

Le nombre quantique de rotation K prenant des valeurs élevées (pour la molécule RbKr, K varie de 0 à 84 avec une valeur quadratique moyenne de 42), on peut simplifier grandement le traitement du hamiltonien (44) en traitant $\vec{K}$ comme un vecteur classique. Pour cela, nous écrivons le hamiltonien (44) sous la forme

$$\mathcal{H}_F = g_F\ \gamma_S\ \vec{F}.(\vec{H}_0 + \vec{H}_1)\ , \qquad (45)$$

en posant

$$\vec{H}_1 = \gamma\vec{K}/\gamma_S\ . \qquad (46)$$

$\vec{H}_1$ sera considéré comme un vecteur classique statique. D'après (45), il a les dimensions d'un champ magnétique. On voit donc que dans cette approximation le couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{K}$ s'avère équivalent à un champ magnétique $\vec{H}_1$ interne à la molécule. Nous appellerons ce champ $\vec{H}_1$ "champ moléculaire"; la quantité $\vec{H}_0+\vec{H}_1$ sera appelée "champ total".

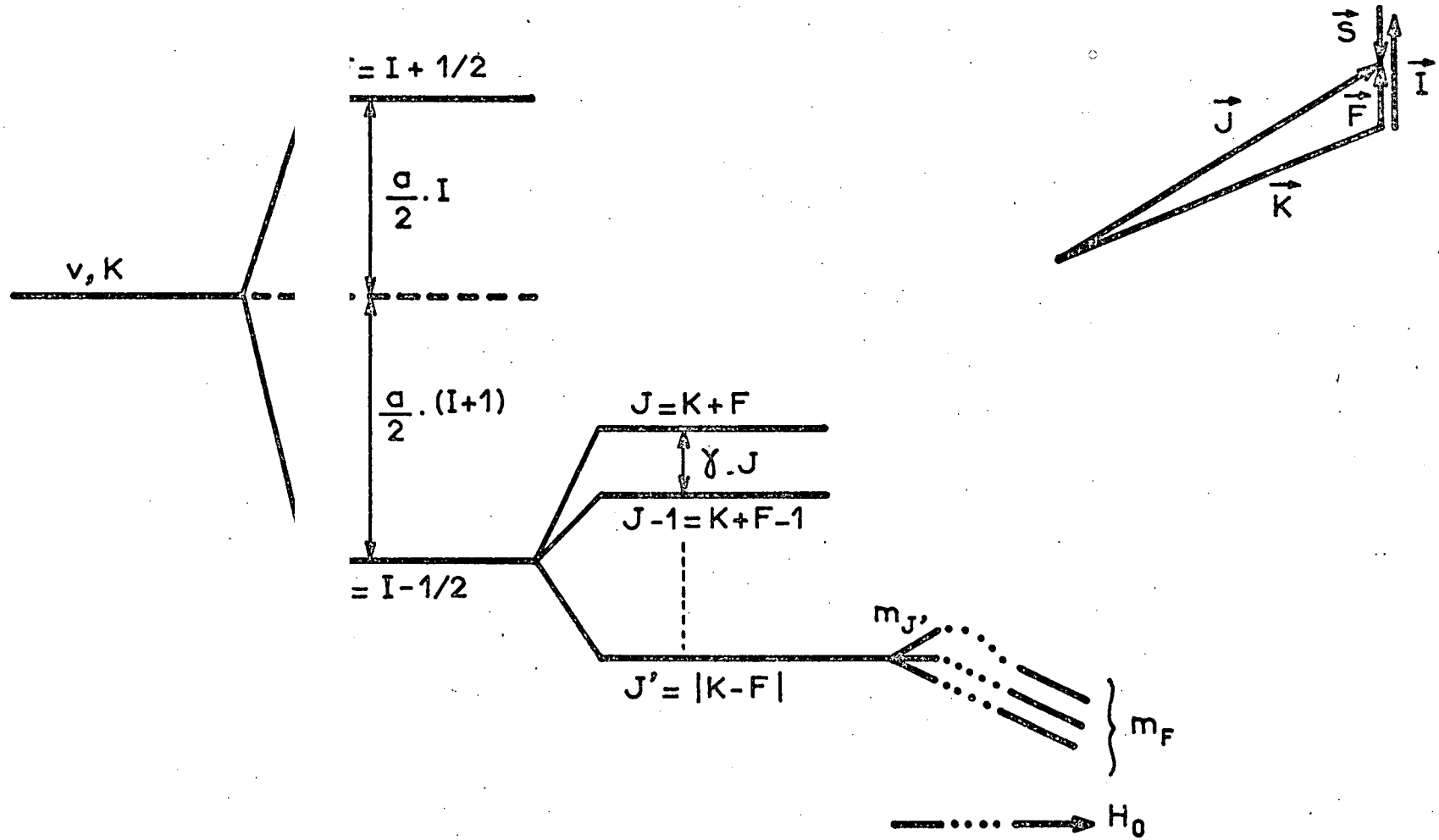
La possibilité de considérer $\vec{H}_1$, c'est-à-dire $\vec{K}$, comme un vecteur classique statique (alors que c'est en toute rigueur un opérateur vectoriel quantique) est due au fait que le nombre quantique K est, pour la majorité des états de vibration-rotation, très grand devant le nombre quantique F (F = 1 ou 2 pour ^{87}Rb, 2 ou 3 pour ^{85}Rb). En champ faible, l'angle de $\vec{K}$ avec $\vec{J}$ est alors très petit (cf. fig. 4, schéma de couplage) : $\vec{K}$ et $\vec{F}$ précessent autour de $\vec{J}$, mais il

---

☆) *Nous verrons au chapitre IV que $\gamma/h \approx 0{,}6$ MHz $\ll a/h \approx 5.000$ MHz.*

est à peu près équivalent de dire que $\vec{K}$ est immobile et que $\vec{F}$ précesse autour de $\vec{K}$. De plus, la lente précession de l'ensemble autour de $\vec{H}_0$ n'affecte pas F_z. En champ fort, lorsque $\vec{F}$ et $\vec{K}$ se couplent séparément avec $\vec{H}_0$, $\vec{F}$ précesse autour de $\vec{H}_0$ environ 1.000 fois plus vite que $\vec{K}$, lequel peut donc pratiquement être considéré comme immobile. Un calcul quantique [67] justifie d'ailleurs ces considérations intuitives et montre que cette approximation équivaut à négliger devant 1 des termes de l'ordre de 1/K.

oooooo
oooo
ooo
o



niveau de vibration - rotation	nteraction $a\,\vec{S}.\vec{I}$	interaction $\gamma\,\vec{F}.\vec{K}$	effet Zeeman

Etat fonda ntal ($^2\Sigma$) de la molécule Rb - gaz - rare

Fig - 4

° CHAPITRE II °

CALCUL THEORIQUE DE LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES

Le présent chapitre est consacré à la construction et à la résolution d'un modèle simple représentant la relaxation induite par les collisions "liantes" (au sens du ch. I, § VII). Cette relaxation résulte du couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{K}$ au sein des molécules Rb-gaz-rare successivement formées et détruites. La durée de vie des molécules, étant limitée par les collisions contre le gaz, peut varier dans un vaste domaine : aux pressions élevées elle est courte et la probabilité de désorientation par collision liante est faible; aux basses pressions, au contraire, l'allongement de la durée de vie rend cette probabilité de l'ordre de l'unité : les collisions liantes sont alors "fortes", au sens défini dans l'introduction du présent mémoire. C'est là une différence essentielle entre le processus de relaxation par collisions liantes et les autres processus envisagés dans ce travail et c'est pour cette raison que nous devons traiter séparément ce mécanisme de relaxation : il nous faut en effet calculer l'évolution de $< S_z >$ sous l'effet des collisions liantes dans le cas le plus général, c'est-à-dire sans nous limiter au cas où l'interaction est "faible" et permet un traitement de perturbation.

I - *DEFINITION DU MODELE THEORIQUE* :

Dans ce paragraphe nous allons, sur la base des considérations physiques développées dans le chapitre précédent, poser les hypothèses de définition du modèle théorique qui va nous servir à calculer la relaxation induite par les collisions liantes.

1) Le "branchement" ou la "coupure" du couplage spin-orbite, c'est-à-dire la formation ou la destruction de la molécule, s'effectuent en un temps de l'ordre de 10^{-12} seconde (durée d'une collision). Ce temps est très court devant l'inverse des fréquences d'évolution de l'atome de rubidium (fréquence hyperfine $\approx$ 5.000 MHz; fréquence Zeeman $\lesssim$ 200 MHz, les champs magnétiques appliqués ne dépassant pas 200 gauss). L'état de l'atome de rubidium n'a donc pas le temps d'être modifié durant la formation ou la destruction de la molécule (approximation soudaine). En d'autres termes, nous pouvons admettre que <u>la formation et la destruction de la</u>

molécule sont des processus instantanés [☆].

2) Nous cherchons l'évolution de l'orientation longitudinale [☆☆] $< S_z >$ d'un ensemble d'atomes de rubidium sous le seul effet du couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{K}$ au sein des molécules Rb-gaz-rare successivement formées et détruites. Nous laissons de côté pour l'instant tout autre processus de relaxation : on sait que lorsque coexistent plusieurs processus de relaxation incorrélés, l'effet total est simplement la somme des effets de chacun de ces processus pris un a un.

Le couplage spin-orbite dans les molécules étant donc pour le moment considéré comme le seul processus de relaxation, les considérations du ch. I, § X montrent que l'atome de rubidium, initialement préparé dans un pur état hyperfin F, reste dans ce même état hyperfin durant toute son évolution ultérieure. Cette remarque entraîne deux conséquences importantes :

a) elle montre que ce processus de relaxation n'induit pas de relaxation hyperfine (en d'autres termes, la relaxation hyperfine observée expérimentalement est entièrement due aux autres processus de relaxation; cf. ch. III).

b) en ce qui concerne la relaxation par couplage spin-orbite dans les molécules, on peut donc faire tout le calcul à l'intérieur d'un état hyperfin pur, caractérisé par le facteur de Landé g_F qui intervient dans le hamiltonien (44). Et comme dans le cas d'un atome alcalin le facteur de Landé g_F a même valeur absolue dans les deux états hyperfins (cf. (43)), la relaxation longitudinale (qui est insensible au signe de g_F, comme on le verra sur les expressions qui seront obtenues plus loin) est la même dans les deux états hyperfins. Cette particularité simplifiera considérablement l'étude de la relaxation sous l'effet simultané de tous les processus qui sera effectuée au chapitre suivant.

☆) *Ce faisant, on néglige la relaxation sous l'effet de la collision à 3 corps qui prélude à la formation de la molécule ou à sa destruction. Ceci peut paraître injustifié, étant donné que la "force" et la durée de cette collision sont comparables à celles des collisions binaires, dont nous tenons compte par ailleurs. En réalité, la fréquence des collisions ternaires ($T_f^{-1} \approx 100\ s^{-1}$) est très inférieure à celle des collisions binaires ($\tau_v^{-1} \approx 10^8 s^{-1}$), aussi les premières sont-elles complètement négligeables.*

☆☆) *La relaxation de l'orientation transversale et des cohérences hyperfines a été calculée parallèlement par C.C. BOUCHIAT et M.A. BOUCHIAT : Phys. Rev. A, 2, 1274 (1970).*

3) Nous avons vu (ch. I, éq. (9)) que dans l'état fondamental de la molécule Rb-gaz-rare

$$< \vec{L} > = \vec{0}.$$

Il en résulte que

$$< \vec{K} > = < \vec{N} > .$$

Aussi est-ce une approximation légitime que de confondre le moment cinétique orbital nucléaire $\vec{N}$ et le moment cinétique orbital total $\vec{K}$. Dans cette approximation nous écrirons donc le couplage spin-orbite sous la forme $\vec{F}.\vec{N}$, les états de vibration-rotation sous la forme (v, N), etc...

4) Pour simplifier, on suppose que le coefficient de couplage spin-orbite $\gamma(v,N)$ (cf. ch. I § IX, remarque finale) a même valeur γ dans tous les états de vibration-rotation. Cette hypothèse peut sembler a priori assez grossière. Nous aurons l'occasion d'en reparler abondamment tout au long de la seconde partie de ce mémoire. Nous verrons, d'après les résultats expérimentaux, qu'elle s'avère finalement fort raisonnable.

5) Nous avons vu (ch. I § XI) que le couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{N}$ peut être remplacé formellement par l'action d'un champ magnétique moléculaire statique $\vec{H}_1 = \gamma\vec{N}/\gamma_S$. Nous avons montré d'autre part (ch. I § VIII) que l'évolution de $\vec{N}$ sous l'effet des collisions qui ne cassent pas la molécule reste assez faible pour que le temps de corrélation τ_c soit voisin de la durée de vie τ de la molécule. Aussi admettrons-nous finalement que le couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{K}$ est équivalent à l'action d'un champ moléculaire $\vec{H}_1$ statique constant pendant la durée de vie τ de la molécule.

Dans la molécule l'évolution du spin de l'atome de Rb sous l'effet simultané du couplage hyperfin, du couplage spin-orbite et du champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$, est donc finalement régie par le hamiltonien effectif

$$\mathcal{H}_F = g_F \gamma_S \vec{F}.(\vec{H}_0 + \vec{H}_1) , \qquad (45)$$

où

$$g_F = \pm\frac{1}{2I+1} \quad \text{pour} \quad F = I \pm \frac{1}{2} , \tag{43}$$

$$\vec{H}_1 = \gamma\vec{N}/\gamma_S \; ; \tag{47}$$

dans ces expressions, γ est une constante indépendante de l'état de vibration-rotation et $\vec{H}_1$ est un champ statique, constant pendant toute la durée de vie de la molécule. Le hamiltonien de l'atome libre est simplement

$$\mathcal{H}_0 = g_F \, \gamma_S \, \vec{F}.\vec{H}_0 \; . \tag{48}$$

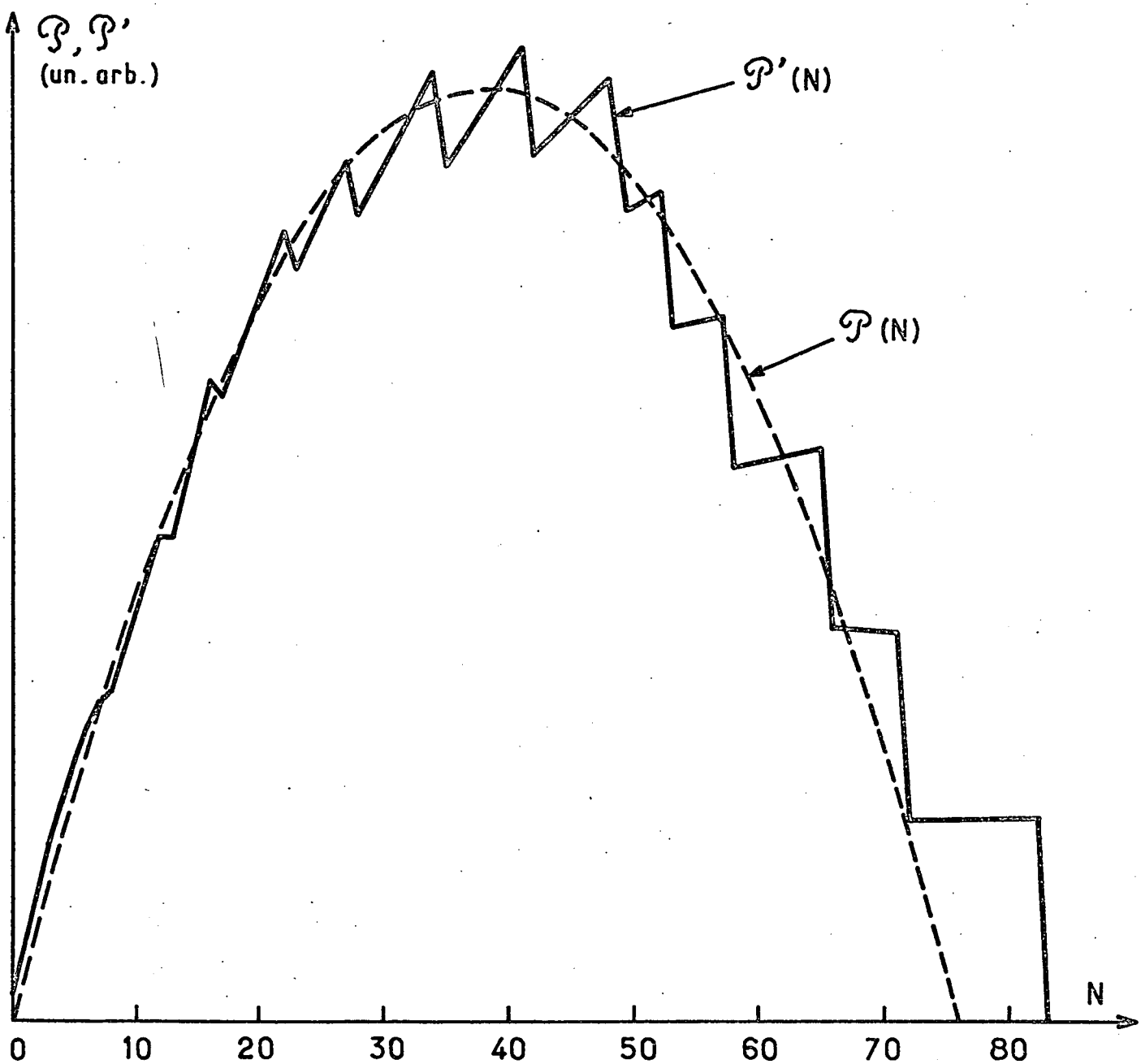
Pour compléter le modèle, il ne reste plus qu'à préciser les lois de probabilité auxquelles obéissent les diverses variables aléatoires qui caractérisent l'histoire de chaque molécule; c'est ce que nous allons faire maintenant.

6) Les molécules étant en équilibre thermodynamique, le moment orbital $\vec{N}$, donc aussi le champ moléculaire $\vec{H}_1$, peut prendre n'importe quelle direction avec une égale probabilité. Quant à la distribution $\mathcal{P}'(N)$ de son module, elle est donnée, d'après la relation (23), par

$$\mathcal{P}'(N) \propto (2N+1) \sum_v e^{-\beta E(v,N)} \; . \tag{49}$$

Nous avons calculé numériquement cette fonction à partir du spectre obtenu plus haut (ch. I § IV et fig. 3); elle est représentée graphiquement sur la figure 5 ☆). Sa forme en "dents de scie" peut se comprendre aisément : lorsque N croît de quelques unités, la variation des énergies E(v,N) est très faible devant kT, de sorte que la quantité $\sum_v e^{-\beta E(v,N)}$ est pratiquement constante; d'après (49), $\mathcal{P}'(N)$ est alors une fonction linéaire croissante. Mais lorsque N franchit une valeur pour laquelle un des niveaux de vibration passe dans le continuum, la quantité $\sum_v e^{-\beta E(v,N)}$ diminue brusquement (la sommation sur v est étendue aux états liés et quasi-liés), ce qui provoque une brusque retombée de $\mathcal{P}'(N)$.

☆) *Le nombre quantique de rotation N ne prend que des valeurs entières. Afin de rendre la figure 5 plus lisible nous l'avons néanmoins tracée de manière continue.*



Distribution du moment de rotation
dans les molécules Rb-Kr

Fig. 5

Afin de simplifier les calculs, nous remplacerons la fonction $\mathcal{P}'(N)$ par une loi approchée continue et de forme analytique simple; la figure 5 montre qu'une parabole, de la forme

$$\mathcal{P}(N) \propto N(N_m - N) \quad . \tag{50}$$

(où N_m est la racine positive de cette parabole), donne une bonne approximation. Le potentiel interatomique U(r) n'est d'ailleurs pas connu avec une précision suffisante pour que les dents de scie de $\mathcal{P}'(N)$ soient en pratique bien déterminées.

Plutôt que la quantité assez peu physique N_m, nous introduisons le moment cinétique orbital quadratique moyen $N^\star$, défini par

$$N^{\star 2} = \frac{\int_0^{N_m} N^2 . N(N_m - N) dN}{\int_0^{N_m} N(N_m - N)\, dN} = \frac{3}{10} N_m^{\ 2} .$$

La loi (50) s'écrit alors

$$\mathcal{P}(N) \propto N \left(\sqrt{\frac{10}{3}} N^\star - N \right) ,$$

et d'après (47), la densité de probabilité du module H_1 du champ moléculaire est égale à

$$\mathcal{P}(H_1) = \frac{9}{5} \sqrt{\frac{3}{10}} . \frac{1}{H_1^{\star 3}} . H_1 \left(\sqrt{\frac{10}{3}} H_1^\star - H_1 \right) \tag{51-a}$$

avec $\quad 0 \leq H_1 \leq \sqrt{\frac{10}{3}}\ H_1^\star \quad ; \qquad$ (51-b)

la normalisation est choisie de façon que

$$\int_0^{\sqrt{\frac{10}{3}} H_1^\star} \mathcal{P}(H_1)\, dH_1 = 1 ,$$

et $H_1^\star = \gamma N^\star / \gamma_S$ est le champ moléculaire quadratique moyen.

7) La durée de vie des molécules est supposée distribuée selon une loi exponentielle de temps caractéristique τ (durée de vie moyenne), le même pour toutes les molécules. Autrement dit, la probabilité que la durée de vie soit comprise entre T et T+dT est $e^{-T/\tau}\, dT/\tau$. Cette loi traduit le fait que la probabilité qu'une collision vienne détruire la molécule est la même à tout instant et ne dépend pas de l'histoire de cette molécule antérieurement à l'instant considéré.

8) Enfin, remarquant qu'entre deux collisions liantes successives l'atome de rubidium reste libre pendant un temps moyen T_f très long devant la durée de vie moléculaire τ (cf. ch. I § VII), on peut considérer la vie d'une molécule dans l'état (v,N) comme un évènement ponctuel distribué selon une loi de Poisson de temps caractéristique $T_f(v,N)$. En d'autres termes, si $(t_0,\ t_0+\Delta t)$ est un intervalle de temps dont la durée Δt satisfait la condition

$$\tau \ll \Delta t \ll T_f(v,N)$$

chaque atome de Rb a une probabilité $\Delta t/T_f(v,N)$ de se lier une fois au cours de cet intervalle de temps pour former un état (v,N) et une probabilité

$$1 - \Delta t.\ \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)}$$

de rester libre durant tout l'intervalle de temps. Toute autre éventualité (p. ex. : faire partie successivement de plusieurs molécules entre t_0 et $t_0+\Delta t$; ou bien : être déjà engagé dans une molécule à l'instant t_0; etc...) a une probabilité d'ordre supérieur, négligeable devant les précédentes.

Nous poserons

$$\frac{1}{T_f} = \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)}\ . \qquad (52)$$

$\Delta t/T_f$ est la probabilité qu'a l'atome de Rb de se lier une fois dans l'intervalle de temps Δt pour former un état lié quelconque. A l'équilibre thermodynamique, on a les relations :

$$\frac{\tau}{T_f(v,N)} = \frac{n(v,N)}{n_{Rb}} = n_G.\ \mathcal{V}.\ \mathcal{P}(v,N)\ , \qquad (53)$$

$$\frac{\tau}{T_f} = \frac{n_{RbG}}{n_{Rb}} = n_G \, \mathcal{V} \sum_{v,N} \mathcal{P}(v,N) = n_G \, \mathcal{K} \, . \tag{54}$$

Le modèle est maintenant complètement défini. Nous avons essayé d'en donner une image plus concrète en représentant de façon schématique (fig. 6) la variation en fonction du temps du module $|\vec{H}| = |\vec{H}_0+\vec{H}_1|$ du champ total auquel est soumis le spin $\vec{F}$ de l'atome de rubidium (cf. (45) et (48)) : les "pulses" représentés sur la figure 6 correspondent aux périodes durant lesquelles l'atome est engagé dans une molécule et voit, en plus du champ extérieur $\vec{H}_0$, le champ moléculaire $\vec{H}_1$. La figure 7 représente les champs au sein de la molécule : par hypothèse le champ statique $\vec{H}_0$ est toujours appliqué dans la même direction Oz, qui est aussi la direction dans laquelle la vapeur de Rb est initialement orientée par pompage optique. Le champ moléculaire $\vec{H}_1$ fait avec Oz un angle aléatoire θ. Toutes les directions de $\vec{H}_1$ étant équiprobables, θ a pour densité de probabilité

$$\rho(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta \, . \tag{55}$$

Quant à l'azimut de $\vec{H}_1$ autour de Oz, nous verrons plus bas que, par suite de la symétrie de révolution autour de Oz, il n'intervient pas.

II - *RESOLUTION DU MODELE THEORIQUE* :

1) Remarques préliminaires :

a) Nous allons maintenant calculer, dans le cadre du modèle défini au paragraphe précédent, la relaxation de l'orientation électronique longitudinale $< S_z >$, c'est-à-dire encore, d'après les remarques du § I-2, de l'orientation totale longitudinale $< F_z >$.

b) Pour simplifier l'écriture, nous utiliserons la notation suivante : $\vec{H}$ étant un champ magnétique, nous poserons

$$\hbar\vec{\omega} = g_F \, \gamma_S \, \vec{H} \, . \tag{56}$$

La valeur algébrique ω représente physiquement, en grandeur et en signe, la fréquence circulaire de la précession de Larmor du spin $\vec{F}$ dans le champ $\vec{H}$. Avec cette

notation, le hamiltonien du système s'écrit, d'après (45) :

$$\mathcal{H}_F = \hbar(\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1).\vec{F} \ . \qquad (57)$$

c) Nous nous plaçons dans le formalisme classique, c'est-à-dire que nous remplaçons le hamiltonien (57) par l'équation classique

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = (\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1) \times \vec{F} \ . \qquad (58)$$

Ceci ne constitue pas une approximation : en effet, nous verrons bientôt que le calcul porte en réalité seulement sur des valeurs moyennes; or la loi quantique

$$\frac{d}{dt} < \vec{F} > = \frac{i}{\hbar} < [\mathcal{H}, \vec{F}] >$$

appliquée avec le hamiltonien (57) et compte tenu des relations de commutation

$$[\vec{F}.\vec{u}, \vec{F}] = -i\ \vec{u} \times \vec{F} \ ,$$

conduit à l'équation

$$\frac{d}{dt} < \vec{F} > = (\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1) \times < \vec{F} >$$

analogue à (58).

2) Evolution microscopique :

Considérons, à l'échelle microscopique, ce qu'il advient d'un atome de Rb particulier, lors d'une collision liante particulière.

Soient T la durée de vie de cette molécule, $\vec{\omega}_1$ son champ moléculaire, $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1$ le champ total correspondant. Soient $\vec{F}_i$ et $\vec{F}_f$ les positions initiale (à l'instant de la formation de la molécule) et finale (à l'instant de sa destruction) du spin de l'atome de Rb. Dans la molécule, le spin $\vec{F}$ précesse à la fréquence circulaire ω autour du champ total $\vec{\omega}$; par conséquent sa position finale $\vec{F}_f$ se déduit de sa position initiale $\vec{F}_i$ par la rotation $\mathcal{R}_{\vec{\omega}}(\omega T)$ d'axe $\vec{\omega}$ et d'angle ωT :

$$\vec{F}_f = \mathcal{R}_{\vec{\omega}}(\omega T).\vec{F}_i \ . \qquad (59)$$

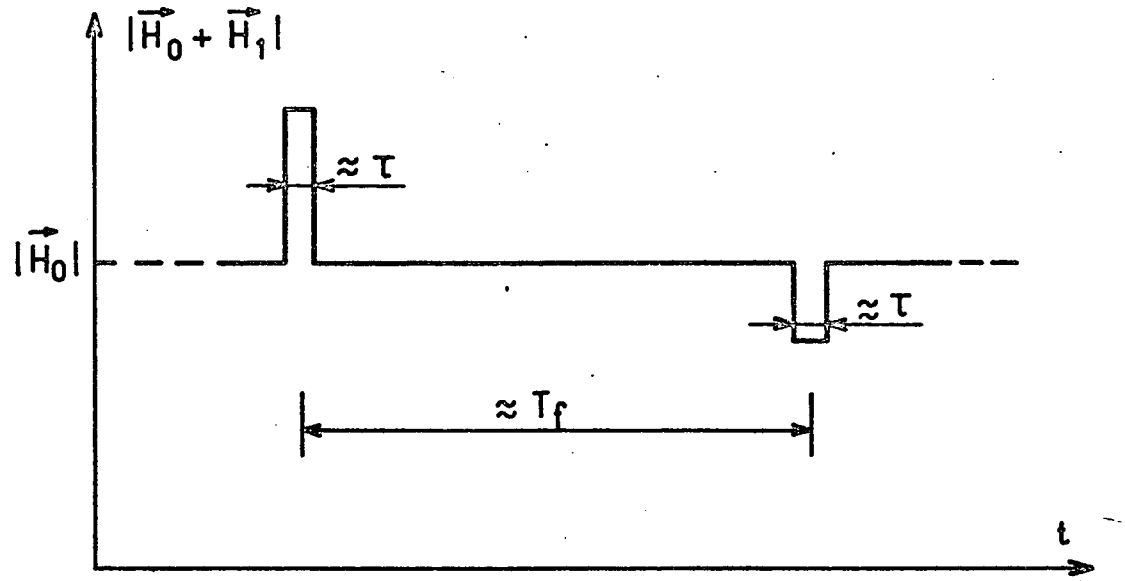

$|\vec{H}_0 + \vec{H}_1|$
$\approx \tau$
$|\vec{H}_0|$
$\approx \tau$
$\approx T_f$
t

Fig. 6

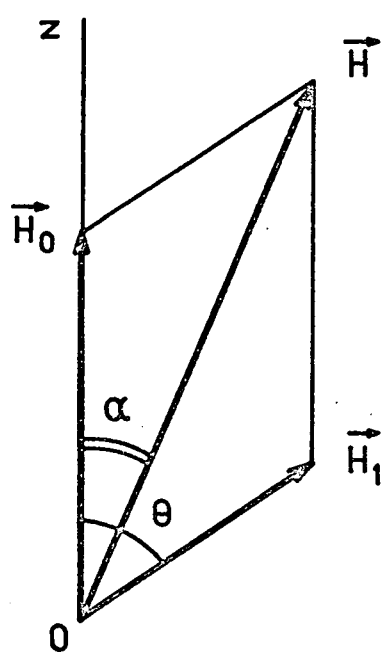

z
$\vec{H}$
$\vec{H}_0$
α
$\vec{H}_1$
θ
0

Fig. 7

3) Evolution macroscopique :

Comme au § I-8 du présent chapitre, nous choisissons maintenant un intervalle de temps $(t_0, t_0+\Delta t)$ tel que pour tous les états (v,N) on ait la relation :

$$\tau \ll \Delta t \ll T_f(v,N) \; . \qquad (60)$$

Considérons un atome de rubidium particulier et soit $\vec{F}_i$ son état initial. Si l'atome reste libre pendant l'intervalle Δt, son orientation longitudinale reste inchangée, puisque $\vec{F}$ précesse autour de $\vec{\omega}_0$ qui est dirigé selon Oz. Si au contraire l'atome se lie une fois pour former un état (v,N) —évènement dont la probabilité est $\Delta t/T_f(v,N)$— la variation d'orientation longitudinale est donnée par

$$\Delta F_z = - \left[1 - \vec{k}.\, \mathcal{R}_{\vec{\omega}}(\omega T)\right] . \vec{F}_i \; ,$$

où $\vec{k}$ est le vecteur unitaire de Oz. Compte tenu de ces diverses possibilités et de leurs diverses probabilités, la variation moyenne d'orientation longitudinale pendant l'intervalle de temps Δt est donc donnée par

$$< \Delta F_z > = - \sum_{v,N} \frac{\Delta t}{T_f(v,N)} . < \left[1 - \vec{k}.\, \mathcal{R}_{\vec{\omega}}(\omega T) \right] . \vec{F}_i >_{\theta,\phi,T,\vec{F}_i} \; ,$$

où θ et ϕ sont les angles polaires du champ total

$$\vec{\omega} = (g_F/\hbar).(\gamma_S \vec{H}_0 + \gamma \vec{N}) .$$

Les paramètres orbitaux v,N,θ,ϕ,T de la collision étant indépendants de l'état initial $\vec{F}_i$ du spin ☆), la moyenne se sépare en deux et l'on obtient :

$$\Delta < F_z > = -\Delta t . \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} . \left[1-\vec{k}. < \mathcal{R}_{\vec{\omega}}(\omega T) >_{\theta,\phi,T} \right] . < \vec{F}_i > . \qquad (61)$$

☆) *En effet, 1) le couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{N}$ est trop faible pour influencer le mouvement orbital et 2) les gaz étant dilués, les corrélations par l'intermédiaire des collisions antérieures sont négligeables.*

La loi de probabilité de $\vec{\omega}_1$ possédant la symétrie sphérique, celle de $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1$ possède la symétrie cylindrique autour de la direction Oz de $\vec{\omega}_0$. Par suite, l'opérateur linéaire $< \mathcal{R}_{\vec{\omega}} (\omega T) >_{\theta,\phi,T}$ a pour directions propres Oz et les isotropes O_{η_+} et O_{η_-} du plan xOy. Il en résulte que

$$\vec{k}. \; < \mathcal{R}_{\vec{\omega}} (\omega T) >_{\theta,\phi,T} . < \vec{F}_i > = \lambda_z(v,N) < F_{iz} > \quad ,$$

où $\lambda_z(v,N)$ est la valeur propre associée à la direction propre Oz. La relation (61) prend donc la forme

$$\Delta < F_z > = -\Delta t. \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} \left[1 - \lambda_z(v,N) \right] < F_z > .$$

Comme d'après (60) $\Delta t/T_f(v,N) << 1$, nous remplacerons les accroissements finis par des différentielles, ce qui donne

$$\frac{1}{< F_z >} \cdot \frac{d <F_z>}{dt} = - \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} \left[1 - \lambda_z(v,N) \right] .$$

Cette équation différentielle montre que <u>$< F_z >$ relaxe avec une constante de temps unique T_S donnée par</u>

$$\frac{1}{T_S} = \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} \left[1 - \lambda_z(v,N) \right] . \qquad (62)$$

Remarquons au passage la signification physique très simple de ce résultat : la vitesse de relaxation $1/T_S$ est la somme des vitesses associées à chacun des "canaux" correspondant à la formation d'un état (v,N). De plus, dans chacun de ces canaux, la vitesse de relaxation est simplement égale au produit de la fréquence $1/T_f(v,N)$ des interactions, par la perte relative d'orientation par interaction $1 - \lambda_z(v,N)$.

4) Expression explicite de la vitesse de relaxation :

Pour obtenir l'expression explicite de la vitesse de relaxation $1/T_S$, nous devons remplacer dans (62) la quantité $\lambda_z(v,N)$ par sa valeur, définie par

$$\lambda_z(v,N) = \vec{k}. < \mathcal{R}_{\vec{\omega}} (\omega T) >_{\theta,\phi,T} . \vec{k}$$
$$= 1 - 2 < \sin^2\alpha . \sin^2 \frac{\omega T}{2} >_{\theta,T} ,$$

où α est l'angle du champ total $\vec{\omega}$ avec Oz (cf. fig. 7). La moyenne sur T est immédiate (cf. § I-7 du présent chapitre) et donne

$$< \sin^2 \frac{\omega T}{2} > = \int_0^\infty \sin^2 \frac{\omega T}{2} . \; e^{-T/\tau} \frac{dT}{\tau}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\omega^2 \tau^2}{1+\omega^2 \tau^2} .$$

D'autre part (cf. fig. 7),

$$\omega^2 \sin^2 \alpha = \omega_1{}^2 \sin^2 \theta ,$$
$$\omega^2 = \omega_0{}^2 + \omega_1{}^2 + 2\omega_0 \; \omega_1 \cos \theta ;$$

d'où finalement :

$$1-\lambda_z(v,N) = \left\langle \frac{\omega_1{}^2 \; \tau^2 \; \sin^2 \theta}{1+(\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0 \; \omega_1 \cos \theta) \; \tau^2} \right\rangle_\theta$$

et par suite

$$\frac{1}{T_S} = \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} . \left\langle \frac{\omega_1{}^2 \; \tau^2 \; \sin^2 \theta}{1+(\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0 \; \omega_1 \cos \theta) \; \tau^2} \right\rangle_\theta . \qquad (63)$$

τ ne dépendant pas de θ, on peut le sortir de la moyenne sur θ ; utilisant (53), on obtient alors

$$\frac{1}{T_S} = n_G \mathcal{V} \sum_{v,N} \mathcal{P}(v,N) < \frac{\omega_1{}^2 \; \tau \; \sin^2 \theta}{1+(\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0 \; \omega_1 \cos \theta) \; \tau^2} >_\theta . \qquad (64)$$

Tirant n_G de la relation

$$\frac{1}{T_f} = \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} = n_G \mathcal{V} \sum_{v,N} \frac{\mathcal{P}(v,N)}{\tau}$$

et portant dans (64), on obtient encore une autre forme :

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} . \frac{\sum_{v,N} \mathcal{P}(v,N) < \frac{\omega_1{}^2 \; \tau \; \sin^2 \theta}{1+(\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0 \; \omega_1 \cos \theta) \; \tau^2} >_\theta}{\sum_{v,N} \mathcal{P}(v,N) . \frac{1}{\tau}}$$

Dans cette expression, la norme de $\mathcal{P}(v,N)$ n'intervient pas. On peut donc ici la supposer égale à l'unité, ce qui montre que

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \frac{\left\langle \dfrac{\omega_1^{\,2}\ \tau\ \sin^2\theta}{1+(\omega_0^{\,2}+\omega_1^{\,2}+2\omega_0\ \omega_1\ \cos\theta)\ \tau^2} \right\rangle_{\theta,v,N}}{\left\langle \dfrac{1}{\tau} \right\rangle_{v,N}} \ . \qquad (65)$$

Remarquons que les expressions (63), (64) et (65) sont valables quelle que soit l'hypothèse faite sur la distribution des durées de vie (il suffit d'écrire partout $\tau(v,N)$ à la place de τ). Dans le cas où la durée de vie est supposée indépendante de l'état moléculaire (hypothèse que nous avons faite; cf. § I-7), la relation (65) s'écrit simplement

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left\langle \frac{\omega_1^{\,2}\ \tau^2\ \sin^2\theta}{1+(\omega_0^{\,2}+\omega_1^{\,2}+2\omega_0\ \omega_1\ \cos\theta)\ \tau^2} \right\rangle_{\theta,v,N} \ . \qquad (66)$$

Dans l'hypothèse où la constante de couplage spin-orbite γ est indépendante de l'état moléculaire (cf. § I-4), $\omega_1 \propto \gamma N$ ne dépend pas de v; la moyenne sur v est donc toute effectuée. Quant à la moyenne (discrète) sur N, dans l'hypothèse du § I-6, nous la remplaçons par une moyenne sur ω_1 avec la distribution continue :

$$\mathcal{P}(\omega_1) = \frac{9}{5}\sqrt{\frac{3}{10}} \cdot \frac{1}{\omega_1^{\star\,3}} \cdot \omega_1 \left(\sqrt{\frac{10}{3}}\ \omega_1^{\star} - \omega_1\right) ,$$

où $\quad 0 \leq \omega_1 \leq \sqrt{\dfrac{10}{3}}\ \omega_1^{\star}$.

La vitesse de relaxation s'écrit donc finalement :

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left\langle \frac{\omega_1^{\,2}\ \tau^2\ \sin^2\theta}{1+(\omega_0^{\,2}+\omega_1^{\,2}+2\omega_0\ \omega_1\ \cos\theta)\ \tau^2} \right\rangle_{\omega_1,\ \theta} \ . \qquad (67)$$

La moyenne sur θ avec la densité de probabilité (55) s'effectue analytiquement. La moyenne sur ω_1 s'effectue analytiquement dans le cas où $\omega_0 = 0$ (afin de ne pas alourdir l'exposé, les résultats correspondants sont renvoyés à l'appendice C); par contre lorsque $\omega_0 \neq 0$, il faut l'effectuer numériquement. Nous garderons $1/T_S$ sous la forme (67) qui nous paraît être la plus commode.

4) Evolution des diverses observables longitudinales :

Ici il convient de rappeler que pour le moment la vitesse de relaxation $1/T_S$ donnée par les relations (63) à (67) est celle de l'observable $< F_z >$ à l'intérieur d'un état hyperfin F défini. Mais on a vu plus haut que l'atome de Rb reste toujours dans le même état hyperfin pur. D'après le théorème de Wigner-Eckart, à l'intérieur de cet état hyperfin, la composante longitudinale $< V_z >$ de toute observable vectorielle $\vec{V}$ relaxe donc comme $< F_z >$ (c'est le cas, en particulier, pour $< S_z >$ et $< I_z >$). D'autre part, le changement de ω_1 en $-\omega_1$ laisse invariante la valeur de $1/T_S$ (à cause de la symétrie de la distribution de θ par rapport à la valeur $\pi/2$). Il en résulte que <u>$< F_z >$ relaxe avec la même constante de temps dans les deux sous-niveaux hyperfins</u> (cf. § I-2-b). On en conclut que, pour l'ensemble de la vapeur, <u>toutes les observables vectorielles longitudinales relaxent sous l'effet des collisions liantes avec une seule et même constante de temps T_S</u> donnée par (67). Ceci vaut en particulier pour l'orientation électronique longitudinale $< S_z >$, c'est pourquoi nous avons choisi d'appeler T_S cette constante de temps.

III - *ETUDE PHYSIQUE DU RESULTAT* :

Avant d'expliciter le contenu physique du résultat (67), remarquons d'abord que la méthode suivie pour l'établir (relations (59) à (62)) est beaucoup plus générale que le problème considéré ici : elle est basée uniquement sur la <u>linéarité</u> de l'opérateur microscopique $\mathcal{R}$ (éq. (59)) et sur le fait que l'interaction est "<u>quasi-instantanée</u>" c'est-à-dire que $\tau \ll T_f$.

Considérons l'expression obtenue pour la vitesse de relaxation :

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left< \frac{\omega_1{}^2 \tau^2 \sin^2 \theta}{1+(\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0 \omega_1 \cos \theta)\, \tau^2} \right>_{\omega_1,\, \theta} , \qquad (67)$$

où les moyennes sur ω_1 et θ sont à prendre avec les densités de probabilité définies plus haut. C'est une fonction du champ extérieur ω_0, ainsi que de la pression P du gaz rare (par l'intermédiaire de $\tau \propto P^{-1}$ et de $T_f \propto P^{-2}$). L'unité de champ magnétique qui s'impose naturellement est la valeur quadratique moyenne $\omega_1{}^\star$ du champ moléculaire. Pour unité de pression nous prendrons la pression $P^\star$ à laquelle

la durée de vie τ^* vérifie la relation

$$\omega_1^* \tau^* = 1 ,$$

c'est-à-dire la pression à laquelle l'angle moyen de précession du spin dans la molécule est en champ nul égal à 1 radian. A une pression P différente, ce même angle vaut

$$\psi = \omega_1^* \tau = P^*/P , \qquad (68)$$

d'où la valeur de la durée de vie

$$\tau = \frac{1}{\omega_1^*} \cdot \frac{P^*}{P} . \qquad (69)$$

La valeur ψ de cet angle caractérise la "force" (au sens défini dans l'introduction de ce mémoire) de l'interaction désorientatrice en champ nul : si $\psi \gg 1$ —c'est-à-dire, d'après (68), si $P \ll P^*$— l'interaction en champ ω_0 nul est forte; si $\psi \ll 1$ —c'est-à-dire si $P \gg P^*$— elle est faible.

1) Cas $P \gg P^*$; $\omega_1^* \tau \ll 1$:

Le cas le plus simple à étudier est celui où $P \gg P^*$, c'est-à-dire $\omega_1^* \tau \ll 1$; c'est le cas des pressions très fortes. Comme ω_1 varie entre 0 et $\sqrt{10/3}.\omega_1^*$ les termes contenant $\omega_1\tau$ dans le dénominateur de (67) sont négligeables devant 1 et il reste simplement

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left\langle \frac{\omega_1^2 \tau^2 \sin^2\theta}{1+\omega_0^2 \tau^2} \right\rangle_{\omega_1, \theta} ;$$

les moyennes s'effectuent alors de façon immédiate et on obtient finalement

$$\frac{1}{T_S} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{T_f} \cdot \frac{\omega_1^{*2} \tau^2}{1+\omega_0^2 \tau^2} . \qquad (70)$$

La vitesse de relaxation T_S^{-1} est alors fonction <u>lorentzienne</u> du champ magnétique extérieur ω_0; la courbe est représentée sur la figure 8. Nous appellerons $\mathcal{A}$ son amplitude, $\Delta\omega_0$ sa largeur à mi-hauteur (ΔH_0 en unités de champ magnétique; d'après (43) et (54), $\hbar\Delta\omega_0 = \gamma_S \Delta H_0/(2I+1)$). Le résultat (70) appelle plusieurs remarques :

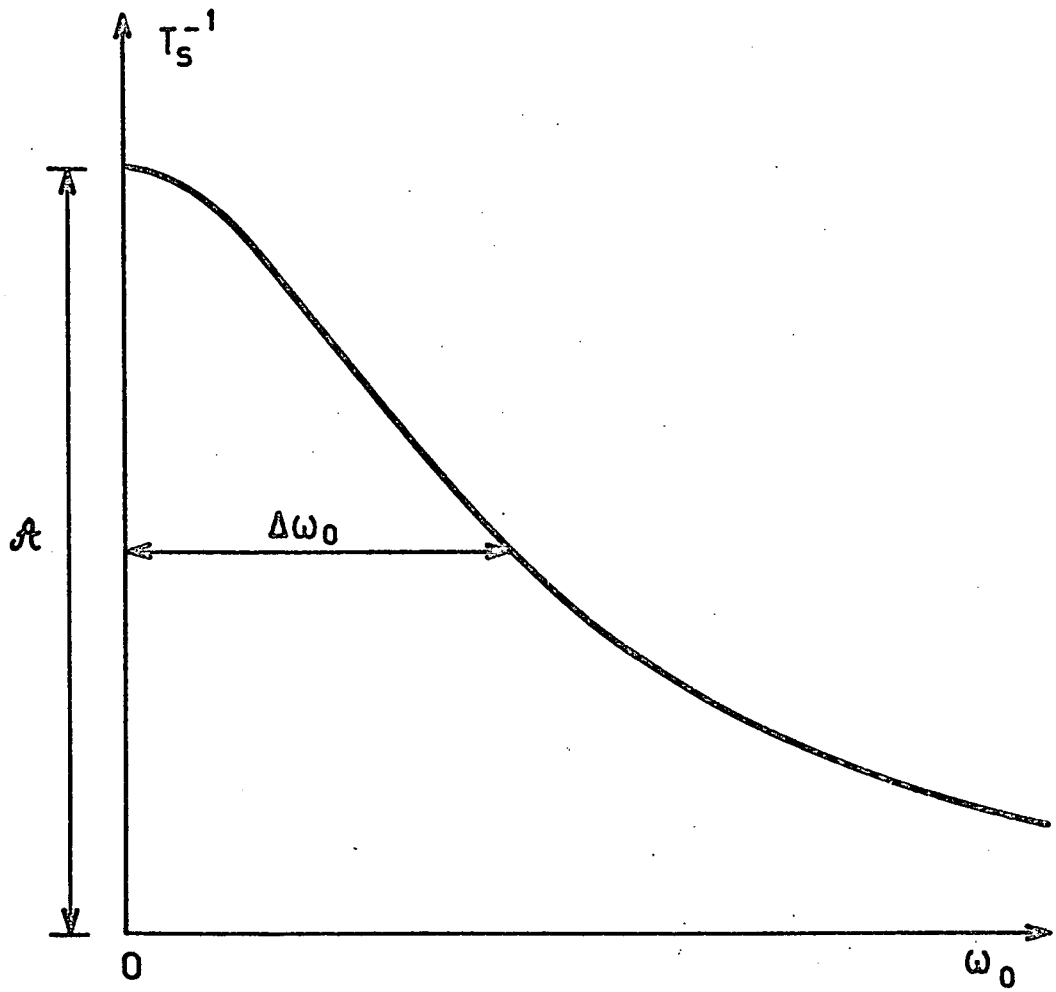


Fig.8

a) du fait que $\tau \propto P^{-1}$ et $T_f \propto P^{-2}$, l'amplitude $\mathcal{A}$ est indépendante de la pression; nous appellerons sa valeur $\mathcal{A}^*$ et nous posons donc :

$$\mathcal{A}^* = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{T_f} \cdot \omega_1^{*2} \tau^2 \quad ; \tag{71}$$

ceci nous permet, compte tenu de (68), d'exprimer la vitesse de formation T_f^{-1} sous la forme

$$\frac{1}{T_f} = \frac{3}{2} \mathcal{A}^* \left(\frac{P}{P^*} \right)^2 \quad . \tag{72}$$

b) la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_0$ est, d'après (70), donnée par

$$\Delta\omega_0 = 1/\tau \quad . \tag{73}$$

Ce résultat présente un grand intérêt : il montre en effet que pour $P \gg P^*$, la largeur est proportionnelle à la pression P et que la mesure de la pente de sa variation permet de déterminer la durée de vie τ des molécules.

c) le résultat (70) montre encore que pour $P \gg P^*$ la vitesse de relaxation longitudinale T_S^{-1} ne dépend pas de la forme de la distribution du champ moléculaire ω_1 mais seulement de sa valeur quadratique moyenne ω_1^*. Par suite, le résultat (70) est valable même si cette distribution n'est pas vraiment de la forme parabolique admise; en revanche, si l'on désire tester expérimentalement la forme de la distribution, les mesures faites à $P \gg P^*$ n'apporteront aucune information.

d) le résultat (70) est un cas particulier du résultat général suivant (cf. introduction du présent mémoire) : lorsque les collisions sont faibles, les probabilités de transition (et par suite la vitesse de relaxation) sont proportionnelles à la densité spectrale de l'interaction aléatoire désorientatrice à la fréquence de la transition. Dans notre modèle, la fonction de corrélation est en $e^{-|t|/\tau}$, dont la transformée de Fourier $1/(1+\omega_0^2\tau^2)$ donne bien la variation lorentzienne prévue par (70).

e) la vitesse de relaxation en champ nul (amplitude $\mathcal{A}^*$ de la courbe de Lorentz (70)) peut s'expliquer physiquement de façon très simple : en champ nul on peut considérer le mouvement de $\vec{F}$ comme une marche au hasard de pas $\psi = \omega_1^* \tau \ll 1$ sur la sphère unité; après n pas, l'extrémité de $\vec{F}$ sera à une

distance $\phi = \psi \sqrt{n}$ de son point de départ; $\vec{F}$ pourra être considéré comme désorienté lorsque ϕ sera de l'ordre de 1 radian, c'est-à-dire pour

$$n \approx 1/\psi^2 \approx 1/\omega_1^{\star 2}\ \tau^2 \ ;$$

comme $\vec{F}$ effectue en moyenne 1 pas (une collision liante) toutes les T_f secondes, sa désorientation nécessite un temps

$$T_S \approx n\ T_f \approx T_f/\omega_1^{\star 2}\ \tau^2 \ ,$$

d'où une vitesse de relaxation

$$1/T_S \approx (1/T_f).\ \omega_1^{\star 2}\ \tau^2 \ ;$$

en fait le champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ "a une chance sur trois d'être dirigé selon Oz", auquel cas il est sans effet sur $< F_z >$; par suite la vitesse de relaxation n'est que les deux tiers de la valeur écrite ci-dessus ☆) et l'on a

$$\frac{1}{T_S} \approx \frac{2}{3}.\ \frac{1}{T_f}\ .\omega_1^{\star 2}\ \tau^2$$

qui n'est autre que la relation (71).

2) Cas $P << P^\star$; $\omega_1^\star\ \tau >> 1$:

Nous venons de voir qu'aux pressions fortes la relaxation résulte de l'accumulation des très petits effets causés par les collisions liantes successives.

Au contraire, <u>à pression faible ($P << P^\star$) et en champ nul ($\omega_0 = 0$)</u> la durée de vie moléculaire est longue, par suite le spin $\vec{F}$ précesse de plusieurs tours autour du champ moléculaire $\vec{\omega}_1$, de sorte que lors de la destruction de la molécule, son orientation est absolument quelconque : en d'autres termes, $\vec{F}$ est complètement désorienté dès la première collision liante. En fait, ceci n'est pas

---

☆) *Plus correctement, les diverses directions du champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ désorientent le spin $\vec{F}$ avec une inégale efficacité : c'est ce qu'exprime le facteur $\sin^2\theta$ dans (67). Pour $\omega_0 = 0$, la moyenne sur θ donne $< \sin^2\theta > = 2/3$.*

vrai si $\vec{\omega}_1$ est parallèle à Oz, car il faut que $\vec{\omega}_1$ ait une composante transversale pour désorienter $\vec{F}$. Aussi la probabilité de désorientation lors d'une collision liante n'est-elle pas égale à 1 mais à 2/3 ☆) et la vitesse de relaxation en champ nul est donnée par :

$$\mathcal{R} = \frac{1}{T_S}(\omega_0=0) = \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{T_f} \quad ; \qquad (74)$$

cette relation (qui est bien celle que l'on déduit de (67) lorsque $\omega_0 = 0$ et $\omega_1\tau \gg 1$) montre qu'à basse pression la vitesse de relaxation en champ nul est proportionnelle à P^2.

Si maintenant on applique un champ $\vec{\omega}_0$ non nul, dans la molécule le spin $\vec{F}$ précesse non plus autour de $\vec{\omega}_1$ mais autour du champ total $\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1 = \vec{\omega}$ et lorsque $\vec{\omega}_0$ devient très grand devant le champ moléculaire, c'est-à-dire lorsque le champ total $\vec{\omega} \# \vec{\omega}_0$ devient quasiment parallèle à Oz, le spin $\vec{F}$ reste "bloqué" dans la direction de Oz et n'est plus désorienté. Ce découplage progressif de $\vec{F}$ et $\vec{\omega}_1$ (c'est-à-dire, en termes quantiques, de $\vec{F}$ et $\vec{N}$) par $\vec{\omega}_0$ se produit évidemment dans des champs ω_0 de l'ordre de $\omega_1^\star$. De ces remarques on déduit qu'à pression faible ($P \ll P^\star$) la variation de T_S^{-1} avec ω_0 a encore l'allure générale de la figure 8 ☆☆), avec une <u>largeur indépendante de la pression</u>

$$\Delta\omega_0 = k\omega_1^\star \ , \ k \approx 1 \ , \qquad (75)$$

et une <u>amplitude proportionnelle au carré de la pression</u>, donnée par (74).

Bien entendu, ces résultats peuvent être obtenus par l'étude de l'expression (67), dont le traitement numérique fournit de plus pour le coefficient k de la relation (75) la valeur

$$k = 1{,}175 \ ☆☆☆) \ . \qquad (76)$$

☆) *cf. note précédente.*

☆☆) *La forme de courbe limite à pression très faible (expression (67) après passage à la limite $P \to 0$) est donnée dans l'appendice C.*

☆☆☆) *Cette valeur numérique est liée à la forme parabolique de la distribution du champ moléculaire ω_1; avec une autre distribution on obtiendrait une autre valeur pour k.*

Les résultats (74) et (75)-(76) montrent que de l'étude de la relaxation à basse pression ($P \ll P^*$) on déduit la vitesse de formation T_f^{-1} des molécules, ainsi que le champ moléculaire moyen ω_1^*. Celui-ci étant défini, d'après (47) et (56), par

$$\hbar\omega_1^* = |g_F|\ \gamma N^* ,$$

où le moment quadratique moyen N^* est connu à partir du potentiel interatomique U(r), on voit que la valeur de la largeur à pression faible fournit finalement la constante de couplage spin-orbite γ.

3) Cas d'une pression quelconque :

La méthode la plus exacte —et c'est de plus la seule dans le cas des pressions "intermédiaires" $P \approx P^*$— consiste à évaluer numériquement l'expression (67) (cf. appendice C).

La figure 9 représente la variation ainsi obtenue pour l'amplitude $\mathcal{A}$. Conformément à ce qui a été vu plus haut, pour $P \ll P^*$ elle varie paraboliquement en P^2 (cf. (74)), pour $P \to \infty$ elle tend vers une constante $\mathcal{A}^*$ (cf. (71)) et la courbe admet donc une asymptote horizontale.

La figure 10 représente la variation calculée pour la largeur $\Delta\omega_0$: pour $P \ll P^*$ elle est indépendante de la pression (cf. (75) et (76)) —plus précisément elle n'en dépend qu'au second ordre, la courbe démarre donc avec une tangente horizontale— et à forte pression ($P \gg P^*$) elle devient proportionnelle à la pression, donc la courbe admet pour asymptote une droite passant par l'origine.

IV - *LES TROIS PARAMETRES FONDAMENTAUX* :

Le modèle théorique qui vient d'être présenté dépend en tout de 3 paramètres indépendants. Mais de même qu'il existe une infinité de manières de choisir une base dans un espace vectoriel à trois dimensions, de façon analogue il existe une infinité de choix possibles des trois paramètres fondamentaux du modèle. Nous retiendrons les deux choix qui nous semblent les plus intéressants :

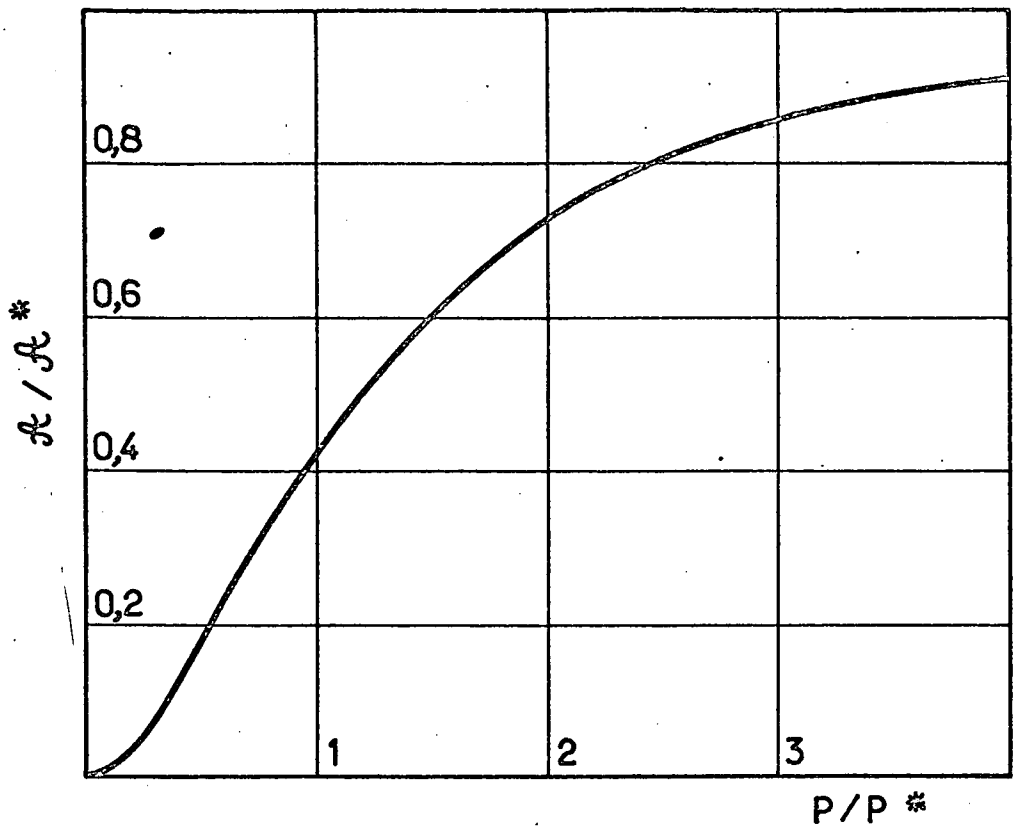


Fig.-9

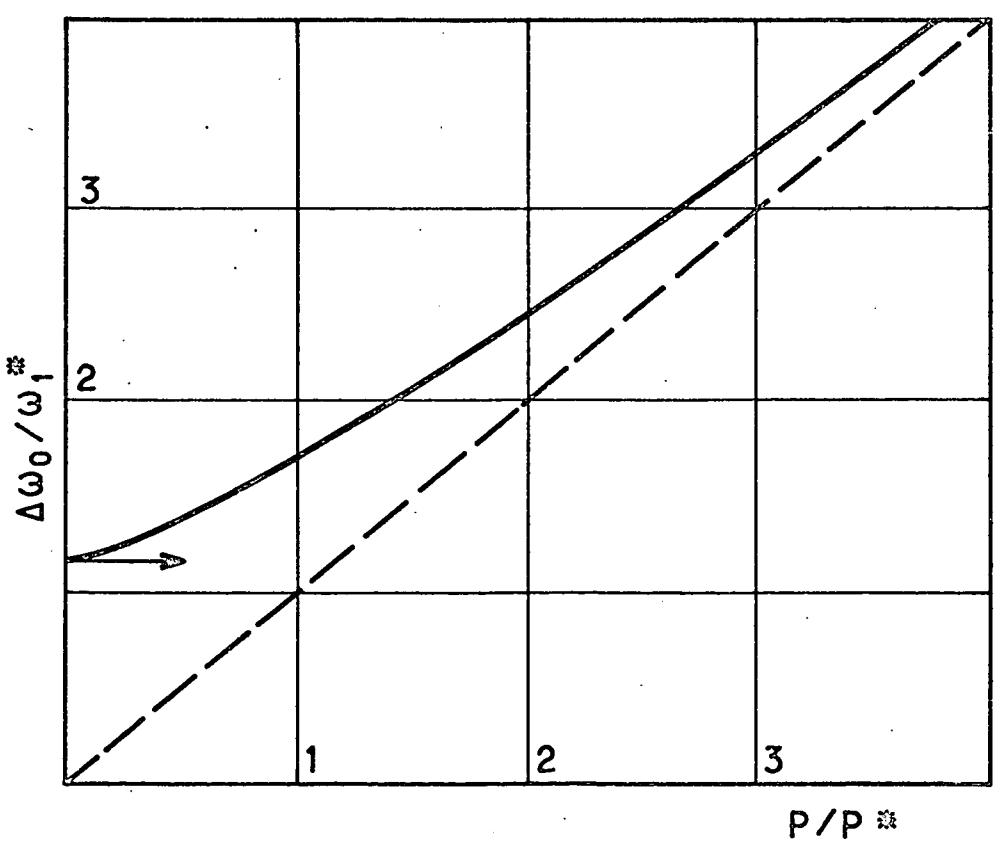


Fig.-10

1) le modèle est entièrement défini par la donnée de γ (constante de couplage spin-orbite), τP (durée de vie moléculaire à la pression prise pour unité) et $T_f P^2$ (temps de formation à la pression prise pour unité).

2) de façon physiquement moins parlante mais beaucoup plus commode lors de l'exploitation des résultats expérimentaux, on peut prendre pour paramètres fondamentaux les trois grandeurs P^*, $\mathcal{A}^*$ et ω_1^*, lesquelles déterminent les échelles absolues des figures 9 et 10. Elles sont liées aux précédentes par les relations :

$$\omega_1^* = \frac{1}{2I+1} \cdot \frac{\gamma}{\hbar} \cdot N^* \quad , \tag{77-a}$$

$$P^* = \frac{1}{2I+1} \cdot \frac{\gamma}{\hbar} \cdot N^* \cdot \tau P \quad , \tag{77-b}$$

$$\mathcal{A}^* = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(2I+1)^2} \cdot \left(\frac{\gamma}{\hbar}\right)^2 \cdot N^{*2} \cdot \frac{(\tau P)^2}{T_f P^2} \quad . \tag{77-c}$$

(Ces relations s'obtiennent aisément à partir de (43), (47), (56), (69) et (72)). Rappelons que N^* se calcule à partir du potentiel interatomique U(r) (cf. chapitre I).

V - *EFFET DU SPIN NUCLEAIRE* :

Les relations (77) mettent clairement en évidence l'effet du spin nucléaire : pour les deux isotopes ^{85}Rb (I = 5/2) et ^{87}Rb (I = 3/2) l'amplitude $\mathcal{A}$ et la largeur $\Delta\omega_0$ ont, en fonction de la pression, la même variation, à ceci près que les échelles des abscisses et des ordonnées sont dans des rapports simples :

$$\frac{2I_{85}+1}{2I_{87}+1} = 1{,}5 \quad ; \quad \left(\frac{2I_{85}+1}{2I_{87}+1}\right)^2 = 2{,}25 \ .$$

Remarque :

Si l'on considère les largeurs $\Delta\omega_0$ en unités de pulsation, l'échelle est ω_1^* et, d'après (77-a), il y a un rapport 1,5 entre les deux isotopes. Si au contraire on écrit les largeurs ΔH_0 en unités de champ magnétique, l'échelle est $H_1^* = \gamma N^*/\gamma_S$, elle est la même pour les deux isotopes.

VI - *ROLE DES COLLISIONS BINAIRES RESONNANTES DANS LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES*

Dans ce paragraphe, nous allons revenir sur la question de l'importance (du point de vue de la relaxation) des processus à 2 corps dans la formation et la destruction des états quasi-liés, question déjà abordée au ch. I § VI (un traitement plus détaillé est donné dans la réf. [[59]]).

La vitesse de relaxation $\mathcal{A}$ en champ nul est donnée, d'après (67), par

$$\frac{1}{T_S}(\omega_0=0) = \mathcal{A}(P) = \frac{2}{3}\cdot\frac{\tau^2}{T_f}\cdot\left\langle \frac{\omega_1{}^2}{1+\omega_1{}^2\tau^2}\right\rangle . \qquad (78)$$

De façon plus correcte, nous allons tenir compte, dans ce paragraphe, du fait qu'en toute rigueur non seulement ω_1, mais aussi τ, dépendent de l'état moléculaire; nous tiendrons compte également du fait que les états quasi-liés peuvent être formés ou détruits par processus à 2 corps.

D'après la relation (64) —rappelons que celle-ci est valable quelle que soit la distribution des durées de vie des divers états moléculaires— la vitesse de relaxation en champ nul $\mathcal{A}$ (P) est égale à :

$$\mathcal{A}(P) = \frac{2}{3}\cdot n_G\,\mathcal{V}\sum_{v,N}\mathcal{P}(v,N)\,\frac{\left[\omega_1(v,N)\right]^2\ \tau^t(v,N)}{1+\left[\omega_1(v,N).\tau^t(v,N)\right]^2} \qquad (79)$$

La durée de vie $\tau^t(v,N)$ de l'état (v,N) est donnée par

$$\left[\tau^t(v,N)\right]^{-1} = n_G\,\sigma(v,N)\,V + D(v,N).\ \left[T_{cl}(v,N)\right]^{-1} . \qquad (80)$$

Dans cette expression $\sigma(v,N)$ est la section efficace de destruction de l'état (v,N); on a tenté [[59]] d'évaluer sa (lente) variation en fonction de v et N. V est la vitesse relative moyenne de la molécule et de l'atome incident. D(v,N) est le coefficient de transmission de la barrière centrifuge (pour un état lié d'énergie négative, D(v,N) = 0 et (80) se réduit au premier terme). $T_{cl}(v,N)$ est la période classique du mouvement dans l'état (v,N).

On peut chiffrer la contribution des processus binaires à l'aide de la quantité

$$\Delta \mathcal{A}\ (P) = \mathcal{A}_D(P) - \mathcal{A}_0(P)\ ; \qquad (81)$$

$\mathcal{A}_D$ est la valeur obtenue en substituant (80) dans (79), c'est-à-dire la "valeur exacte" de $\mathcal{A}$ (P); $\mathcal{A}_0$ est la valeur obtenue en faisant au préalable D(v,N)=0 dans (80), c'est-à-dire la "valeur approchée" de $\mathcal{A}$ obtenue en négligeant les processus binaires.

En fait, l'imprécision avec laquelle est connu le potentiel interatomique ne permet pas de calculer exactement (81), mais seulement d'obtenir un encadrement de $\Delta \mathcal{A}$ (P) [[59]]. Dans le cas de la molécule ^{87}RbKr et dans l'hypothèse où le coefficient de couplage spin-orbite γ est constant et égal à la valeur moyenne mesurée expérimentalement (cf. ch. IV), nous avons obtenu numériquement :

à P = 0,2 torr, $|\Delta \mathcal{A}|/\mathcal{A} < 12\%$;
à P = 10 torrs, $|\Delta \mathcal{A}|/\mathcal{A} < 16\%$.

On trouve de plus que le signe de $\Delta \mathcal{A}$ est positif à 0,2 torr et négatif à 10 torrs. Ceci peut se comprendre aisément si l'on remarque que, τ/T_f restant constant lorsque la pression est fixée (éq. (54)), une diminution de la durée de vie s'accompagne nécessairement d'une augmentation de la vitesse de formation. A basse pression ($P \ll P^*$) *), quand $\mathcal{A}$ devient proportionnelle à T_f^{-1} et indépendante de τ (éq. (74)), la participation des collisions résonnantes entraîne une augmentation de T_f^{-1}, donc aussi de $\mathcal{A}$ et, par suite, $\Delta \mathcal{A}$ est positif; à haute pression ($P \gg P^*$), la vitesse de relaxation $\mathcal{A}^*$ est proportionnelle à $(\tau/T_f).\tau$ (éq. (71)), le raccourcissement de la durée de vie τ entraîne une diminution de $\mathcal{A}^*$, donc $\Delta \mathcal{A}$ est négatif.

Les valeurs numériques obtenues pour $\Delta \mathcal{A}/\mathcal{A}$ montrent que dans une très large zone de pression l'erreur commise en négligeant ces processus binaires

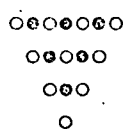
---

*) *Nous verrons au ch. IV que pour ^{87}RbKr, $P^* = 2,4$ torrs. A P = 0,2 torr on est donc dans la région $P \ll P^*$; à P = 10 torrs dans la région $P \gg P^*$.*

reste faible. Il faut cependant souligner que <u>lorsque la pression</u> tend vers zéro les processus binaires deviennent prépondérants. En effet, d'après (74), la vitesse de relaxation $\mathcal{R}$ à basse pression et en champ nul est :

$$\mathcal{R} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{T_f} .$$

Or la vitesse de formation T_f^{-1} est la somme d'un terme en P^2 qui correspond aux processus à 3 corps et d'un terme en P qui correspond aux processus à 2 corps : lorsque P tend vers zéro, c'est ce dernier qui est prépondérant. On doit donc s'attendre à ce que la vitesse de relaxation en champ nul $\mathcal{R}$ soit, à très basse pression, proportionnelle à P et non plus à P^2.



◦ CHAPITRE III ◦

ETUDE DE LA RELAXATION SOUS L'EFFET CONJUGUE DE TOUS LES PROCESSUS SIMULTANEMENT PRESENTS

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la relaxation de la vapeur de rubidium sous l'effet du couplage spin-orbite dans les molécules Rb-gaz-rare successivement formées et détruites, en supposant que c'était là le seul mécanisme de relaxation. En réalité, trois autres mécanismes coexistent avec le précédent; ce sont :

α) les collisions soudaines, au cours desquelles le spin de l'alcalin est soumis à l'interaction spin-orbite.

β) les collisions sur la paroi après diffusion à travers le gaz.

γ) les collisions d'échange de spin entre atomes de rubidium.

En ce qui concerne ce dernier processus, l'expérience [6][7] aussi bien que la théorie [10][68] indiquent que lorsque la matrice densité de la vapeur de rubidium est diagonale en F et m_F (ce qui est le cas dans nos expériences), alors l'effet des collisions d'échange sur la relaxation de $< S_z >$ est totalement négligeable ☆). Par contre, la relaxation de $<\vec{S}.\vec{I}>$ en l'absence de $< S_z >$ est affectée par les collisions d'échange [6][10], qui introduisent dans la vitesse de relaxation un terme proportionnel à la tension de vapeur de Rb; mais dans ce cas il suffit d'extrapoler à tension de Rb nulle les vitesses de relaxation mesurées pour faire disparaître l'effet des collisions d'échange; c'est ce que nous ferons. Dès lors nous pouvons oublier complètement l'existence des collisions d'échange dans le calcul de la relaxation de $< S_z >$ ainsi que de $< \vec{S}.\vec{I} >$ en l'absence de $< S_z >$.

Nous allons donc étudier dans ce chapitre la relaxation, soit de $< S_z >$, soit de $< \vec{S}.\vec{I} >$ en l'absence de $< S_z >$, sous l'effet des trois processus suivants :

☆) *Ceci n'est vrai que parce qu'on opère sur un isotope pur et qu'il s'agit, par suite, de collisions d'échange entre atomes identiques.*

couplage spin-orbite lors des collisions liantes, couplage spin-orbite lors des collisions soudaines, collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz. L'effet du premier processus supposé seul a été étudié dans le chapitre précédent; nous allons maintenant étudier séparément l'effet de chacun des deux autres, puis l'effet simultané des trois.

Cette discrimination entre le premier processus et les deux autres peut paraître arbitraire. En fait elle se justifie simplement : comme nous l'avons dit au début du chapitre précédent, suivant la pression du gaz la "force" des collisions liantes peut prendre toutes les valeurs, ces collisions peuvent être faibles, fortes ou "intermédiaires". Aussi faut-il les traiter dans le cas le plus général. Au contraire, les collisions soudaines ainsi que les collisions sur une paroi enduite de paraffine deutérée sont toujours faibles : on peut donc leur appliquer les résultats établis antérieurement par M.A. BOUCHIAT [7 à 9]. Quant aux collisions sur une paroi de verre nu, ce sont des collisions fortes : en effet, l'atome de Rb qui atteint la paroi se condense sur celle-ci ou même réagit chimiquement avec elle; il est remplacé dans la phase vapeur par un autre atome qui quitte la paroi avec une orientation indépendante de celle du précédent. Ceci équivaut à dire qu'une seule collision sur la paroi suffit à désorienter totalement l'atome. Ce cas est donc très simple : le temps de relaxation de n'importe quelle observable sous l'effet de ce seul processus est simplement égal au temps moyen que met l'atome à diffuser jusqu'à la paroi.

I - *RAPPELS SUR LA RELAXATION PAR UNE INTERACTION ALEATOIRE MAGNETIQUE FAIBLE* :

Ce paragraphe est consacré à quelques rappels théoriques concernant la relaxation d'une vapeur alcaline sous l'effet d'une interaction aléatoire faible et de type magnétique, c'est-à-dire de la forme $\vec{S}.\vec{H}(t)$, où $\vec{H}(t)$ est un champ magnétique aléatoire. Nous nous limiterons ici au cas où le champ magnétique $\vec{H}_0$ est suffisamment faible pour ne pas découpler $\vec{S}$ et $\vec{I}$ ($\omega_0 \ll a$). Les résultats que nous allons rappeler sont établis dans les références [7 à 9], dans l'hypothèse où la fonction de corrélation du champ aléatoire $\vec{H}(t)$ est donnée par

$$g(\tau) = \langle \vec{H}(t).\vec{H}(t+\tau) \rangle = h^2 \, e^{-|\tau|/\tau_c} , \qquad (82)$$

dont la transformée de Fourier est, à un coefficient constant près,

$$j(\Omega) = 1 / (1 + \Omega^2 \tau_c^{\,2}) \ . \tag{83}$$

L'équation d'évolution de l'opérateur densité du système sous l'effet de l'interaction aléatoire faible $\mathcal{H}_1(t)$ s'écrit, en représentation interaction (cf. [69] :

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \left[\overline{\tilde{\mathcal{H}}_1(t),\ [\tilde{\mathcal{H}}_1(t-\tau),\ \tilde{\rho}(t)]} \right] \ . \tag{84}$$

Pour simplifier la suite de l'exposé nous adoptons la représentation suivante : l'opérateur densité, opérateur linéaire opérant sur l'espace $\mathcal{E}$ des états du système, sera désormais considéré comme un ket $|\tilde{\rho}\rangle$ de l'espace $\mathcal{L} = \mathcal{E}^\dagger \otimes \mathcal{E}$ des opérateurs linéaires opérant sur l'espace $\mathcal{E}$. L'espace $\mathcal{L}$ est appelé "<u>espace de Liouville</u>" du système. Dans cette représentation, l'équation (84) est de la forme :

$$\frac{d\,|\tilde{\rho}\rangle}{dt} = \tilde{R}(t).\ |\tilde{\rho}\rangle \ , \tag{85}$$

où $\tilde{R}(t)$ est un opérateur linéaire opérant sur $\mathcal{L}$, que l'on peut appeler "<u>opérateur relaxation</u>".

On montre que dans l' "approximation séculaire" [70] le système (85) ne couple entre elles que les composantes de $\tilde{\rho}$ de même fréquence propre; en particulier, <u>les grandeurs longitudinales ne sont couplées qu'aux grandeurs longitudinales</u> et sont régies par une équation différentielle de la forme :

$$\frac{d\,|\tilde{\ell}\rangle}{dt} = \tilde{r}\ |\tilde{\ell}\rangle \ , \tag{86}$$

où $|\tilde{\ell}\rangle = P_\ell |\tilde{\rho}\rangle$ est la projection de $|\tilde{\rho}\rangle$ sur le sous-espace des grandeurs longitudinales (en d'autres termes, $\tilde{\ell}$ est la partie diagonale de $\tilde{\rho}$) et $\tilde{r} = P_\ell^{\ \dagger}\ \tilde{R}(t)\ P_\ell$, restriction de l'opérateur relaxation à l'intérieur de ce même sous-espace, est <u>indépendant du temps</u>.

Dans le cas de l'état fondamental d'un atome alcalin (S = 1/2, I), $|\tilde{\mathcal{E}}\rangle$ est un vecteur à 4I+2 dimensions (il y a 4I+2 états F, m_F). Appelons $|\tilde{Q}_i\rangle$ (i = 0, 1, ..., 4I+1) les 4I+2 kets propres de $\tilde{r}$ et $1/\tau_i$ les valeurs propres associées. La solution générale du système différentiel linéaire à coefficients constants (86) s'écrit simplement :

$$|\tilde{\mathcal{E}}(t)\rangle = \sum_{i=0}^{4I+1} a_i \, e^{-t/\tau_i} \, |Q_i\rangle . \qquad (87)$$

Revenant à l'espace $\mathcal{E}$ des états du système, nous voyons qu'il existe 4I+2 observables Q_i telles que

a) chacune d'elles relaxe avec une unique constante de temps τ_i. Remarquons cependant que l'une de ces observables est nécessairement la population totale : en effet celle-ci est constante, c'est-à-dire "relaxe" avec une unique vitesse de relaxation égale à 0. Dans la suite, nous désignerons la population totale par Q_0.

b) toute observable longitudinale Q peut se décomposer d'une façon et d'une seule sous la forme

$$Q = \sum_{i=0}^{4I+1} a_i \, Q_i . \qquad (88)$$

Cette propriété découle du fait que les vecteurs propres $|\tilde{Q}_i\rangle$ de $\tilde{r}$ forment une base du sous-espace des grandeurs longitudinales ☆).

Dans la suite, nous appellerons les observables Q_i "observables propres de la relaxation longitudinale", ou plus simplement "observables propres".

On montre [7][8] qu'en ce qui concerne la relaxation d'une vapeur alcaline sous l'effet d'une interaction aléatoire faible de type magnétique, les observables $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ et $\langle I_z \rangle$ sont propres, ainsi que l'observable

---

☆) *Il est clair que le choix des observables Q_i n'est unique que dans le cas où toutes les valeurs propres de $\tilde{r}$ sont distinctes, c'est-à-dire où tous les temps de relaxation τ_i sont différents. Cependant, une fois ce choix effectué, la décomposition (88) est toujours unique.*

$$< Q_e > = < S_z > - \frac{2}{(2I+1)^2 - 2} < I_z > . \qquad (89)$$

Nous appellerons $\mathcal{T}_H$, $\mathcal{T}_n$ et $\mathcal{T}_e$ les temps de relaxation correspondants. Physiquement, $< \vec{S}.\vec{I} >$ représente l'écart, par rapport à l'équilibre de Boltzmann, de la différence des populations hyperfines; $< I_z >$ est l'orientation nucléaire longitudinale; $< Q_e >$ n'a pas de sens physique simple, la définition (89) montre seulement que l'orientation électronique longitudinale $< S_z >$ relaxe avec <u>deux</u> constantes de temps $\mathcal{T}_n$ et $\mathcal{T}_e$ (et n'est donc pas une observable propre).

La théorie donne pour les trois constantes de temps $\mathcal{T}_H$, $\mathcal{T}_n$ et $\mathcal{T}_e$ les valeurs suivantes :

$$\frac{1}{\mathcal{T}_H} = \mathcal{C} . j(\omega_H) , \qquad (90\text{-a})$$

$$\frac{1}{\mathcal{T}_n} = \frac{\mathcal{C}}{(2I+1)^2} . \left[j(\omega_0) + j(\omega_H) \right], \qquad (90\text{-b})$$

$$\frac{1}{\mathcal{T}_e} = \mathcal{C} . \left[\frac{j(\omega_0)-j(\omega_H)}{(2I+1)^2} + j(\omega_H) \right] . \qquad (90\text{-c})$$

Dans ces expressions, ω_0 et ω_H désignent respectivement la fréquence Zeeman et la fréquence hyperfine de l'atome alcalin dans l'état fondamental. (Rappelons que $\omega_0 = g_F \gamma_S H_0 / \hbar$ est fonction du champ magnétique H_0 et que l'on suppose $\omega_0 << \omega_H$). La fonction j, transformée de Fourier de la fonction de corrélation $g(\tau)$, est définie par la relation (83). Conformément à un résultat général cité plus haut, la vitesse de relaxation hyperfine $1/\mathcal{T}_H$, qui correspond à des transitions mettant en jeu l'énergie $\hbar(\omega_H \pm \omega_0) \# \hbar\omega_H$, est proportionnelle à la densité spectrale $j(\omega_H)$; les vitesses de relaxation de $< S_z >$, qui mettent en jeu des transitions d'énergie $\hbar\omega_0$ (si l'on reste dans le même état hyperfin) ou $\hbar(\omega_H \pm \omega_0) \# \hbar\omega_H$ (si l'on change d'état hyperfin), contiennent un terme en $j(\omega_0)$ et un terme en $j(\omega_H)$. Enfin la constante $\mathcal{C}$ est proportionnelle au carré moyen de $\vec{H}(t)$, au temps de corrélation τ_c et à la proportion d'atomes soumise à chaque instant à l'interaction désorientatrice. $\mathcal{C} j(\omega_0)$ représente physiquement l'unique vitesse de relaxation longitudinale d'un spin électronique S = 1/2 qui n'est pas couplé à un spin nucléaire : en effet, si l'on fait I = 0, la relation (89) donne $< S_z > = < Q_e >$, dont la vitesse de relaxation $1/\mathcal{T}_e$ est égale à $\mathcal{C} j(\omega_0)$ d'après (90-c).

Signalons enfin que ces résultats restent valables si l'on considère non plus une interaction magnétique "classique" $\vec{S}.\vec{H}(t)$ (où $\vec{H}(t)$ est un vecteur aléatoire classique) mais une interaction magnétique "quantique" $\vec{S}.\vec{K}$ (où $\vec{K}$ est un opérateur vectoriel aléatoire quantique).

II - *RELAXATION PAR COUPLAGE SPIN-ORBITE AU COURS DES COLLISIONS SOUDAINES* :

Durant une collision soudaine entre un atome alcalin et un atome de gaz rare, il y a couplage spin-orbite (comme dans une molécule), avec un hamiltonien effectif

$$\gamma \left[r(t) \right] \vec{S}.\vec{K} .$$

(Au cours d'une collision soudaine, $\vec{K}$ est encore une constante du mouvement. Par contre γ ne peut plus être supposé constant, la distance internucléaire variant entre quelques angstroems et $+\infty$). Cette interaction est de type magnétique. Etant donné sa très courte durée ($\tau_c = \tau_{coll} \approx 10^{-12}$ s) il est naturel de la supposer faible. Nous verrons dans le chapitre suivant que l'expérience confirme pleinement cette hypothèse.

La théorie rappelée dans le paragraphe précédent s'applique donc : les trois observables $< \vec{S}.\vec{I} >$, $< I_z >$ et $< Q_e >$ relaxent sous l'effet de ce processus chacune avec un seul temps de relaxation. Nous appellerons T'_H, T'_n et T'_e ces temps de relaxation. Ceux-ci sont en principe donnés par les formules (90). Avant d'appliquer ces résultats au cas présent, il faut remarquer que la très courte valeur de τ_c (10^{-12} s) entraîne $\omega_H \tau_c << 1$ (puisque $\omega_H / 2\pi \approx$ quelques GHz) et a fortiori $\omega_0 \tau_c << 1$ puisque nous nous limitons au cas où $\omega_0 << \omega_H$. Par suite,

$$j(\omega_0) = j(\omega_H) = 1,$$

et les relations (90) se réduisent à

$$\frac{1}{T'_H} = \frac{1}{T'_e} = \frac{(2I+1)^2}{2} \cdot \frac{1}{T'_n} = C. \qquad (91)$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la constante C représente l'unique vitesse de relaxation de $< S_z >$ dans le cas I = 0 (spin électronique pur). Nous pouvons la mettre sous la forme

$$C = n_{G_0} \, \overline{v}_r \, \sigma \frac{P}{P_0} \quad , \tag{92}$$

où n_{G_0} est le nombre d'atomes de gaz rare par unité de volume à la pression de référence P_0 et $\overline{v}_r$ est la vitesse relative moyenne entre un atome alcalin (Rb) et un atome de gaz rare, donnée par

$$\overline{v}_r = \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_{Rb}} + \frac{1}{m_G} \right) \right]^{1/2} \quad ; \tag{93}$$

par définition, σ sera la section efficace de désorientation de l'alcalin par collisions avec le gaz rare. Remarquons qu'avec cette définition la section efficace σ est indépendante de l'observable étudiée, ainsi que de l'isotope utilisé.

Bien entendu, si la variation $\gamma(r)$ du coefficient de couplage spin-orbite en fonction de la distance internucléaire r est connue, on peut faire le calcul direct de la vitesse de relaxation sous l'effet des collisions soudaines. Comme dans les molécules, la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire fait que la composante du moment électronique orbital $\vec{L}$ sur l'axe internucléaire Oz prend la valeur définie $\Lambda = 0$, on peut donc ici encore confondre $\vec{K}$ et $\vec{N}$ (cf. ch. II § I.3). Le hamiltonien spin-orbite peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \gamma(r) \, \vec{S}.\vec{N} \\ &= \frac{\gamma\left[r(t)\right]}{\hbar} \vec{S}. \left[\mu \, \vec{v}_r \times \vec{b} \right] , \end{aligned}$$

où μ est la masse réduite de la paire, $\vec{v}_r$ sa vitesse relative initiale, $\vec{b}$ le paramètre d'impact. Dans le cas d'un spin nucléaire nul on trouve [[71]] que la vitesse de relaxation est donnée par

$$\frac{1}{T'} = \frac{\mu^2}{3\hbar^4} \int v_r^3 \, b^2 \, n(\vec{v}_r) \, d^2b \, d^3v_r \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_0 t} \cdot \gamma\left[r(t) \right] dt \right|^2 , \tag{94}$$

où $\vec{r}(t)$ est le mouvement relatif classique, ω_0 est la fréquence Zeeman et $n(\vec{v}_r) \, d^3v_r$ est le nombre, par unité de volume, d'atomes de gaz dont la vitesse relative par rapport à l'atome de Rb considéré est $\vec{v}_r$ à d^3v_r près ☆).

☆) *Par définition, le paramètre d'impact $\vec{b}$ est perpendiculaire à la vitesse initiale relative $\vec{v}_r$. C'est donc un vecteur à deux dimensions, d'où l'élément différentiel d^2b qui figure dans (94).*

L'étude de 1/T' en fonction du champ statique ω_0 devrait en principe fournir des informations sur la forme de la fonction $\gamma(r)$. Malheureusement la fonction $\gamma\,[r(t)\,]$ ne prend de valeurs non nulles que lorsque les atomes sont très proches l'un de l'autre, c'est-à-dire pendant une durée $\tau_{coll} \approx 10^{-12}$ s. Pour observer une variation de 1/T' avec ω_0 il faudrait donc que le champ atteigne des valeurs de l'ordre de $1/\tau_{coll} \approx 10^{12}$ rd/s $\approx 10^5$ gauss, ce qui dépasse largement le domaine actuellement accessible à nos expériences (maximum quelques centaines de gauss).

Il en résulte qu'en pratique on peut faire $e^{i\omega_0 t} = 1$ dans (94). Nous passons alors en unités réduites, en prenant pour unité de vitesse $\overline{v}_r$ (vitesse relative moyenne, donnée par (93)), pour unité de longueur r_0 (portée du potentiel interatomique ☆)), pour unité d'énergie $\gamma_0 = \gamma(r_0)$ ("force" du potentiel spin-orbite). L'expression (94) prend alors la forme

$$\frac{1}{T'} = \frac{\mu^2}{\hbar^4}\, n_G\, \gamma_0{}^2\, \overline{v}_r\, r_0{}^6 \cdot F \quad , \tag{95}$$

où F est un coefficient sans dimension obtenu en évaluant en unités réduites les intégrales qui figurent dans l'expression (94); sa valeur dépend uniquement de la forme des fonctions U(r) (potentiel interatomique, qui détermine le mouvement $\vec{r}(t)$) et $\gamma(r)$ ☆☆) ☆☆☆) .

L'expression (95) peut s'interpréter physiquement de manière très simple. Pour cela, remarquons que la durée des collisions est de l'ordre de

$$\tau_{coll} \approx r_0/\overline{v}_r \ ,$$

☆) *On montre dans la réf.* [71] *qu'il faut prendre pour r_0 la valeur de r pour laquelle U(r) = 0. Pour un Lennard-Jones (12-6), $r_0 = r_m/\sqrt[6]{2}$.*

☆☆) *Le coefficient F est calculé dans la réf.* [71] *en prenant pour U(r) un potentiel de sphère dure de rayon $r_0 = r_m/\sqrt[6]{2}$, dans les deux cas suivants : 1) $\gamma(r) \propto e^{-r^2/\rho^2}$; 2) $\gamma(r) \propto (\rho/r)^n$.*

☆☆☆) *Le résultat (95) est pratiquement identique à celui obtenu par TORREY* [66] *pour la relaxation de ^{129}Xe sous l'effet de l'interaction spin-nucléaire-orbite. Nous sommes redevables au Professeur Myer BLOOM de nous en avoir fait récemment la remarque.*

et que leur fréquence est

$$\tau_v^{-1} \approx \pi r_0^2 \, \overline{v}_r \, n_G \, .$$

Récrivant alors (95) sous la forme

$$\frac{1}{T'} = (\pi r_0^2 \overline{v}_r \, n_G) . \left(\frac{\gamma_0 \, r_0 \, \mu \, \overline{v}_r}{\hbar^2} \right)^2 . \left(\frac{r_0}{\overline{v}_r} \right)^2 . \frac{F}{\pi} \, ,$$

on obtient simplement (au coefficient numérique F/π près, qui n'intervient pas dans ces pures considérations de dimensions) la relation

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{\tau_v} . \left(\frac{|\mathcal{H}_1|}{\hbar} \right)^2 . \tau_{coll}^2 \, , \qquad (96)$$

résultat bien connu en théorie de la relaxation par une interaction faible. De plus, le résultat sous la forme (95) montre clairement que la vitesse de relaxation $1/T'$ est proportionnelle à la vitesse relative moyenne $\overline{v}_r$, c'est-à-dire que <u>la section efficace de désorientation par collisions soudaines est indépendante de la vitesse</u>.

<u>III - *RELAXATION SUR LA PAROI APRES DIFFUSION DANS LE GAZ* :</u>

1) Mise en équations du problème :

A cause du processus de diffusion dans le gaz, l'état de la vapeur alcaline à l'instant t est représentable non plus par un unique opérateur densité $\rho(t)$, mais par un <u>champ d'opérateurs densité</u> $\rho(\vec{r},t)$, soumis à une <u>équation de diffusion</u>. En représentation interaction ☆) et dans l'espace de Liouville, celle-ci s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\rho}(\vec{r},t)\rangle = D . \Delta |\tilde{\rho}(\vec{r},t)\rangle \, , \qquad (97)$$

☆) *Le passage en représentation interaction consiste à poser*

$$\tilde{\rho}(\vec{r},t) = e^{i/\hbar \; \mathcal{H}_0 t} \; \rho(\vec{r},t) \; e^{-i/\hbar \; \mathcal{H}_0 t} .$$

Ceci suppose implicitement que le hamiltonien atomique non perturbé $\mathcal{H}_0$ est le même en tout point $\vec{r}$, c'est-à-dire que le champ statique $\vec{H}_0$ est parfaitement homogène, ce qui n'est certainement pas le cas sur notre montage. Cependant, en ce qui concerne les <u>grandeurs longitudinales</u>, auxquelles nous nous limitons dans la suite, la représentation interaction se confond avec la représentation de Schrödinger et cette difficulté disparaît.

où Δ est l'opérateur laplacien et D le coefficient de diffusion de l'alcalin dans le gaz tampon. Bien entendu l'équation (97) doit être complétée par une condition aux limites et une condition initiale.

Soit j_- le nombre d'atomes de rubidium qui viennent heurter une surface unité sur la paroi pendant l'unité de temps; soit j_+ le nombre de ceux qui quittent, dans le même temps, la même surface après avoir interagi avec elle. Ces quantités j_- et j_+ sont appelées "densités de courant de matière entrante et sortante". La paroi étant supposée non absorbante, en régime stationnaire, on a évidemment

$$j_- = j_+ .$$

Mais chaque atome peut être considéré comme porteur d'un opérateur densité qui représente son état. L'arrivée ou le départ d'un atome modifie la valeur moyenne locale $|\tilde{\rho}(\vec{r},t)\supset$ de l'opérateur densité et on peut donc associer aux densités de courant de matière des <u>densités de courant d'opérateur densité</u> $|\tilde{J}_-\supset$ et $|\tilde{J}_+\supset$. Du fait de l'interaction de l'atome avec la paroi, qui modifie l'état de l'atome, ces deux courants sont non pas égaux, mais liés par une relation de la forme [13][14]

$$|\tilde{J}_+\supset = (1 - \alpha).\ |\tilde{J}_-\supset , \qquad (98)$$

où α est un opérateur qui caractérise l'<u>effet de la paroi sur les atomes</u>. Pour une paroi non absorbante, la population totale $|\tilde{Q}_0\supset$ est évidemment vecteur propre de α avec la valeur propre 0. Les autres valeurs propres de α sont très petites devant 1 si la paroi est recouverte d'un enduit de bonne qualité; elles sont au contraire voisines de 1 pour une paroi très désorientante, par exemple pour une paroi de verre nu.

En remplaçant $|\tilde{J}_+\supset$ et $|\tilde{J}_-\supset$ par leurs expressions explicites en fonction de $|\tilde{\rho}(\vec{r},t)\supset$ [13][14], on obtient finalement la <u>condition aux limites associée à l'équation de diffusion</u> :

$$\frac{\partial}{\partial\vec{n}}\ |\tilde{\rho}(\vec{r},t)\supset = -\frac{3}{2\lambda_t}.\ \alpha.(2-\alpha)^{-1}.\ |\tilde{\rho}(\vec{r},t)\supset . \qquad (99)$$

Dans cette expression, $\partial/\partial\vec{n}$ désigne la dérivée prise selon la normale à la paroi (orientée vers l'extérieur du récipient) et λ_t est le "libre parcours moyen de transport" [13][14]

2) Résolution du problème :

Pour résoudre l'équation de diffusion (97) avec la condition aux limites (99), il est essentiel de remarquer que l'équation de diffusion (97) ne couple pas entre elles les diverses composantes de l'opérateur densité. (Ceci est dû au fait que l'opérateur laplacien est invariant par rotation.) . Par suite, les propriétés angulaires du problème sont entièrement imposées par l'opérateur α caractéristique de la paroi, qui intervient dans la condition aux limites (99). Soient $|\tilde{Q}_i\rangle$ les observables propres de cet opérateur, α_i les valeurs propres correspondantes. Projetant sur le ket $|\tilde{Q}_i\rangle$ les équations (97) et (99), on obtient ☆)

$$\frac{\partial}{\partial t} < Q_i(\vec{r},t) > = D.\ \Delta < Q_i(\vec{r},t) > \quad , \tag{100}$$

avec la condition aux limites

$$\frac{\partial}{\partial \vec{n}} < Q_i(\vec{r},t) > = - \frac{3}{2\lambda_t} \cdot \frac{\alpha_i}{2 - \alpha_i} < Q_i(\vec{r},t) > . \tag{101}$$

On est donc ramené, en ce qui concerne chaque observable propre Q_i, à un problème de diffusion à une seule fonction inconnue. Ce problème se résout par la méthode classique du développement en modes normaux. Le calcul est donné de façon détaillée dans les réf. [13][14] dans le cas d'un récipient sphérique, dans l'hypothèse où le pompage optique est tel que l'état initial, à partir duquel relaxe la vapeur, possède la symétrie sphérique. Nous nous bornerons ici à rappeler les résultats obtenus dans deux cas particulièrement importants en pratique :

a) Limite aux faibles pressions pour un bon enduit :

Aux pressions de quelques torrs auxquelles nous opérons et pour un très bon enduit ($\alpha_i \ll 1$), on trouve que seul le premier mode de diffusion intervient —il en résulte que la valeur moyenne locale $< Q_i(\vec{r},t) >$ est la même

---

☆) *On rappelle que* $\langle \tilde{Q}_i | \tilde{\rho} \rangle = < Q_i >$. *Par suite,* $\langle \tilde{Q}_i | \tilde{\rho}(\vec{r},t) \rangle$ *représente la valeur moyenne locale* $< Q_i(\vec{r},t) >$ *de l'observable* Q_i *au point* $\vec{r}$ *et à l'instant* t.

en tous les points $\vec{r}$ du récipient — et que le temps de relaxation T_i correspondant est égal au temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz. (Dans cette zone de pression, il est donc indépendant de la pression.).

Ce résultat peut se comprendre simplement. L'enduit étant très bon, il faut un grand nombre de collisions (environ $1/\alpha_i \approx 10^4$) pour désorienter l'atome de rubidium. Si la pression est suffisamment faible, les atomes diffusent donc un grand nombre de fois à travers la cellule avant d'être désorientés, de sorte que la valeur moyenne locale $< Q(\vec{r},t) >$ d'une quelconque observable Q a même valeur en tout point $\vec{r}$, exactement comme en l'absence de gaz tampon. De plus, le nombre d'atomes de rubidium atteignant la paroi par unité de temps est indépendant de la pression du gaz tampon. Par suite, la relaxation se fait dans les mêmes conditions qu'en l'absence de gaz et chaque observable propre Q_i relaxe avec une constante de temps T_i qui, dans cette zone de pression, ne dépend donc pas de la pression.

Une étude détaillée a montré que la relaxation d'une vapeur alcaline sur une paroi enduite de paraffine deutérée est due à une <u>interaction aléatoire faible de type magnétique</u> dont l'origine est double : d'une part, l'interaction du spin $\vec{S}$ de l'alcalin avec les moments magnétiques nucléaires de la paraffine, caractérisée par un temps de corrélation égal au temps d'adsorption sur la paroi ($\approx 10^{-10}$ s.); d'autre part, l'interaction spin-orbite entre l'alcalin et les atomes constituant la paroi, avec un temps de corrélation beaucoup plus court ($\approx 10^{-12}$ s.). Mais, comme nous l'avons rappelé, quelle que soit l'origine du champ magnétique aléatoire, les <u>observables propres</u> Q_i sont les mêmes et <u>coïncident avec celles qui caractérisent la relaxation par collisions binaires avec le gaz</u>. En particulier, $< \vec{S}.\vec{I} >$, $< I_z >$ et $< Q_e >$ relaxent chacune avec une seule constante de temps. Nous désignerons par T_H, T_n et T_e ces trois constantes de temps.

b) <u>Paroi de verre sans enduit</u> :

Dans le cas d'une paroi de verre sans enduit, l'atome qui heurte la paroi est remplacé dans la phase vapeur par un autre atome d'orientation quelconque, ce qu'on peut exprimer en disant que toute collision sur la paroi détruit complètement toutes les observables — sauf la population totale Q_0. L'opérateur α, qui a toujours pour vecteur propre la population totale $|\tilde{Q}_0 \supset$ avec la valeur propre 0, est donc complètement dégénéré avec la valeur propre 1 dans le sous-

espace orthogonal à $|\tilde{Q}_0\rangle$. Il en résulte que toutes les observables orthogonales à la population totale relaxent de la même façon, ne sont couplées chacune qu'à elle-même et sont toutes observables propres. Cependant, du fait de l'influence fortement désorientante de la paroi, la valeur moyenne locale $< Q(\vec{r},t) >$ dépend de $\vec{r}$, c'est-à-dire que le premier mode de diffusion n'est plus le seul présent. Par suite, chaque observable Q orthogonale à la population totale relaxe avec plusieurs constantes de temps $T^{(\nu)}$ —en toute rigueur une infinité— associées chacune à un mode normal de diffusion, et ces constantes $T^{(\nu)}$ sont les mêmes pour toutes les observables. Cependant, le poids du mode ν décroît au moins aussi vite que $1/\nu^2$ [13][14] ; par suite, dans la plupart des cas, seul le premier mode est observable en pratique. Dans le cas d'une cellule sphérique de rayon R, au $\nu^{\text{ième}}$ mode correspond une vitesse de relaxation égale à

$$\frac{1}{T^{(\nu)}} = \nu^2 . \frac{\pi^2}{R^2} . D_0 . \frac{P_0}{P} , \qquad (102)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion du rubidium dans le gaz tampon à la pression de référence P_0 et à la température considérée (300°K).

Physiquement, ces résultats peuvent s'expliquer de façon simple : toute observable (orthogonale à la population totale) étant complètement détruite dès que l'atome atteint la paroi, la relaxation doit être la même pour toutes les observables et doit refléter la diffusion des atomes vers la paroi.

IV - *RELAXATION SOUS L'EFFET SIMULTANE DES COLLISIONS LIANTES, DES COLLISIONS SOUDAINES ET DES COLLISIONS SUR LA PAROI APRES DIFFUSION DANS LE GAZ* :

Nous allons maintenant étudier la relaxation sous l'effet simultané des trois processus :

1. collisions liantes,
2. collisions soudaines,
3. collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz.

Ces trois processus étant incorrélés, l'équation d'évolution de l'opérateur densité de la vapeur s'obtient en ajoutant simplement leurs effets. Elle est donc de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\,|\tilde{\rho}(\vec{r},t)\rangle = A_1|\tilde{\rho}(\vec{r},t)\rangle + A_2|\tilde{\rho}(\vec{r},t)\rangle + D.\Delta|\tilde{\rho}(\vec{r},t)\rangle, \qquad (103)$$

avec la condition aux limites (101). A_1 et A_2 sont deux opérateurs linéaires, caractéristiques de l'effet des collisions liantes et soudaines respectivement.

Supposons que les trois opérateurs A_1, A_2 et α possèdent une observable propre commune $|\tilde{Q}_p\rangle$, qui relaxe avec des vitesses respectives $1/\mathcal{T}_{p1}$, $1/\mathcal{T}_{p2}$, $1/T^{(\nu)}$ sous l'effet des 3 processus (la troisième vitesse de relaxation étant associée au mode ν). On voit alors immédiatement, en projetant (101) et (103) sur $|\tilde{Q}_p\rangle$, que sous l'effet simultané des 3 processus cette observable relaxe dans le mode de diffusion ν avec une vitesse unique

$$1/\mathcal{T}_p^{(\nu)} = 1/\mathcal{T}_{p1} + 1/\mathcal{T}_{p2} + 1/T_p^{(\nu)} . \qquad (104)$$

Tel est le cas en particulier pour les trois observables $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$, $\langle I_z \rangle$ et $\langle Q_e \rangle$, qui sont propres vis-à-vis des trois processus considérés. Leurs temps de relaxation respectifs $\tau_H^{(\nu)}$, $\tau_n^{(\nu)}$ et $\tau_e^{(\nu)}$ sont dans le mode de diffusion ν donnés par ☆) :

$$\frac{1}{\tau_H^{(\nu)}} = \frac{1}{T'_H} + \frac{1}{T_H^{(\nu)}} , \qquad (105\text{-a})$$

$$\frac{1}{\tau_n^{(\nu)}} = \frac{1}{T_S} + \frac{1}{T'_n} + \frac{1}{T_n^{(\nu)}} , \qquad (105\text{-b})$$

$$\frac{1}{\tau_e^{(\nu)}} = \frac{1}{T_S} + \frac{1}{T'_e} + \frac{1}{T_e^{(\nu)}} . \qquad (105\text{-c})$$

☆) *Rappelons qu'il a été démontré au chapitre II que sous l'effet des collisions liantes, $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ ne relaxe pas, c'est-à-dire relaxe avec une vitesse nulle et que toute grandeur longitudinale, donc en particulier $\langle I_z \rangle$ et $\langle Q_e \rangle$, relaxe avec la même vitesse $1/T_S$ que $\langle F_z \rangle$.*

V - *ETUDE PHYSIQUE DU RESULTAT* :

Nous allons maintenant, à partir des relations (105), étudier la variation des vitesses de relaxation des trois observables $< \vec{S}.\vec{I} >$, $< I_z >$ et $< Q_e >$ en fonction du champ magnétique $\vec{\omega}_0$ et de la pression P du gaz rare.

1) Effet du champ magnétique :

Dans les expressions (105), la vitesse de relaxation $1/T_S$ dépend du champ magnétique (cf. ch. II). Par contre, la vitesse $1/T^{(\nu)}$ de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz n'en dépend pas dans la zone de champ considérée ici. Enfin, dans cette même zone de champ les vitesses de relaxation par collisions soudaines sont données par les relations (91) et ne dépendent donc pas non plus du champ. On voit donc que dans toute cette zone de champ,

α) la relaxation de $< \vec{S}.\vec{I} >$ est insensible au champ magnétique.

Ce résultat a été vérifié expérimentalement.

β) les vitesses de relaxation de $< I_z >$ et $< Q_e >$, c'est-à-dire de $< S_z >$, dépendent du champ statique ω_0. Cette dépendance, uniquement due aux collisions liantes, est la même pour toutes ces vitesses de relaxation. Nous avons dit plus haut que dans la plupart des cas, seul le premier mode de diffusion intervient ☆). $< S_z >$ relaxe alors avec deux constantes de temps $\tau_n^{(1)}$ et $\tau_e^{(1)}$. Cette dernière, étant plus courte (cf. (91)), est plus difficile à mesurer. Aussi est-ce par la mesure de $\tau_n^{(1)-1}$ que nous avons étudié expérimentalement la variation de T_S^{-1} en fonction de ω_0. Cependant, dans un petit nombre de cas, il a été possible de mesurer à la fois $\tau_n^{(1)-1}$ et $\tau_e^{(1)-1}$ en fonction du champ statique ω_0. Aux incertitudes expérimentales près, il apparaît que la dépendance est bien la même. Ceci est illustré par la figure 11 : les points sont expérimentaux; la courbe en trait plein est la courbe théorique donnant le meilleur accord avec les valeurs expérimentales de $\tau_n^{(1)-1}$; la courbe en pointillé est déduite de la précédente par une translation parallèlement à l'axe des ordonnées. Nous pensons qu'elle rend assez bien compte de la variation de $\tau_e^{(1)-1}$ avec ω_0.

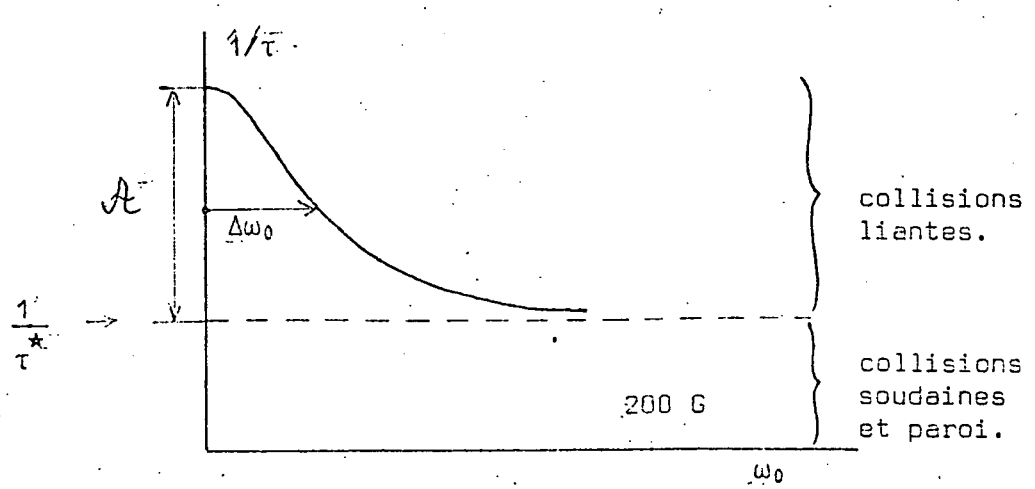
☆) *Ceci est d'ailleurs rigoureux dans le cas d'une paroi enduite; cf. § III-2-a du présent chapitre.*

Une autre conséquence des relations (105-b) et (105-c) dont l'importance pratique apparaîtra dans la suite, est qu'elles permettent aisément de distinguer, à partir des données expérimentales, la contribution des collisions liantes dans les vitesses de relaxation longitudinale. Nous avons vu en effet dans le chapitre II que la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_S$ due aux collisions liantes varie en fonction du champ ω_0 avec une largeur caractéristique $\Delta\omega_0$ de l'ordre de quelques dizaines de gauss et tend vers zéro pour $\omega_0 \gg \Delta\omega_0$, c'est-à-dire en pratique s'annule pour $\omega_0 \approx 200$ gauss ☆). D'après (105-b) et (105-c), les valeurs de $1/\tau_n^{(\nu)}$ ou $1/\tau_e^{(\nu)}$ mesurées à $\omega_0 \approx 200$ G, c'est-à-dire lorsque la courbe d'aspect lorentzien $1/\tau_n^{(\nu)} = f(\omega_0)$ ou $1/\tau_e^{(\nu)} = g(\omega_0)$ (cf. fig. 11) "atteint" son asymptote, représentent donc la contribution

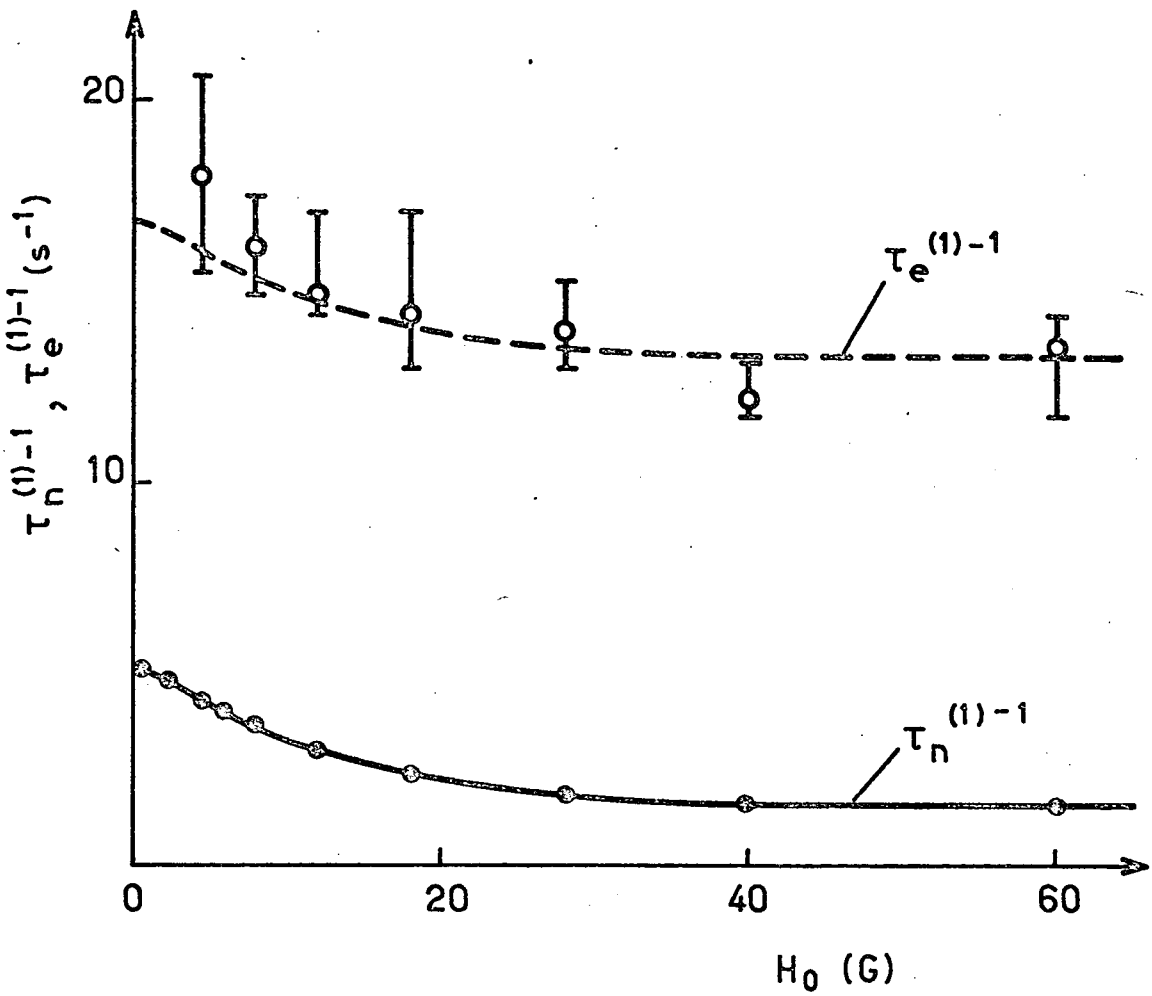
$$\frac{1}{\tau_n^{(\nu)\star}} = \frac{1}{T'_n} + \frac{1}{T_n^{(\nu)}} , \qquad (106\text{-a})$$

$$\frac{1}{\tau_e^{(\nu)\star}} = \frac{1}{T'_e} + \frac{1}{T_e^{(\nu)}} \qquad (106\text{-b})$$

des collisions soudaines et de la paroi. Par différence, la variation de la vitesse de relaxation comptée par rapport à cette asymptote donne la contribution $1/T_S$ des collisions liantes. Ceci est illustré par le schéma ci-dessous (pour simplifier, on a omis sur ce schéma l'indice n ou e de l'observable, ainsi que l'indice ν du mode) :



☆) *Rappelons que le champ statique est toujours supposé petit devant la structure hyperfine, qui est d'environ 5000 gauss.*



Relaxation de $\langle I_z \rangle$ et $\langle Q_e \rangle$ pour ^{87}Rb en présence de Kr (0,26 torr) dans une cellule paraffinée.

Fig. 11

2) Effet de la pression :

L'effet de la pression sur la vitesse de relaxation longitudinale par collisions liantes $1/T_S$, c'est-à-dire essentiellement sur l'amplitude $\mathcal{A}$ et la largeur $\Delta\omega_0$ de la courbe du schéma ci-dessus, a déjà été étudié dans le chapitre II; nous nous bornerons ici à rappeler que les effets inhabituels de la pression sont liés à la présence de processus à 3 corps. Il nous reste maintenant simplement à étudier l'effet de la pression sur les vitesses de relaxation dues aux collisions soudaines et à la paroi, c'est-à-dire $1/\tau_H^{(\nu)}$, $1/\tau_n^{(\nu)*}$, $1/\tau_e^{(\nu)*}$. Cet effet est entièrement contenu dans les relations (91), (92), (102), (105-a) et (106).

a) Relaxation à 200 gauss dans une cellule enduite :

Nous savons (cf. § III.2.a) que dans ce cas, seul le premier mode de diffusion est présent, que les vitesses de relaxation sur la paroi sont simplement les vitesses $1/T_H$, $1/T_n$, $1/T_e$ en l'absence de gaz tampon et qu'elles sont donc indépendantes de la pression (dans cette zone de pression).

La relaxation des observables $< I_z >$, $< Q_e >$ et $< \vec{S}.\vec{I} >$ à 200 gauss dans une cellule enduite est donc caractérisée par les trois vitesses de relaxation

$$\frac{1}{\tau_n^*} = \frac{1}{T_n} + \frac{2}{(2I+1)^2} \cdot n_{G_0} \bar{v}_r \sigma \frac{P}{P_0} , \qquad (107\text{-a})$$

$$\frac{1}{\tau_e^*} = \frac{1}{T_e} + n_{G_0} \bar{v}_r \sigma \frac{P}{P_0} , \qquad (107\text{-b})$$

$$\frac{1}{\tau_H} = \frac{1}{T_H} + n_{G_0} \bar{v}_r \sigma \frac{P}{P_0} . \qquad (107\text{-c})$$

Chacune de ces vitesses est donc représentable en fonction de la pression par une droite telle que celle de la figure 12-a.

Ici nous devons faire plusieurs remarques :

α) l'interaction sur la paroi [[6]][[7]] est, comme les collisions soudaines, une interaction aléatoire faible de type magnétique. Elle possède deux temps de corrélation, l'un très court et l'autre du même ordre que l'inverse $1/\omega_H$ de la fréquence hyperfine. Par suite,

$$\frac{1}{T_e} \# \frac{1}{T_H}$$

d'où

$$\frac{1}{\tau_e^*} \# \frac{1}{\tau_H} \quad :$$

on s'attend donc à ce que les vitesses de relaxation de $< Q_e >$ et $< \vec{S}.\vec{I} >$ en champ $\omega_0 \sim 200$ G soient sensiblement les mêmes.

β) si nous posons égale à 1 la pente de la droite relative à $1/\tau_e^*$ et $1/\tau_H$ (qui est la même pour les deux isotopes, puisqu'elle ne dépend pas du spin nucléaire I), alors la pente de la droite relative à $1/\tau_n^*$ est respectivement de 1/18 et 1/8 pour ^{85}Rb (I = 5/2) et ^{87}Rb (I = 3/2).

γ) la vitesse de relaxation hyperfine étant indépendante du champ magnétique (tant que celui-ci ne découple pas $\vec{S}$ et $\vec{I}$), l'expression de $1/\tau_H$ donnée par (107-c) est valable non seulement à 200 G, mais partout entre 0 et 200 G.

b) Relaxation à 200 gauss dans une cellule sans enduit :

Nous avons vu (§ III.2.b) que dans ce cas la vitesse de relaxation sur la paroi après diffusion dans le mode ν a même valeur pour toutes les observables; cette valeur est donnée par la relation (102).

Chacune des observables $< \vec{S}.\vec{I} >$, $< Q_e >$, $< I_z >$ est donc caractérisée par une infinité de constantes de temps, données à 200 gauss par

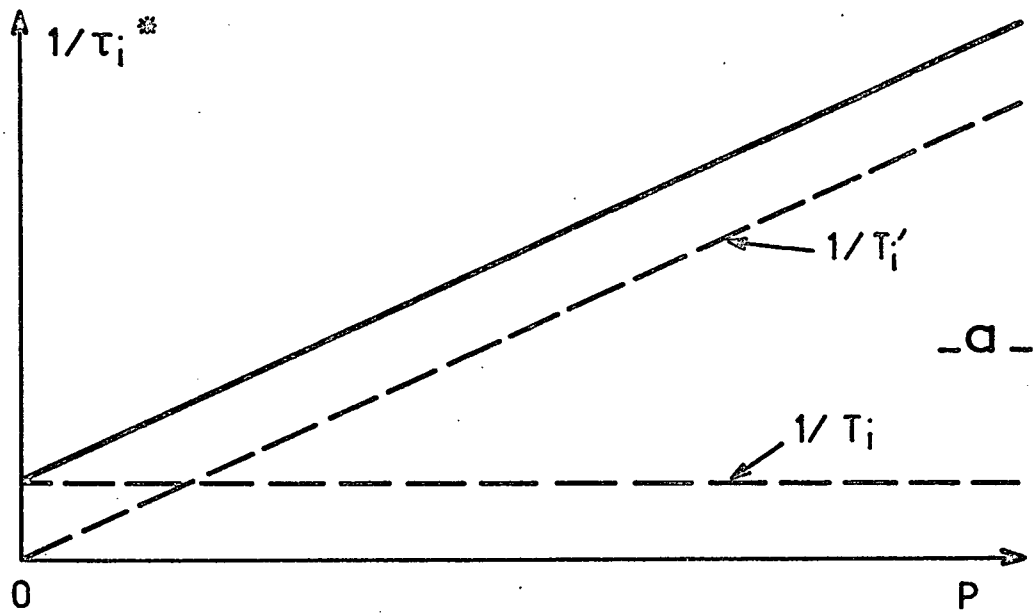
$$\frac{1}{\tau_n^{*(\nu)}} = \nu^2 \frac{\pi^2}{R^2} D_0 \frac{P_0}{P} + \frac{2}{(2I+1)^2} n_{G0} \bar{v}_r \sigma \frac{P}{P_0} \quad , \qquad (108\text{-a})$$

$$\frac{1}{\tau_H^{(\nu)}} = \frac{1}{\tau_e^{*(\nu)}} = \nu^2 \frac{\pi^2}{R^2} D_0 \frac{P_0}{P} + n_{G0} \bar{v}_r \sigma \frac{P}{P_0} \qquad (108\text{-b})$$

La courbe est donc cette fois la "somme" d'une droite passant par l'origine et d'une hyperbole (fig. 12-b). Elle présente un minimum ("optimum d'effet tampon"), à une pression qui dépend de l'observable et du mode ν considérés.

Ici encore, nous pouvons faire les remarques suivantes :

α) la relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz étant la même pour toutes les observables, on a cette fois en toute rigueur



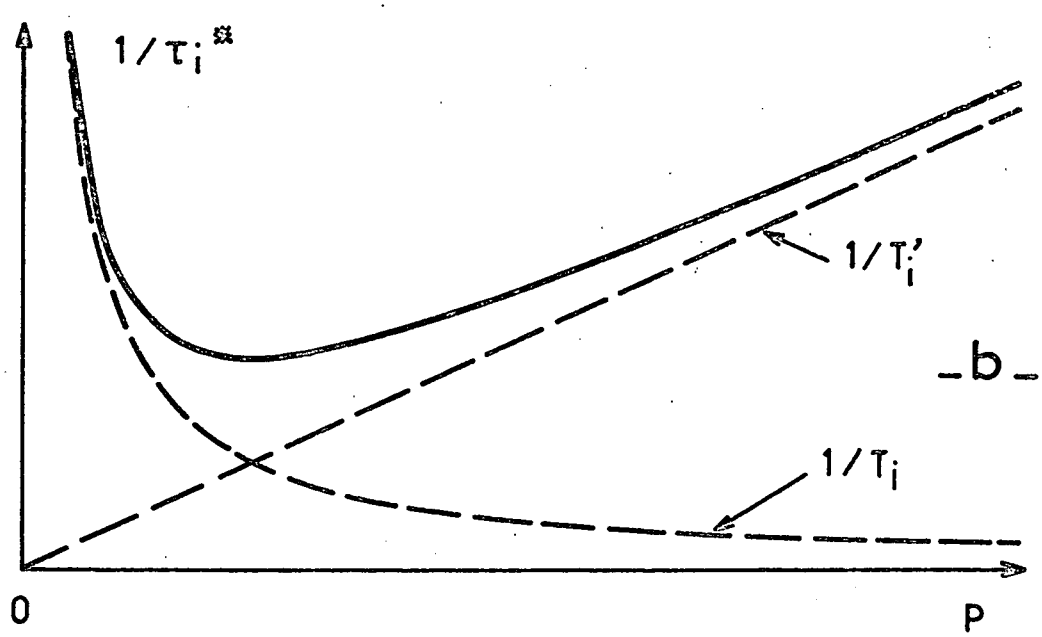


Fig. 12

$$\frac{1}{\tau_e^{*}(\nu)} = \frac{1}{\tau_H(\nu)} .$$

β) l'effet des collisions soudaines avec le gaz ne dépend évidemment pas de la paroi. Il est donc représenté par les mêmes droites, avec les mêmes pentes, que dans une cellule enduite.

γ) ici encore la vitesse de relaxation hyperfine est donnée par (109-a) non seulement à 200 gauss, mais à toutes les valeurs du champ entre 0 et 200 gauss.

δ) Rappelons enfin que dans la grande majorité des cas, seul le premier mode de diffusion est effectivement observable (cf. § III.2.b). Nous rencontrerons cependant dans le chapitre suivant un cas où le second mode apparaît.

VI - *REMARQUE CONCERNANT LES COLLISIONS LIANTES A PRESSION ELEVEE ($P \gg P^{*}$)* :

Nous avons vu au chapitre II que sous l'effet des collisions liantes $< \vec{S}.\vec{I} >$ ne relaxe pas et que toutes les grandeurs vectorielles longitudinales (donc en particulier $< I_z >$ et $< Q_e >$) relaxent avec une seule et même vitesse $1/T_S$. Ceci est vrai à toutes les pressions et en particulier à pression élevée ($P \gg P^{*}$), c'est-à-dire lorsque les collisions liantes sont faibles.

Mais dans ce cas l'interaction spin-orbite $\vec{S}.\vec{N}$ lors des collisions liantes est une interaction aléatoire faible de type magnétique. On peut donc lui appliquer les résultats du § I. Il faut alors remarquer que, contrairement aux collisions soudaines, les collisions liantes correspondent à une interaction de temps caractéristique τ grand devant la période hyperfine : $\omega_H \tau \gg 1$. Les relations (90) donnent alors, puisque cette fois $j(\omega_H) = 0$,

$$\frac{1}{\mathcal{T}_H} = 0 , \qquad (109\text{-a})$$

$$\frac{1}{\mathcal{T}_n} = \frac{1}{\mathcal{T}_e} = \frac{C'}{(2I+1)^2} \cdot j(\omega_0) . \qquad (109\text{-b})$$

La première relation exprime que $< \vec{S}.\vec{I} >$ ne relaxe pas. La deuxième exprime que $< I_z >$ et $< Q_e >$ relaxent avec la même constante de temps —d'après (89), $< S_z >$ relaxe donc avec cette même seule constante de temps T_S— et, d'après (109-b), la vitesse de relaxation $1/T_S$ est de la forme

$$\frac{1}{T_S} \propto \frac{1}{(2I+1)^2} \cdot \frac{1}{1+\omega_0{}^2\ \tau^2} .$$

Ce résultat est bien en accord avec ceux du chapitre II : d'une part, à pression $P \gg P^*$ la dépendance de $1/T_S$ par rapport au champ statique est lorentzienne (cf. rel. (70)), d'autre part l'amplitude $\mathcal{A}^*$ de la variation est proportionnelle à $1/(2I+1)^2$ (rel. (77-c)).

oooooo
oooo
ooo
o

• CHAPITRE IV •

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le présent chapitre est consacré à la vérification expérimentale des prévisions théoriques développées dans les chapitres précédents. Les résultats expérimentaux présentés concernent la relaxation en présence de krypton, d'argon ou de xénon, d'une vapeur de rubidium initialement orientée par pompage optique [20][22]. Nous commencerons par la description du montage ainsi que de la technique expérimentale (§ I). Nous rapporterons ensuite les résultats relatifs aux collisions liantes : nous avons vu en effet dans le chapitre précédent (ch. III, § V.1) qu'on peut très simplement distinguer expérimentalement la contribution des collisions liantes de celle des collisions soudaines et des collisions sur la paroi. Nous envisagerons d'abord les résultats expérimentaux relatifs au krypton, qui sont suffisamment abondants pour permettre une vérification complète de la théorie ainsi que la détermination de tous les paramètres de la molécule RbKr qui interviennent dans la relaxation (§ II). Au contraire, dans le cas de l'argon ou du xénon, l'expérience ne fournit qu'une information incomplète qui ne permet pas de déterminer directement tous ces paramètres mais seulement certains d'entre eux; nous donnerons l'explication de ce fait et nous montrerons comment on peut malgré tout évaluer approximativement les paramètres manquants (§ III). Puis nous présenterons quelques résultats relatifs à l'effet de la formation des états quasi-liés par processus à deux corps (§ IV). Nous décrirons ensuite une expérience dans laquelle, après avoir mesuré la relaxation de Rb en présence d'une certaine pression de Kr, on perturbe cette relaxation par une addition d'hélium (§ V). Nous présenterons alors les résultats relatifs à la relaxation sous l'effet des collisions soudaines et des collisions sur la paroi, c'est-à-dire les résultats obtenus à 200 gauss (§ VI). Nous serons alors en mesure de montrer que les effets du spin nucléaire du gaz rare, lesquels sont négligés dans toute cette étude, sont effectivement négligeables (§ VII). Enfin, nous terminerons par une remarque concernant l'importance relative des collisions liantes et soudaines (§ VIII).

I - *MONTAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES* :

Le montage utilisé est schématisé sur la figure 13. Il comprend essentiellement une cellule-échantillon contenant la vapeur de rubidium et le gaz rare, traversée par un faisceau de pompage et un faisceau de détection et placée dans un champ magnétique statique $\vec{H}_0$.

1) La cellule :

Les cellules utilisées sont des sphères de verre Pyrex d'environ 6 cm de diamètre. La paroi de verre est soit conservée nue, soit recouverte d'un enduit de paraffine deutérée. La technique de préparation de l'enduit par évaporation sous vide est décrite en détail dans les réf. [6][7] ☆). Après qu'elle ait reçu son enduit, la cellule encore vide de gaz mais contenant l'isotope de rubidium étudié est scellée, puis on mesure le temps de relaxation du rubidium sur l'enduit pour s'assurer de la qualité de celui-ci. Le plus souvent la cellule est portée pendant 24 ou 48 heures à une température d'environ 70°C, ce qui améliore encore un peu l'enduit; l'expérience a montré qu'après ce traitement les propriétés de l'enduit n'évoluent plus. On obtient finalement un temps de relaxation T_n sur l'enduit de l'ordre de 1 à 2 secondes pour ^{87}Rb et supérieur à 2 secondes pour ^{85}Rb. (Il s'agit du temps de relaxation long de $< S_z >$, c'est-à-dire de l'unique temps de relaxation de $< I_z >$). Une fois l'enduit testé, la cellule est remise sur le banc de pompage; on introduit alors le gaz à la pression désirée par un tube scellé dont on brise le scellement sous vide, puis la cellule est de nouveau scellée; à aucun moment l'enduit n'a été mis au contact de l'air.

2) Les faisceaux lumineux :

L'état initial, à partir duquel le système atomique va relaxer, est produit à l'aide d'un faisceau de pompage aussi intense que possible. La détection est assurée par un second faisceau, dirigé à 45° du premier et dont l'intensité est suffisamment faible pour ne pas perturber le système atomique ☆☆). Nos mesures por-

---

☆) *Toutefois les cellules utilisées dans le présent travail, étant destinées à contenir un gaz, sont évidemment dépourvues de getter, contrairement à celles des réf.* [6][7]

☆☆) *Dans les cas où la relaxation qu'on cherche à mesurer n'est pas beaucoup plus rapide que celle que provoque le faisceau de détection, il est nécessaire d'extrapoler les résultats à intensité détectrice nulle.*

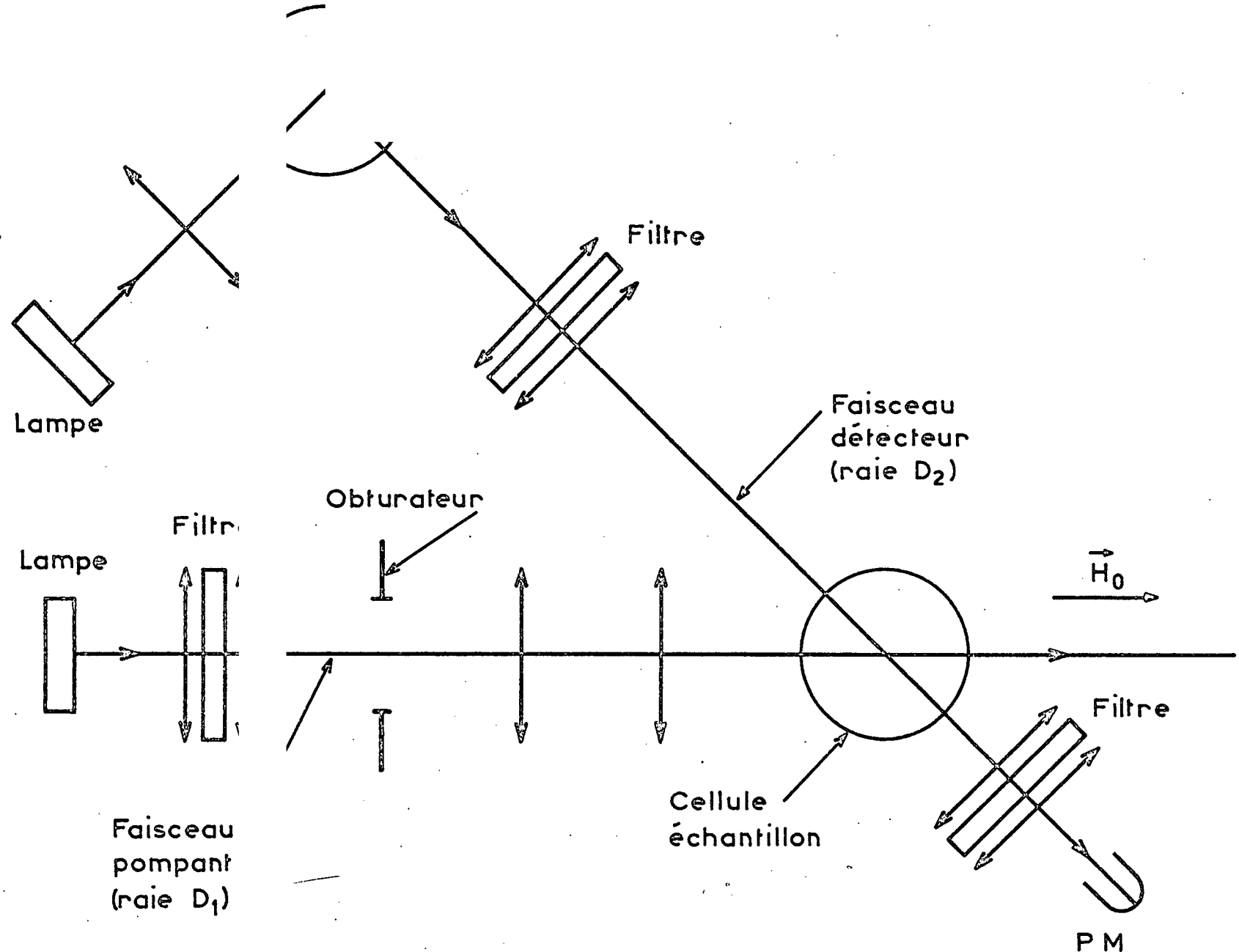

Lampe
Filtre
Faisceau
détecteur
(raie D_2)
Obturateur
Filtre
Lampe
$\vec{H}_0$
Filtre
Cellule
échantillon
Faisceau
pompant
(raie D_1)
P M

Fig_13

tent soit sur l'observable $< S_z >$, soit sur l'observable $< \vec{S}.\vec{I} >$ relaxant en l'absence de $< S_z >$ [10]. Une description détaillée des caractéristiques optiques des faisceaux (polarisation, composition spectrale) ainsi que des relations entre celles-ci et la nature des observables pompées et détectées, est donnée dans les réf. [9][10].

La mesure consiste à obturer brusquement ☆) le faisceau de pompage et à enregistrer la relaxation à l'aide du faisceau détecteur. On obtient une exponentielle de constante de temps unique τ_H lorsqu'on observe $< \vec{S}.\vec{I} >$; lorsqu'on observe $< S_z >$, on obtient une somme de deux exponentielles de constantes de temps τ_n et τ_e ($\tau_n > \tau_e$). Dans le cas d'une cellule non enduite, les constantes de temps τ_H et τ_n ainsi mesurées s'interprètent comme étant relatives au premier mode de diffusion. Nous reviendrons dans le § V sur l'interprétation de τ_e.

On étudie ainsi, pour chacun des deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb et pour chacun des trois gaz Ar, Kr et Xe, la variation des temps de relaxation en fonction du champ $\vec{H}_0$ (produit par une paire de bobines d'Helmholtz) et de la pression de gaz (les cellules étant scellées, il faut donc disposer d'un grand nombre de cellules remplies à des pressions différentes).

II - *RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX COLLISIONS LIANTES AVEC LE KRYPTON* :

Les résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe sont relatifs à la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_S$ du rubidium sous l'effet des collisions liantes avec le krypton. Cette vitesse $1/T_S$ est obtenue à partir de la mesure de la constante de temps longue τ_n de $< S_z >$ selon la méthode exposée au ch. III § V.1 ☆☆).

☆) *L'obturation du faisceau pompant est le plus souvent réalisée à l'aide d'un obturateur photographique inversé, dont le temps de fermeture est de 4 ms; on mesure ainsi les temps de relaxation supérieurs ou même égaux à 4 ms. Pour les temps de relaxation plus courts, nous avons utilisé une technique consistant à éteindre et rallumer périodiquement la lampe-source du faisceau pompant. Cette technique, décrite dans la réf. [19], permet d'abaisser à 0,5 ms la limite des temps de relaxation mesurables.*

☆☆) *Nous verrons que dans le cas d'une paroi sans enduit cette constante de temps τ_n est en toute rigueur la constante $\tau_n^{(1)}$ associée au premier mode de diffusion. De toute façon, nous savons que les vitesses de relaxation longitudinales associées aux autres modes présentent la même variation en fonction du champ H_0 (cf. ch. III § V.1).*

La figure 14 montre quelques courbes expérimentales donnant la variation de τ_n^{-1} en fonction du champ statique H_0 ☆). Conformément à la théorie des chapitres précédents, ces courbes présentent un aspect approximativement lorentzien; chacune peut être caractérisée commodément par sa largeur à mi-hauteur ΔH_0, sa valeur "asymptotique" $\tau_n^{\star -1}$ (obtenue dans un champ H_0 grand devant la largeur ΔH_0, mais très inférieur à la structure hyperfine, qui est d'environ 5000 gauss) et son amplitude $\mathcal{A} = \tau_n^{-1}(H_0 = 0) - \tau_n^{\star -1}$.

La variation de l'amplitude $\mathcal{A}$ et de la largeur ΔH_0 en fonction de la pression P du krypton est représentée sur la figure 15 pour les deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb. Les points sont expérimentaux; les courbes sont des courbes théoriques, ajustées de la manière qui sera précisée plus loin.

Les points expérimentaux de la figure 15 proviennent de mesures effectuées les unes (environ la moitié) dans des cellules <u>enduites</u>, les autres dans des cellules <u>sans enduit</u>. Les deux catégories de points se placent parfaitement sur les mêmes courbes (aussi n'avons-nous pas cru nécessaire de les représenter différemment). Ce résultat montre clairement que le processus responsable de la relaxation étudiée n'est pas localisé sur la paroi.

On voit immédiatement que l'allure générale des résultats est conforme aux prévisions théoriques du chapitre II (cf. en particulier fig. 9 et 10) : à très basse pression $\mathcal{A}$ varie paraboliquement comme P^2 —nous savons que la courbure fournit la vitesse de formation $1/T_f$ des molécules (éq. (74))— et ΔH_0 démarre avec une tangente horizontale —la valeur de ΔH_0 à pression nulle donne le champ moléculaire moyen $H_1^\star$ (éq. (75)). A pression élevée, $\mathcal{A}$ tend vers une limite $\mathcal{A}^\star$ —nous savons qu'elle donne la quantité $H_1^{\star 2}\tau^2/T_f$ (éq. (71))— et ΔH_0 devient proportionnelle à la pression, c'est-à-dire que la courbe représentative tend vers une droite passant par l'origine —dont la pente donne la durée de vie moléculaire τ (éq. (73)).

☆) *Afin de rendre la figure 14 plus lisible on a joint approximativement les points expérimentaux par des courbes continues : celles-ci <u>ne sont donc pas des courbes théoriques</u>.*

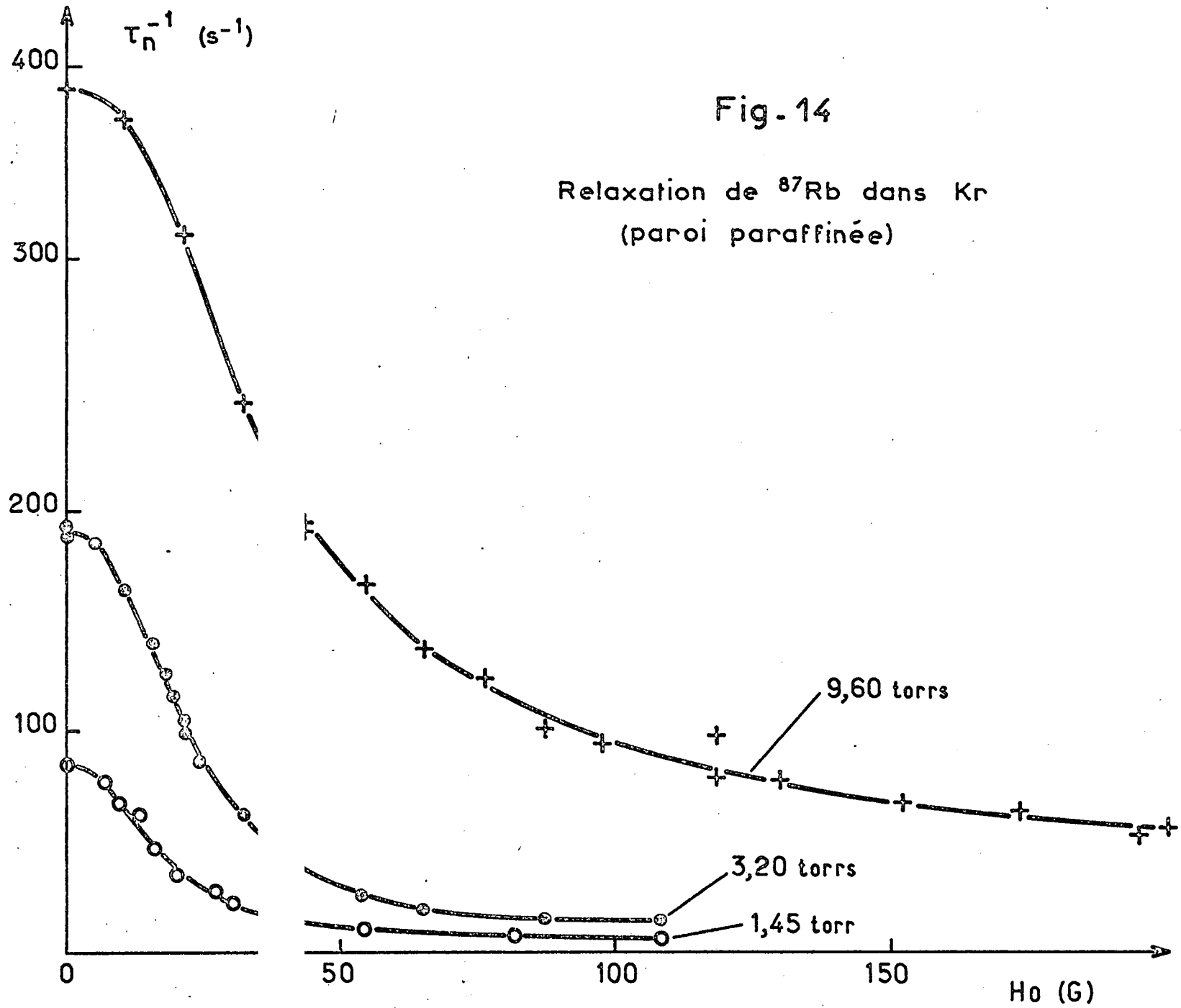


Fig. 14

Relaxation de ^{87}Rb dans Kr
(paroi paraffinée)

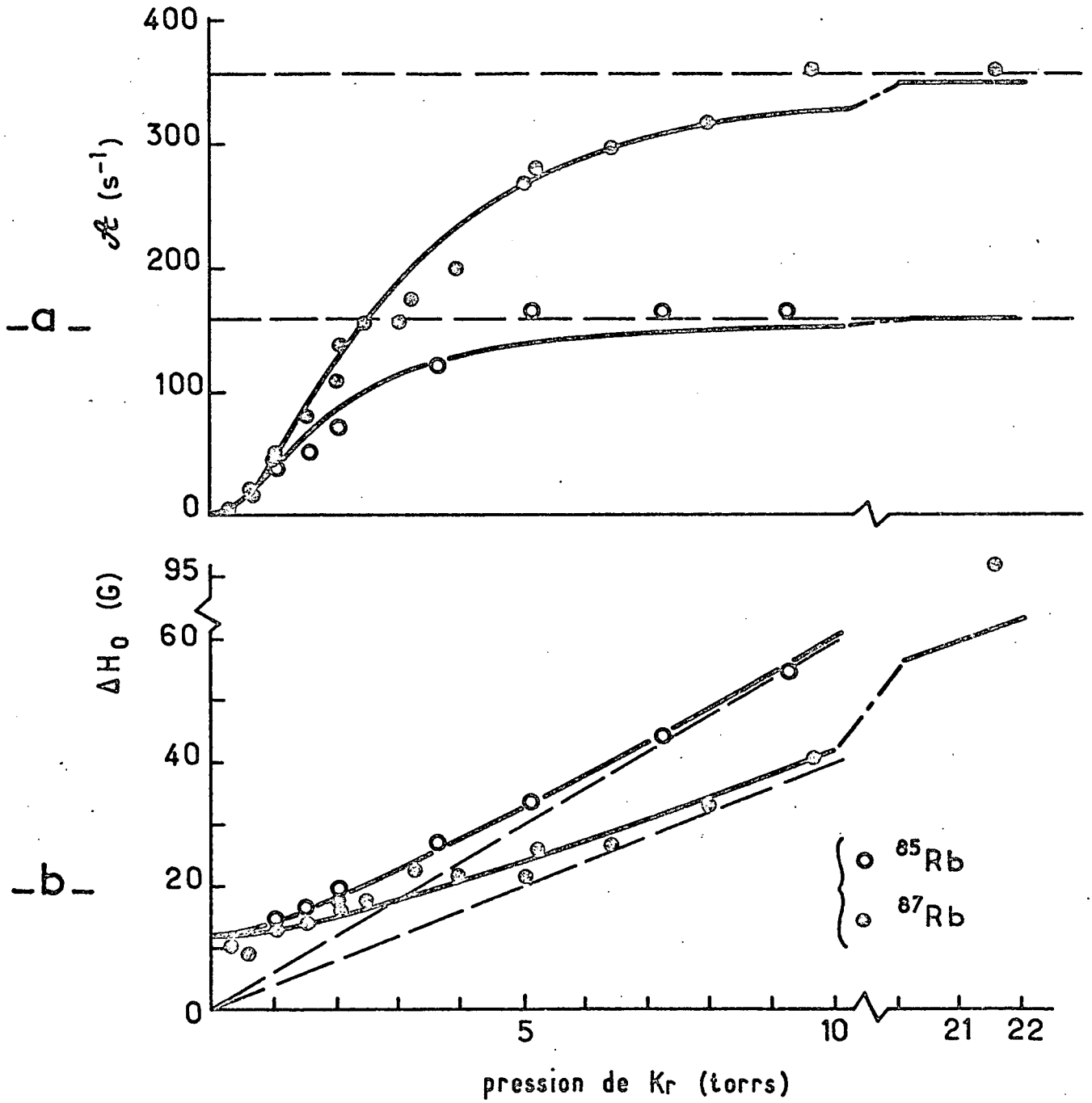

400
300
200
100
0
$\mathcal{R}$ (s^{-1})
a
95
60
40
20
0
ΔH_0 (G)
b
5
10
21
22
pression de Kr (torrs)
^{85}Rb
^{87}Rb

Fig. 15

En fait, ce serait en pratique une très mauvaise méthode que de déterminer les quantités $1/T_f$, $H_1^\star$, $H_1^{\star 2}\tau^2/T_f$ et τ à partir des remarques ci-dessus; en effet :

a) une estimation "à vue d'oeil" des diverses asymptotes, de la valeur de ΔH_0 à pression nulle, et surtout de la courbure à pression nulle de la courbe $\mathcal{A}(P)$, est certainement assez grossière.

b) cette méthode accorde une importance exagérée aux résultats obtenus à "basse" pression et "haute" pression et néglige par contre toute l'information contenue dans les points expérimentaux obtenus en pression "intermédiaire" (environ 0,5 à 6 torrs pour ^{85}Rb et 0,7 à 9 torrs pour ^{87}Rb), lesquels sont cependant les plus nombreux.

c) cette méthode ne permet pas de tenir compte de façon simple de la relation qui existe entre les quatre quantités $1/T_f$, $H_1^\star$, τ et $H_1^{\star 2}\tau^2/T_f$.

d) de même elle ne permet pas de tenir compte de façon simple des relations qui existent entre les résultats relatifs aux deux isotopes, lesquels ne diffèrent que par leur spin nucléaire I (cf. relations (77)).

La méthode que nous avons adoptée consiste à ajuster par <u>moindres carrés</u> les échelles $^{85}P^\star$, $^{87}P^\star$, $^{85}\mathcal{A}^\star$, $^{87}\mathcal{A}^\star$, $H_1^\star$ de la figure 15 (cf. ch. II § IV), en imposant a priori, conformément aux relations (77-b) et (77-c) et aux valeurs I = 5/2 et 3/2 des spins nucléaires respectifs de ^{85}Rb et ^{87}Rb, les deux relations :

$$^{85}P^\star \,/\, ^{87}P^\star = 2/3 \,, \qquad (110\text{-a})$$

$$^{85}\mathcal{A}^\star \,/\, ^{87}\mathcal{A}^\star = 4/9 \,. \qquad (110\text{-b})$$

Non seulement on évite ainsi les difficultés précédemment énumérées, mais de plus on peut simultanément calculer, à partir de la dispersion des points expérimentaux, des barres d'incertitude sur les valeurs obtenues. Les poids accordés aux divers points expérimentaux sont définis en admettant que l'incertitude relative quadratique moyenne a même valeur $\sigma_{\mathcal{A}}$ pour tous les points expérimentaux relatifs à l'amplitude $\mathcal{A}$, et même valeur $\sigma_{\Delta H_0}$ pour tous ceux qui se rapportent à la largeur ΔH_0. On admet de plus que ces incertitudes sont gaussiennes. Les incertitudes sur les paramètres qu'on cherche à déterminer sont alors également gaussiennes; par convention, la <u>barre d'erreur</u> que nous leur associons est

l'incertitude quadratique moyenne ☆).

La méthode de moindres carrés que nous venons d'indiquer conduit aux courbes théoriques de la figure 15. On voit que l'accord est excellent, non seulement qualitativement mais aussi quantitativement : en particulier la correspondance entre les résultats expérimentaux relatifs aux deux isotopes est parfaitement conforme à la théorie.

Les valeurs obtenues pour les paramètres de ces courbes sont les suivantes :

$$\begin{cases} H_1^{\star} = 9{,}59 \pm 0{,}28 \text{ gauss} ; & (111\text{-a}) \\ {}^{87}P^{\star} = 2{,}40 \pm 0{,}10 \text{ torrs} ; & (111\text{-b}) \\ {}^{87}\mathcal{A}^{\star} = 361 \pm 17 \text{ s}^{-1} . & (111\text{-c}) \end{cases}$$

On trouve de plus que les incertitudes quadratiques moyennes sur les points expérimentaux sont respectivement égales à

$$\sigma_{\mathcal{A}} = 14\% ,$$
$$\sigma_{\Delta H_0} = 11\% .$$

La figure 15 montre de plus que, pour l'amplitude $\mathcal{A}$ comme pour la largeur ΔH_0, les points expérimentaux ne semblent pas présenter d'écart systématique par rapport aux courbes théoriques. On peut en conclure que les collisions "douces" qui modifient $\vec{N}$ sans casser la molécule, que nous avons négligées, doivent avoir une importance assez faible.

☆) *Les incertitudes sur les points expérimentaux étant supposées gaussiennes et la dispersion étant suffisamment faible pour que le calcul de moindres carrés puisse être linéarisé, les incertitudes sur les résultats sont alors elles-mêmes gaussiennes, dans la mesure où le nombre des points expérimentaux est suffisamment élevé pour qu'on puisse confondre la distribution de Student avec une gaussienne.*

On rappelle d'autre part que pour une distribution gaussienne d'écart quadratique moyen τ, l'intervalle de confiance est de $\pm 1{,}960\ \sigma$ à un niveau de confiance de 95% et de $\pm 2{,}576\ \sigma$ à un niveau de confiance de 99%.

Pour plus de détails, cf. par exemple Lincoln L. CHAO : "Statistics : Methods and Analyses", Mc Graw-Hill (1969).

A partir des valeurs (111), on peut remonter aux trois paramètres plus "physiques" γ, τP, $T_f P^2$ (cf. ch. II § IV), au moyen des relations (47), (77-b) et (77-c). On calcule à partir du potentiel interatomique U(r) que le nombre quantique de rotation N de la molécule RbKr dans l'état fondamental a pour valeur quadratique moyenne à 300°K

$$N^{\star} = 41,5 \ ;$$

on en déduit alors

$$\begin{cases} \tau \ (s) = (5,69 \pm 0,17).10^{-8}/P \ (torrs) \ ; & (112\text{-a}) \\ T_f \ (s) = (1,06 \pm 0,05).10^{-2}/P^2 \ (torrs^2) \ ; & (112\text{-b}) \\ \gamma \ /h \ = 0,647 \pm 0,018 \ MHz. & (112\text{-c}) \end{cases}$$

Ces résultats appellent quelques remarques :

a) La valeur obtenue pour la durée de vie moléculaire τ (112-a) est en très bon accord avec l'évaluation grossière faite plus haut (ch. I § VII.a), sur laquelle reposait la <u>distinction entre collisions soudaines et collisions liantes</u>. De façon plus précise, on peut lui faire correspondre une section efficace σ_d de destruction de la molécule, par la relation

$$\tau^{-1} = \sigma_d \ n_{Kr} \ V \ ,$$

où V, vitesse relative moyenne de la molécule et de l'atome de krypton incident, est égale à

$$V = \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_{Kr}+m_{Rb}} + \frac{1}{m_{Kr}} \right) \right]^{1/2} .$$

On obtient ainsi

$$\sigma_d = 161 \pm 5 \ Å^2$$

qu'on peut comparer à l'évaluation théorique du ch. I § VIII :

$$\sigma_{d \ théorique} = 1,2 \ \pi r_m^{\ 2} = 77 \ Å^2.$$

On constate que l'évaluation théorique, quoique très approximative, donne cependant l'ordre de grandeur correct.

b) La valeur obtenue pour le "temps de formation" T_f (112-b) est en très bon accord avec l'évaluation grossière du ch. I § VII.b, ce qui justifie l'hypothèse $\tau \ll T_f$ faite au ch. II § I.6.

c) La valeur obtenue pour le coefficient de couplage spin-orbite γ (112-c) correspond à un p-type doubling (ch. I § IX.3) égal en moyenne à

$$\Delta\nu^{\star} = \frac{\gamma}{h} (N^{\star} + 1/2) \approx 27 \text{ MHz}.$$

Comme nous l'avions annoncé dans l'introduction de ce mémoire, ce très faible dédoublement ne peut être observé par spectroscopie optique.

d) τ et T_f étant connus, la relation (54) permet d'en déduire la constante d'action de masse $\mathcal{K}$. On trouve numériquement :

$$\mathcal{K} = 166 \pm 12 \text{ Å}^3/\text{molécule}.$$

Cette valeur est à comparer à la valeur théorique calculée directement à partir du potentiel interatomique (rel. (25)) :

$$\mathcal{K}_{\text{théorique}} = 146 \text{ Å}^3/\text{molécule}.$$

L'écart entre ces deux valeurs est égal à 1,7 fois l'incertitude quadratique moyenne : on peut donc considérer l'accord comme satisfaisant, d'autant plus que la valeur théorique est elle-même entachée d'une certaine incertitude, le potentiel n'étant pas connu avec une précision infinie ☆).

☆) *R. DÜREN, G.P. RAABE et C. SCHLIER (Z. Physik, 214, 410 (1968)) ont proposé une nouvelle forme de potentiel qui permet de rendre compte simultanément de toutes les données expérimentales obtenues par diffusion de jets atomiques pour les cinq paires alcalin-gaz-rare suivantes : Li-Kr, Na-Ar, Na-Xe, K-Ar et K-Kr. Etendant ce résultat à la paire Rb-Kr nous avons recalculé la valeur théorique de la constante d'action de masse $\mathcal{K}$ avec cette nouvelle forme de potentiel —mais en conservant les anciennes valeurs pour ε et r_m (puisque ces auteurs n'ont pas refait l'analyse des résultats relatifs à Rb-Kr), ce qui n'est pas parfaitement cohérent. Nous obtenons alors $\mathcal{K}$ = 172 Å^3, au lieu de 146 Å^3 avec le L-J (12, 6). Cette nouvelle valeur théorique est en meilleur accord avec la valeur expérimentale, mais du fait de l'incertitude sur ε et r_m précédemment signalée ceci ne nous paraît pas vraiment significatif. Nous pensons que la comparaison des deux valeurs théoriques a surtout pour intérêt de montrer l'ordre de grandeur de l'incertitude due à la connaissance imparfaite du potentiel.*

	unités	RbAr	RbKr	RbXe
r_m	Å	5,0 - 5,3 p	4,53 p	5,0 - 5,6 p
ε	10^{-2} eV	0,54-0,57 p	1,0 p	1,2 - 1,4 p
$N^\star$	$\hbar$	30,5-31,3 p	41,5 p	63,2-76,7 p
$\mathcal{N}_{\ell q}$	sans dim.	10000-13000 p	34500 p	87000-154000 p
$\mathcal{K}$	$Å^3$/moléc.	72 - 93 p	166 ± 12	240 - 425 p
ρP^{-1}	10^{-6} $torr^{-1}$	2,3 - 3,0 p	5,36±0,39	7,7 - 13,7 p
τP	10^{-8} s.torr	4,96±0,28	5,69±0,17	3,4 - 6,1 c
σ_d	$Å^2$	136 ± 8	161 ± 5	180 - 330 c
$T_f P^2$	10^{-2} s.$torr^2$	1,6 - 2,2 c	1,06±0,05	0,429±0,023
$H_1^\star$	G	1,0 - 1,2 c	9,59±0,28	38,1 ± 1,6
$^{87}P^\star$	torr	0,23-0,27 c	2,40±0,10	5,7 - 10,1 c
$^{87}\mathcal{A}^\star$	s^{-1}	2,20±0,16	361 ± 17	5000-15000 c
γ/h	MHz	0,09-0,11 c	0,647±0,018 c	1,4 - 1,7 c

Table I. Paramètres des molécules RbAr, RbKr, RbXe à l'équilibre thermique à 300°K.

r_m, ε = paramètres du potentiel (Lennard-Jones 12-6); $N^\star$ = val. quad. moyenne du nb. quant. de rotation; $\mathcal{N}_{\ell q}$ = nb. total d'états liés et quasi-liés, compte tenu de la dégénérescence 2N+1; $\mathcal{K}$ = cste d'action de masse; $\rho = n_{RbG}/n_{Rb}$; τ = durée de vie moléculaire; σ_d = sec. eff. de destruction de la molécule; T_f = temps de formation (éq. (52)); $H_1^\star$ = champ moléculaire quad. moy.; $P^\star$ = pression "intermédiaire" (éq. (68)); $\mathcal{A}^\star$ = amplitude maximum (éq. (71)); γ = coeff. de couplage spin-orbite.

Etiquette "p" : valeur dépendant uniquement du potentiel interatomique.

Etiquette "c" : valeur obtenue par usage combiné du potentiel et de nos mesures.

Pas d'étiquette : valeur tirée directement de nos mesures, sans recours au potentiel.

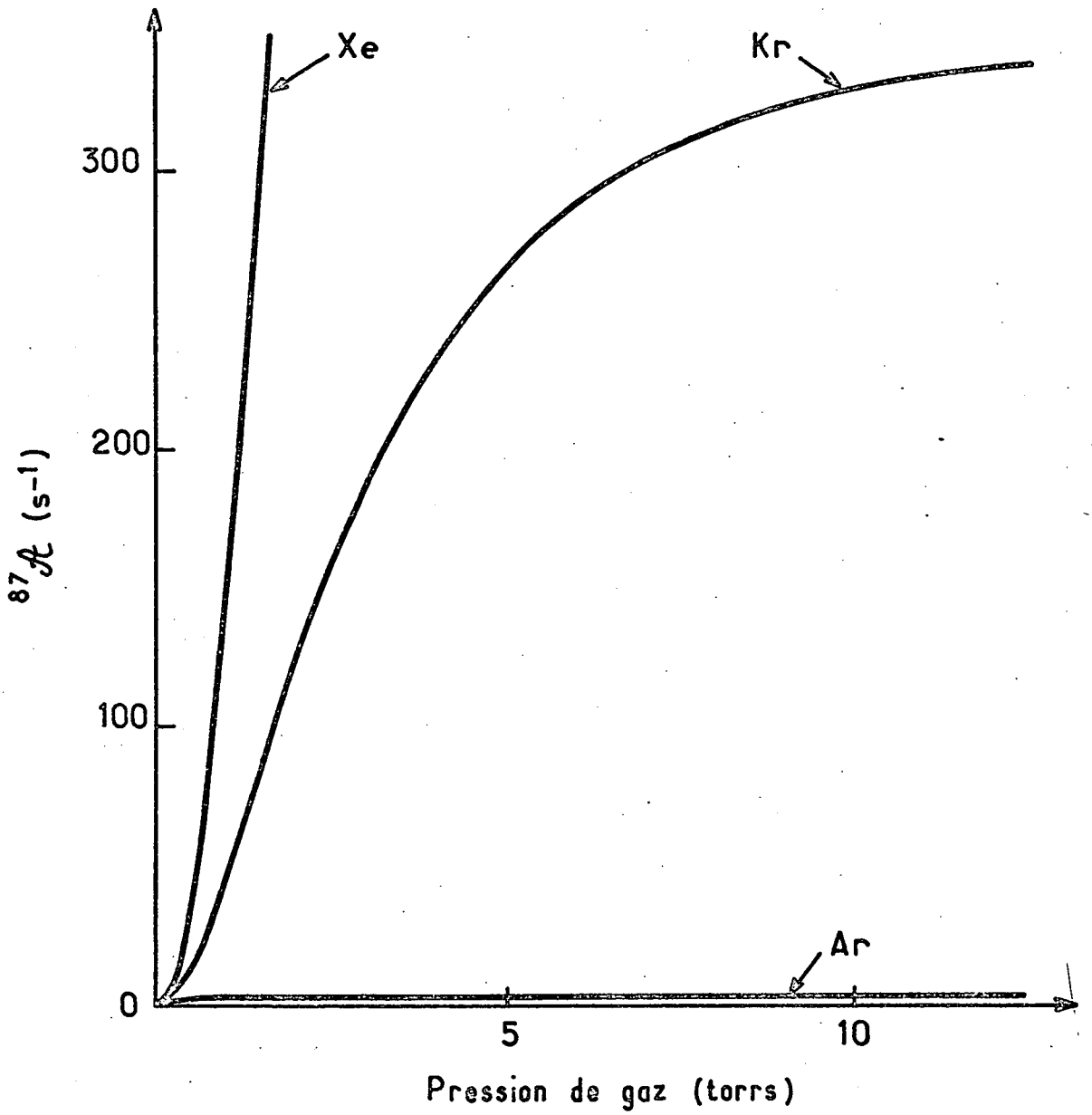


Fig. 16

Au lieu de la quantité $\mathcal{K}$ on peut calculer la proportion $\rho = n_{RbKr}/n_{Rb}$ d'atomes de rubidium engagés dans une molécule RbKr. On obtient

$$\rho = \frac{n_{RbKr}}{n_{Rb}} = (5,36 \pm 0,39).\ 10^{-6}\ P\ (\text{torrs}).$$

On voit qu'à une pression de krypton de 1 torr, par exemple, environ 1 atome de Rb sur 200 000 est engagé dans une molécule RbKr. La tension de vapeur de Rb à 27°C étant d'environ 4.10^{-7} torr, on voit qu'à une pression de Kr de 0,2 torr (la plus basse que nous ayons utilisée) la pression partielle des molécules RbKr n'est que de 4.10^{-13} torr. Cette valeur montre bien à quel point le processus de relaxation est sensible à l'existence de ces molécules.

Les paramètres relatifs à la molécule RbKr sont rassemblés dans la colonne centrale de la table I. Les valeurs étiquetées d'un "p" sont celles qui dépendent uniquement du potentiel interatomique; l'étiquette "c" désigne les valeurs obtenues par usage combiné du potentiel et de nos résultats de mesures; enfin les valeurs sans étiquette sont celles qu'on déduit directement de nos mesures, sans recours au potentiel.

III - *RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX COLLISIONS LIANTES AVEC L'ARGON OU LE XENON* :

Nous allons maintenant présenter les résultats relatifs à l'argon et au xénon. Nous venons de voir que dans le cas du krypton les mesures peuvent être effectuées dans une zone de pression suffisamment large pour que les collisions liantes soient tantôt fortes, tantôt faibles, tantôt intermédiaires. Ceci permet de tester complètement la théorie et de déterminer tous les paramètres. Dans le cas de l'argon ou du xénon on constate expérimentalement que ceci n'est plus possible; on s'en rendra facilement compte en observant la figure 16, qui permet de comparer les variations de l'amplitude $\mathcal{A}$ (P) en fonction de la pression P pour Ar, Kr et Xe.

Considérons d'abord le cas de l'argon. Il apparaît expérimentalement que la relaxation par collisions liantes avec l'argon, beaucoup plus faible qu'avec le krypton, est pratiquement masquée par la relaxation sur la paroi

enduite —qui n'est pourtant que de 1 s^{-1}. Aussi la relaxation par collisions liantes ne peut-elle en pratique être observée que lorsqu'elle est maximum, c'est-à-dire dans la zone de "pression forte" où $P \gg P^{\star}$ (c'est-à-dire la zone où les collisions liantes sont faibles). Dans cette zone (cf. fig. 17) l'amplitude $\mathcal{A}$ est égale à sa valeur maximum $\mathcal{A}^{\star}$ et indépendante de la pression, comme le prévoit la théorie; la largeur ΔH_0 est proportionnelle à la pression et le coefficient de proportionnalité donne la durée de vie. On obtient ainsi, pour la molécule RbAr :

$$\text{RbAr} \quad \begin{cases} {}^{87}\mathcal{A}^{\star} = 2{,}20 \pm 0{,}16\ s^{-1}\ , \\ \tau\ (s) = (4{,}96 \pm 0{,}28).10^{-8}/P\ (\text{torrs}). \end{cases}$$

Le cas du xénon est à l'opposé de celui de l'argon : on observe expérimentalement que la désorientation par collisions liantes avec le xénon est beaucoup plus rapide qu'avec le krypton, de sorte que lorsque la pression croît les temps de relaxation deviennent rapidement trop courts pour être mesurés (notre montage ne permet pas de mesurer des temps de relaxation inférieurs à 0,5 ms). Finalement, seule la zone "basse pression" ($P \ll P^{\star}$) est accessible aux mesures (fig. 18). Dans cette région, l'amplitude $\mathcal{A}$ varie paraboliquement comme P^2, et la courbure de la parabole donne $1/T_f$ (remarquons au passage que cette variation parabolique, peu visible dans le cas du krypton, est ici très nette : la courbe en trait plein de la fig. 18-a est une parabole et les points expérimentaux s'y placent de façon remarquable). Aucune variation de la largeur avec la pression n'est décelable (ceci est cohérent avec la variation parabolique de $\mathcal{A}$; cf. ch. II § III.2). De la valeur de ΔH_0 on déduit le champ moléculaire quadratique moyen $H_1^{\star}$. On obtient ainsi, pour la molécule RbXe :

$$\text{RbXe} \quad \begin{cases} T_f\ (s) = (4{,}29 \pm 0{,}23).10^{-3}/P^2\ (\text{torr}^2)\ , \\ H_1^{\star} = 38{,}1 \pm 1{,}6\ G. \end{cases}$$

On voit donc que dans le cas de l'argon comme dans celui du xénon, l'expérience permet de déterminer seulement deux paramètres, alors que la théorie en requiert trois (ch. II § IV). Ce défaut d'un paramètre empêche donc de tester complètement la théorie dans le cas de l'argon ou du xénon. Mais de plus il nous prive de tous les autres paramètres qui auraient pu être déduits des trois fondamentaux.

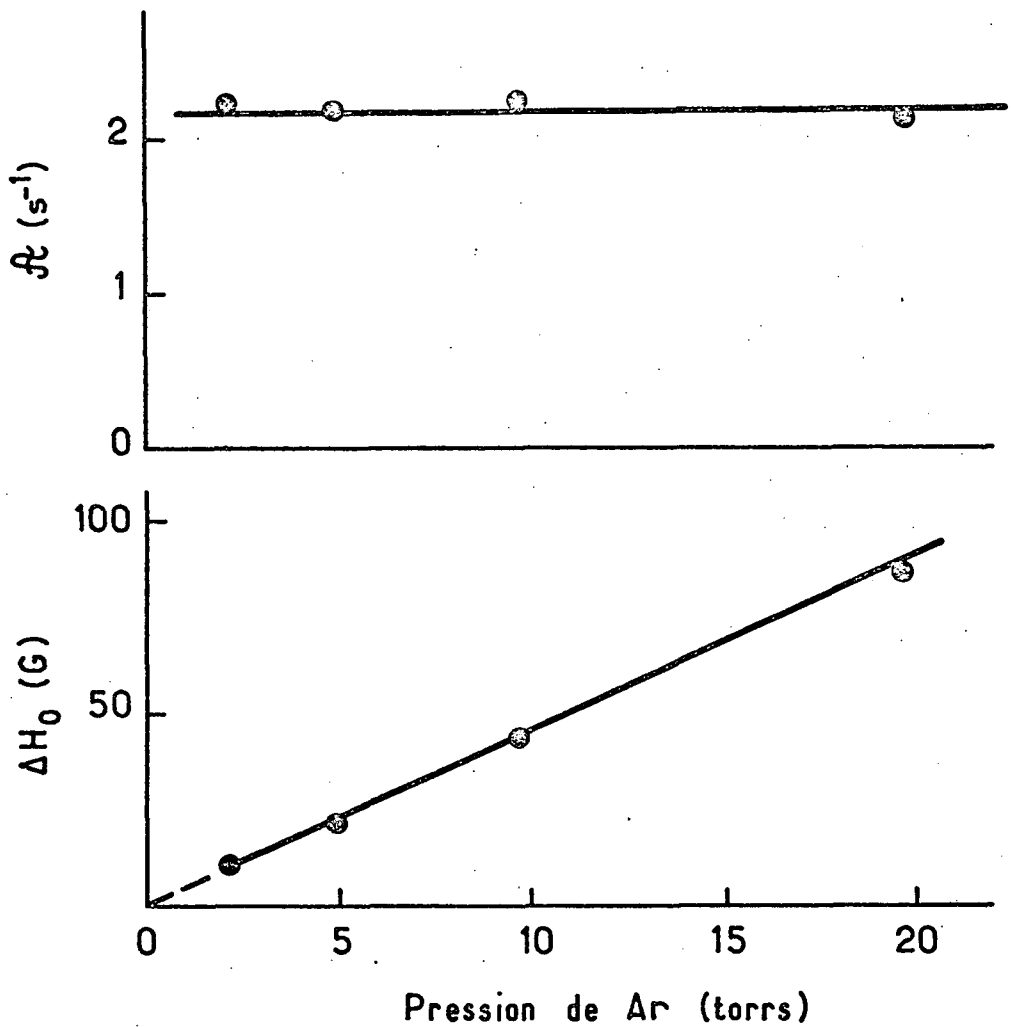

2
1
0
$\mathcal{R}$ (s^{-1})
100
50
ΔH_0 (G)
0
5
10
15
20
Pression de Ar (torrs)

Fig-17

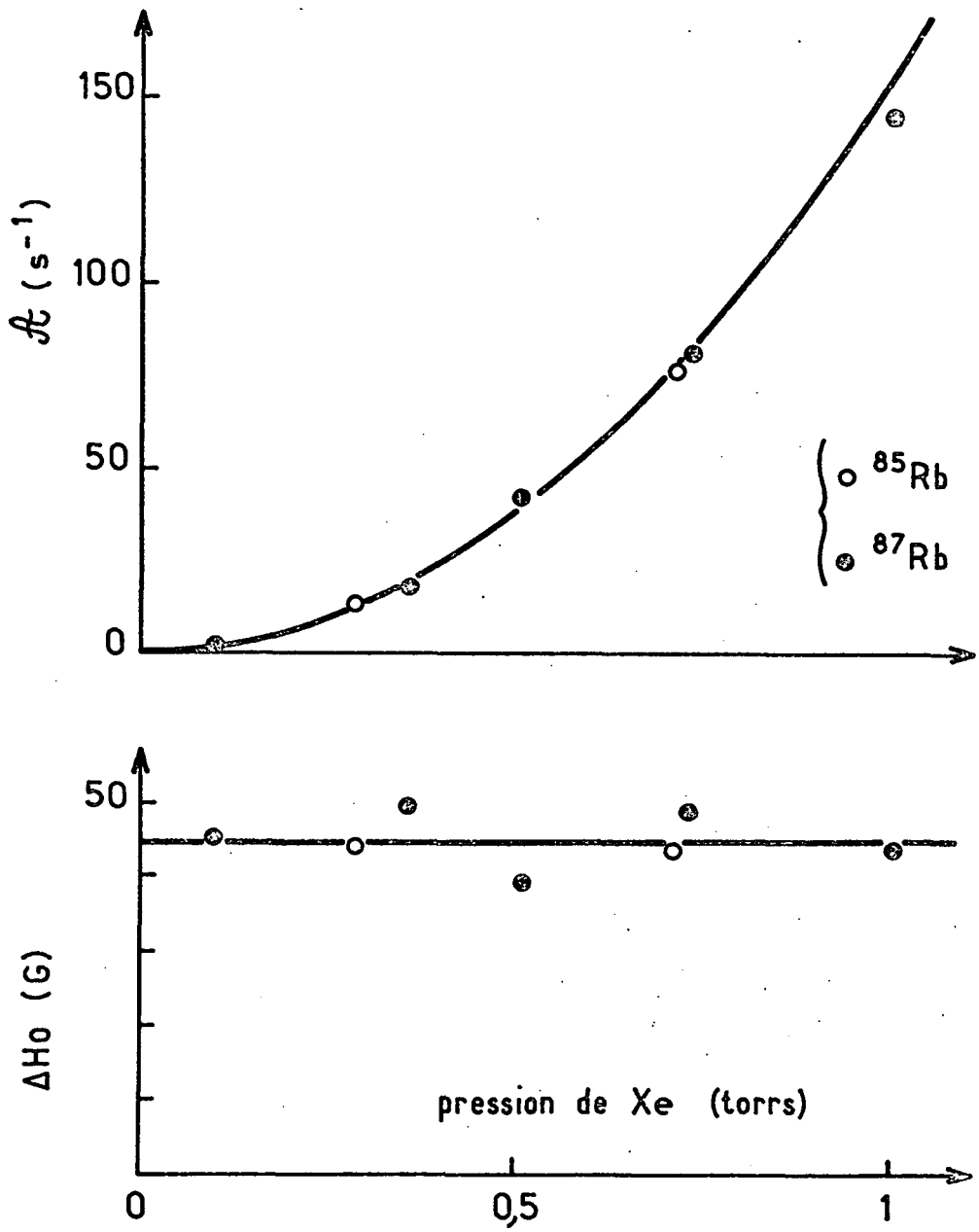

150
100
50
0
$\mathcal{A}$ (s^{-1})
^{85}Rb
^{87}Rb
50
ΔHo (G)
pression de Xe (torrs)
0
0,5
1

Fig _18

On est donc amené à chercher --ailleurs que dans nos mesures— une troisième information qui, combinée aux deux dont nous disposons déjà, permettrait de déterminer tous les paramètres moléculaires. Or, en principe, cette troisième information existe : c'est la constante d'action de masse $\mathcal{K}$, que l'on peut calculer théoriquement à partir du potentiel interatomique. Nous avons vu que dans le cas du krypton l'accord entre cette valeur théorique et la valeur expérimentale était très bon.

Malheureusement, les potentiels interatomiques des paires Rb-Ar et Rb-Xe n'ont, à notre connaissance, pas encore été mesurés : nous n'avons trouvé dans la littérature que des évaluations théoriques [72], ou des données expérimentales relatives à d'autres paires alcalin-gaz-rare [46][47][73]. Après examen de toutes ces valeurs nous croyons raisonnable d'admettre, pour les paramètres des potentiels Rb-Ar et Rb-Xe, les estimations suivantes ☆) :

$$\text{Rb-Ar} \begin{cases} 5{,}0 \leqslant r_m \leqslant 5{,}3 & (\text{Å}) , \\ 0{,}54 \leqslant \varepsilon \leqslant 0{,}57 & (10^{-2}\ \text{eV}) , \end{cases}$$

$$\text{Rb-Xe} \begin{cases} 5{,}0 \leqslant r_m \leqslant 5{,}6 & (\text{Å}) , \\ 1{,}2 \leqslant \varepsilon \leqslant 1{,}4 & (10^{-2}\ \text{eV}) . \end{cases}$$

Partant de ces valeurs nous pouvons alors calculer des encadrements pour la constante d'action de masse $\mathcal{K}$ et les autres paramètres moléculaires; les résultats obtenus sont rassemblés dans la table I.

Comparaison des trois molécules RbAr, RbKr et RbXe :

- Potentiel interatomique :

On constate que les trois paires ont pratiquement même distance interatomique d'équilibre r_m et que les profondeurs ε des trois potentiels sont du même ordre de grandeur.

- Durée de vie; section efficace de destruction :

La durée de vie de la molécule dépend essentiellement des grandeurs suivantes [60] :

☆) *Nous admettons également la forme Lennard-Jones 12-6.*

* énergie de l'atome incident dans le référentiel propre de la molécule; à température donnée (ici 300°K), cette énergie est fonction des masses de l'atome et de la molécule.

* fraction de cette énergie transférée aux degrés de liberté internes de la molécule; cette fraction dépend des masses des trois atomes et de leurs potentiels d'interaction deux à deux.

* énergie moyenne nécessaire pour rompre la molécule; cette énergie est fonction du spectre de la molécule, c'est-à-dire de sa masse réduite et du potentiel.

Finalement, la durée de vie ainsi que la section efficace correspondante sont fonctions des masses et des potentiels. Les ordres de grandeur étant sensiblement les mêmes pour les trois molécules, on s'attend à ce que leurs durées de vie à pression donnée (c'est-à-dire τP) et leurs sections efficaces de destruction σ_d soient du même ordre de grandeur. C'est bien ce qu'on observe sur la table I.

- Nombre total d'états moléculaires :

Considérons maintenant le nombre total $\mathcal{N}_{\ell q}$ d'états moléculaires liés et quasi-liés. D'après le raisonnement approximatif du ch. I § V (remarque), on s'attend à ce que la quantité $\mathcal{N}_{\ell q} / (\mu \varepsilon r_m^2)^{3/2}$ soit grossièrement la même pour les trois molécules. Lorsqu'on évalue cette quantité à partir des valeurs de la table I, on trouve des valeurs proportionnelles à 1; 0,97; 1,02. L'accord est excellent.

On peut évaluer ce nombre $\mathcal{N}_{\ell q}$ d'une autre façon. Supposons d'abord pour simplifier que la molécule possède un seul niveau de vibration, dans lequel le nombre de rotation N va de 0 à une certaine valeur maximum N'. Le nombre d'états serait alors :

$$1 + 3 + \ldots + (2N+1) + \ldots + (2N'+1) = (N'+1)^2 \# N'^2$$

Il varierait donc approximativement comme le carré du nombre quantique de rotation maximum, c'est-à-dire encore comme N^{*2}. Mais en fait il y a plusieurs niveaux de vibration. Leur nombre doit en gros être proportionnel à $\varepsilon/h\nu_{vib}$, où ν_{vib} est l'ordre de grandeur de la fréquence de vibration. On peut assimiler grossièrement la vibration de la molécule à celle d'une masse μ accrochée à un ressort de dureté k proportionnelle à dU/dr, c'est-à-dire à ε/r_m, et dont la fréquence

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

est donc proportionnelle à $(\varepsilon/\mu r_m)^{1/2}$. Par suite, le nombre de niveaux de vibration doit varier en gros comme $(\varepsilon\mu r_m)^{1/2}$, et $\mathcal{N}_{\ell q}$ comme $N^{\star 2}\ (\varepsilon\mu r_m)^{1/2}$, donc la quantité

$$\mathcal{N}_{\ell q} \ / \ N^{\star 2} \sqrt{\varepsilon\mu r_m}$$

doit être sensiblement constante. Si l'on évalue cette quantité à partir de la table I pour les trois molécules RbAr, RbKr et RbXe, on trouve en effet des valeurs proportionnelles à 1; 1,07; 0,96 c'est-à-dire pratiquement égales vu la nature très grossière des calculs.

- Moment orbital quadratique moyen :

En comparant les deux évaluations de $\mathcal{N}_{\ell q}$ on trouve que le moment orbital quadratique moyen $N^{\star}$ varie comme

$$N^{\star} \propto \mu^{1/2}\ \varepsilon^{1/2}\ r_m^{5/4} .$$

En évaluant à partir de la table I la quantité $N^{\star} / (\mu^{1/2}\ \varepsilon^{1/2}\ r_m^{5/4})$ pour les trois molécules, on trouve en effet des nombres proportionnels à 1; 0,95; 1,05. On pourrait évaluer différemment la variation de $N^{\star}$: on peut en effet admettre raisonnablement que $N^{\star}$ est proportionnelle à la valeur "critique" N_c au-delà de laquelle la courbe du potentiel $U_N(r)$ ne présente plus de puits. On calcule très facilement N_c en écrivant que la courbe $U_{N_c}(r)$ correspondante possède un point d'inflexion à tangente horizontale. On obtient alors

$$N^{\star} \propto \mu^{1/2}\ \varepsilon^{1/2}\ r_m ,$$

qui diffère de la relation précédemment donnée. Toutefois, étant donné le caractère très grossier de tous ces raisonnements, qui ne constituent en aucune manière des démonstrations correctes, on ne doit pas considérer qu'il y ait contradiction, mais seulement que les deux méthodes conduisent à deux formules semi-empiriques voisines (l'une donne r_m^1 , l'autre $r_m^{1,25}$). Il est évidemment exclu de départager ces deux formules, puisque r_m est pratiquement le même pour les trois paires.

• Constante d'action de masse :

Remarquons maintenant que, malgré la différence notable entre les valeurs du nombre total d'états $\mathcal{N}_{\ell q}$, les valeurs de la constante d'action de masse $\mathcal{K}$ (c'est-à-dire encore de la proportion ρ d'atomes de rubidium liés) sont beaucoup plus voisines. La raison physique en est la suivante : la cause prédominante de l'accroissement de $\mathcal{N}_{\ell q}$ lorsqu'on passe de l'argon au krypton puis au xénon est que par suite de l'accroissement de la masse réduite μ les états liés se resserrent dans le puits et sont donc plus nombreux (nous avons vu que l'écart entre niveaux de vibration, c'est-à-dire la fréquence de vibration ν_{vib}, est proportionnelle à $1/\sqrt{\mu}$; de plus, à N fixé la fréquence de rotation est proportionnelle à $1/\mu$). Mais simultanément les états non-liés "se resserrent" de façon correspondante et lorsqu'on fait le rapport du nombre des états moléculaires à celui des états non-liés la masse réduite s'élimine : la constante d'action de masse $\mathcal{K}$ est donc approximativement indépendante de la masse réduite, conformément à l'évaluation du ch. I § V.

• Vitesse de formation :

Puisque les trois molécules ont des durées de vie et des constantes d'action de masse du même ordre de grandeur, d'après la relation (54) leurs vitesses de formation T_f^{-1} doivent également être du même ordre. C'est bien ce qu'indique en effet la table I.

Jusqu'ici nous n'avons examiné que les grandeurs purement orbitales; voyons maintenant celles qui concernent le couplage spin-orbite.

• Constante de couplage spin-orbite :

La table I montre que la constante de couplage spin-orbite γ s'accroît de façon importante lorsqu'on passe de l'argon au krypton puis au xénon. Etant donné le caractère très complexe de cette constante (dont la valeur dépend des fonctions d'onde des deux atomes de la molécule, ainsi que de leur déformation sous l'effet simultané de l'interaction entre atomes et de la rotation moléculaire) nous nous bornerons à constater cet accroissement sans chercher à l'expliquer.

• Champ moléculaire quadratique moyen :

Le champ moléculaire quadratique moyen $H_1^\star \propto \gamma N^\star$ s'accroît encore davantage, puisqu'il reflète les accroissements conjugués de la constante de couplage spin-orbite γ et du moment orbital quadratique moyen $N^\star$. Nous trouvons

que H_1^* est environ 40 fois plus grand pour RbXe que pour RbAr.

- Pression caractéristique :

La pression caractéristique P^* est définie par $\omega_1^* \tau^* = 1$, où ω_1^* est la fréquence de Larmor dans le champ H_1^* et τ^* la durée de vie correspondant à la pression P^*. Puisqu'à pression de gaz égale les trois molécules ont sensiblement même durée de vie, par suite la pression P^* doit varier sensiblement comme H_1^*. C'est bien ce que confirme la table I.

- Vitesse de relaxation maximum :

Enfin la vitesse de relaxation maximum $\mathcal{A}^*$ est proportionnelle à $H_1^{*2}\tau^2/T_f$ (éq. (71)). Comme τ et T_f ont sensiblement même valeur pour les trois molécules, $\mathcal{A}^*$ doit varier à peu près comme H_1^{*2} : l'accroissement déjà très important de H_1^* se trouve donc élevé au carré dans $\mathcal{A}^*$. Le résultat est que la relaxation de Rb par collisions liantes avec Ar, Kr et Xe, qui est qualitativement identique dans les trois cas, présente du point de vue quantitatif une différence considérable. Ce fait est illustré par la figure 16, déjà présentée au début de ce paragraphe.

IV - *EFFET DES COLLISIONS BINAIRES RESONNANTES DANS LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES* :

Nous avons signalé, dans la partie théorique (ch. II, fin du § VI), que, par suite de la formation et de la destruction des états quasi-liés par processus binaires, à pression suffisamment basse la vitesse de relaxation par collisions liantes en champ nul $\mathcal{A}$ (P) doit varier non comme P^2 mais comme P. Des résultats expérimentaux très récents semblent confirmer cette prédiction : il s'agit de trois mesures effectuées sur ^{87}Rb dans des cellules enduites, à des pressions de krypton de 0,25; 0,13 et 0,08 torr. La table II donne les valeurs expérimentales obtenues pour l'amplitude $\mathcal{A}$ et la largeur ΔH_0, ainsi que les valeurs théoriques correspondantes —calculées à partir des valeurs de la table I dans le cadre du modèle du chapitre II, c'est-à-dire en négligeant les processus binaires en question.

P	ΔH_0 th.	ΔH_0 exp.	$\mathcal{A}$ th.	$\mathcal{A}$ exp.	$\mathcal{A}_{ex.}/\mathcal{A}_{th.}$
0,25	11,52	11,80	3,77	4,12	1,09
0,13	11,37	10,81	1,04	1,26	1,21
0,08	11,33	10,59	0,40	0,59	1,48

Table II. (P en torr, ΔH_0 en gauss, $\mathcal{A}$ en s^{-1})

La précision de ces mesures est d'environ 8%. On voit que pour la largeur ΔH_0 il y a accord entre la théorie et l'expérience, tandis qu'au contraire les valeurs expérimentales de l'amplitude $\mathcal{A}$ sont nettement supérieures aux valeurs théoriques. On remarque que l'ordre de grandeur du désaccord, ainsi que son signe, sont compatibles avec les évaluations du ch. II § VI. Tout porte donc à croire qu'il s'agit bien là de l'effet des processus binaires de formation et de destruction des états quasi-liés. Il est clair, cependant, qu'une étude théorique et expérimentale plus poussée est nécessaire.

V - *EFFET D'UNE ADDITION D'HELIUM AU KRYPTON* :

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'expérience suivante : dans une cellule enduite contenant du ^{87}Rb et 0,97 torr de Kr on mesure la variation de la vitesse de relaxation longitudinale τ_n^{-1} en fonction du champ magnétique H_0. Puis on ajoute dans la cellule 53 torrs d'hélium et ensuite on refait la mesure. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 19. On constate que la courbe $\tau_n^{-1} = f(H_0)$ obtenue en présence d'hélium est beaucoup plus large et beaucoup moins haute que l'autre, mais que les deux ont sensiblement même valeur asymptotique.

Ce dernier résultat s'explique aisément par le fait que la relaxation par collisions soudaines avec l'hélium est extrêmement faible [15][16] (à 53 torrs, la contribution à τ_n^{*-1} est d'environ 0,1 s^{-1}).

Avant de chercher à expliquer les deux autres résultats remarquons d'abord que la relaxation par collisions liantes Rb-He est absolument négligeable :

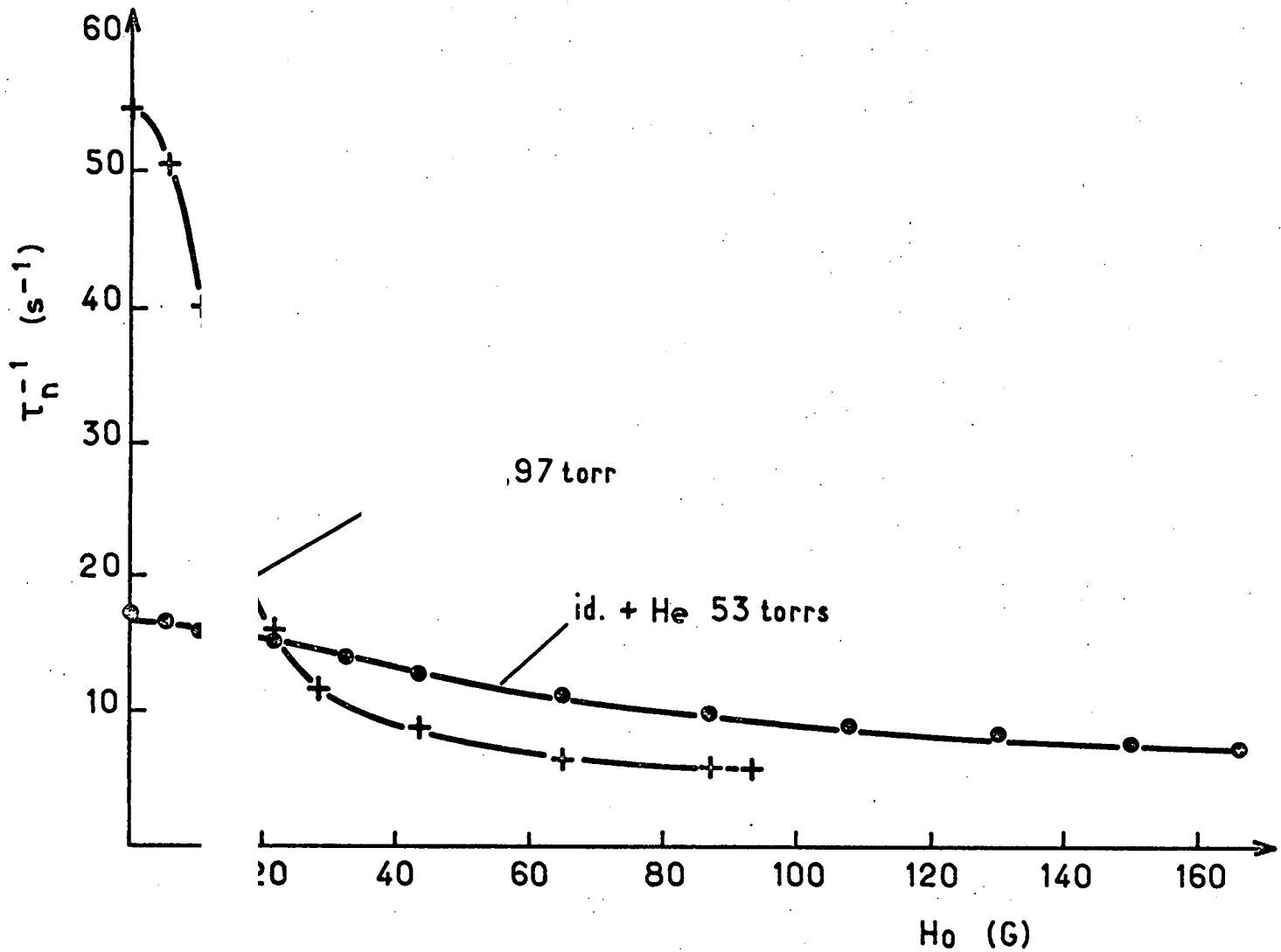

60
50
40
30
20
10
τ_n^{-1} (s^{-1})
,97 torr
id. + He 53 torrs
20
40
60
80
100
120
140
160
Ho (G)

Fig. 19

en effet, l'étude expérimentale de la relaxation de Rb en présence de He [15][16] (effectuée sur le même montage que nos propres mesures) n'a jamais révélé la moindre variation des vitesses de relaxation en fonction du champ magnétique, ni le moindre effet non-linéaire de la pression d'hélium.

Il est très probable que l'absence de relaxation par collisions liantes Rb-He est principalement due à la valeur très faible du champ moléculaire $H_1^\star$ dans la molécule RbHe. Faute de données expérimentales ☆) on ne peut à l'heure actuelle évaluer $H_1^\star$ que par l'argument approché suivant. La vitesse de relaxation par couplage spin-orbite au cours des collisions soudaines peut, d'après (96), s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{\tau_v} \left(\frac{\gamma_S \, h_1^\star}{\hbar} \right)^2 \tau_{coll}^2 ,$$

où $h_1^\star$ est le champ magnétique équivalent au couplage spin-orbite lors des collisions soudaines ($h_1^\star$ joue vis-à-vis des collisions soudaines un rôle analogue à celui de $H_1^\star$ vis-à-vis des collisions liantes). Les résultats expérimentaux des réf. [15][16] conduisent à une valeur de $h_1^\star$ environ 100 fois plus faible pour les collisions soudaines Rb-He que pour les collisions soudaines Rb-Kr. Il est vraisemblable qu'il en va approximativement de même pour le champ moléculaire $H_1^\star$, ce qui permet de supposer que la vitesse de relaxation maximum $\mathcal{A}^\star$ par collisions liantes est environ 10^4 fois plus faible dans He que dans Kr.

Le principal effet de l'addition d'hélium est d'augmenter la fréquence des collisions et, par suite, de diminuer la durée de vie τ des molécules RbKr. Remarquons qu'elle augmente de manière générale la fréquence des processus à 3 corps, elle a donc aussi pour effet de diminuer le temps de formation T_f de ces molécules : en effet, on a toujours, à l'équilibre thermodynamique, égalité entre les nombres de molécules RbKr formées et détruites par unité de temps et de volume, c'est-à-dire la relation

---

☆) *Le potentiel Rb-He n'est pour l'instant connu que par une évaluation théorique (réf. (72)), et la valeur de la constante de couplage spin-orbite γ dans la molécule RbHe est inconnue.*

$$\frac{n_{Rb}}{T_f} = \frac{n_{RbKr}}{\tau} ,$$

d'où

$$\frac{\tau}{T_f} = \frac{n_{RbKr}}{n_{Rb}} = \mathcal{K} \cdot n_{Kr} \qquad (113)$$

qui montre que le rapport τ/T_f est indépendant de la pression d'hélium.

C'est cette modification de τ et de T_f qui est responsable de la diminution de l'amplitude et de l'accroissement de la largeur de la courbe $\tau_n^{-1} = f(H_0)$. Nous allons essayer d'expliquer ceci quantitativement. Pour simplifier nous admettrons que dans toutes les molécules le champ moléculaire prend la même valeur $\omega_1^\star$ (nous verrons dans l'introduction du chapitre V que ceci ne change pas beaucoup les résultats). D'après (67), l'amplitude $\mathcal{A}$ est alors donnée par

$$\mathcal{A} = \frac{2}{3} \cdot \omega_1^\star \cdot \frac{\tau}{T_f} \cdot \frac{\omega_1^\star \tau}{1 + (\omega_1^\star \tau)^2} .$$

On a donc, respectivement avant et après l'introduction d'hélium :

$$\mathcal{A}' = \frac{2}{3} \omega_1^\star \frac{\tau'}{T_f'} \cdot \frac{\omega_1^\star \tau'}{1 + (\omega_1^\star \tau')^2} ,$$

$$\mathcal{A}'' = \frac{2}{3} \omega_1^\star \frac{\tau''}{T_f''} \cdot \frac{\omega_1^\star \tau''}{1 + (\omega_1^\star \tau'')^2} .$$

Faisant le rapport membre à membre et compte tenu du fait que d'après (113)

$$\frac{\tau'}{T_f'} = \frac{\tau''}{T_f''} ,$$

on obtient

$$\frac{\omega_1^\star \tau''}{1+(\omega_1^\star \tau'')^2} = \frac{\omega_2^\star \tau'}{1+(\omega_1^\star \tau')^2} \cdot \frac{\mathcal{A}''}{\mathcal{A}'} .$$

Ceci constitue une équation du second degré à l'inconnue $\omega_1^\star \tau''$. Cette équation admet deux solutions; on se convaincra sans peine que, du fait que $\mathcal{A}''/\mathcal{A}' < 1$, une de ces solutions est inférieure à $\omega_1^\star \tau'$ et l'autre supérieure. La solution

physique est évidemment la première, puisque l'addition d'hélium ne peut que raccourcir la durée de vie (donc $\tau'' < \tau'$).

Admettant que cette solution vérifie la relation $\omega_1^\star \tau'' \ll 1$ (ce que nous vérifierons a posteriori), nous obtenons

$$\omega_1^\star \tau'' \# \frac{\omega_1^\star \tau'}{1+(\omega_1^\star \tau')^2} \cdot \frac{\mathcal{A}''}{\mathcal{A}'} .$$

Mais $\omega_1^\star \tau' = \frac{P^\star}{P_{Kr}}$ (éq. 68) $= \frac{2,40}{0,97} = 2,47$;

$\mathcal{A}''/\mathcal{A}'$ se déduit de la figure 19 : on trouve

$$\mathcal{A}''/\mathcal{A}' \# 0,19 ,$$

d'où

$$\omega_1^\star \tau'' \# 6,68.10^{-2}$$

(on vérifie donc a posteriori l'hypothèse $\omega_1 \tau'' \ll 1$). On constate que la durée de vie est raccourcie par un facteur

$$\frac{\tau''}{\tau'} = \frac{6,68.10^{-2}}{2,47} \# 2,7.10^{-2} .$$

C'est évidemment à ce raccourcissement de la durée de vie qu'est dû l'élargissement de la courbe $\tau_n^{-1} = f(H_0)$. Essayons de calculer ceci quantitativement.
Du fait que $\omega_1 \tau'' \ll 1$, la largeur $\Delta H_0''$ en présence d'hélium est telle qu'en unités de pulsation

$$\Delta\omega_0'' .\tau'' = 1$$

(cf. (73)). On a donc :

$$\frac{\Delta H_0''}{H_1^\star} = \frac{\Delta\omega_0''}{\omega_1^\star} = \frac{\Delta\omega_0'' .\tau''}{\omega_1^\star .\tau''} = \frac{1}{6,68.10^{-2}} . \# 15 ,$$

d'où

$$\Delta H_0'' \# 15 H_1^\star \# 144 \text{ G}.$$

Or la figure 19 donne expérimentalement $\Delta H_0'' \approx 70 \pm 10$ G. Il y a donc désaccord par un facteur de l'ordre de 2.

Il est peu vraisemblable que le caractère simpliste du calcul précédent (qui en particulier néglige la distribution de ω_1) soit seul responsable de ce désaccord, lequel reste donc pour l'instant inexpliqué. Cependant, il est clair qu'on ne peut sérieusement bâtir une théorie sur le seul résultat de l'unique expérience rapportée ici.

Nous pensons que l'étude systématique de la relaxation de Rb en présence simultanée de Kr et He peut faire l'objet d'une étude fort intéressante. En effet, étant donné la très faible masse de l'hélium, lors d'une collision entre une molécule RbKr et un atome d'hélium l'énergie transférée à la molécule est très faible. Par suite, la probabilité des transitions de vibration-rotation sans rupture de la molécule doit être importante (il sera donc nécessaire de faire la distinction entre durée de vie moléculaire et temps de corrélation; comparer avec ch. I § VIII), ce qui permettrait peut-être d'étudier l'évolution de la molécule sous l'effet de ces collisions. Notons cependant que l'expérience décrite dans ce paragraphe permet de conclure que la section efficace moyenne de destruction de la molécule RbKr par collisions contre l'hélium est au moins 4 fois plus faible que la section efficace de destruction par collisions contre le krypton.

VI - *RELAXATION PAR COLLISIONS SOUDAINES ET PAR COLLISIONS SUR LA PAROI APRES DIFFUSION DANS LE GAZ* :

Nous avons vu (ch. III § V.1) que les vitesses de relaxation longitudinale sous l'effet des collisions binaires soudaines et des collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz s'obtiennent expérimentalement comme valeurs "asymptotiques" des courbes $1/\tau = f(H_0)$. Rappelons également que les vitesses de relaxation de $< \vec{S}.\vec{I} >$, indépendantes du champ magnétique dans la zone $\omega_0 << \omega_H$ considérée, sont uniquement dues à ces deux mêmes processus ☆).

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 20 à 27. Les figures 20 et 21 correspondent aux cellules enduites remplies de krypton; la

---

☆) *Rappelons qu'il s'agit des vitesses de relaxation hyperfine extrapolées à tension de vapeur de Rb nulle; cf. début du chapitre III.*

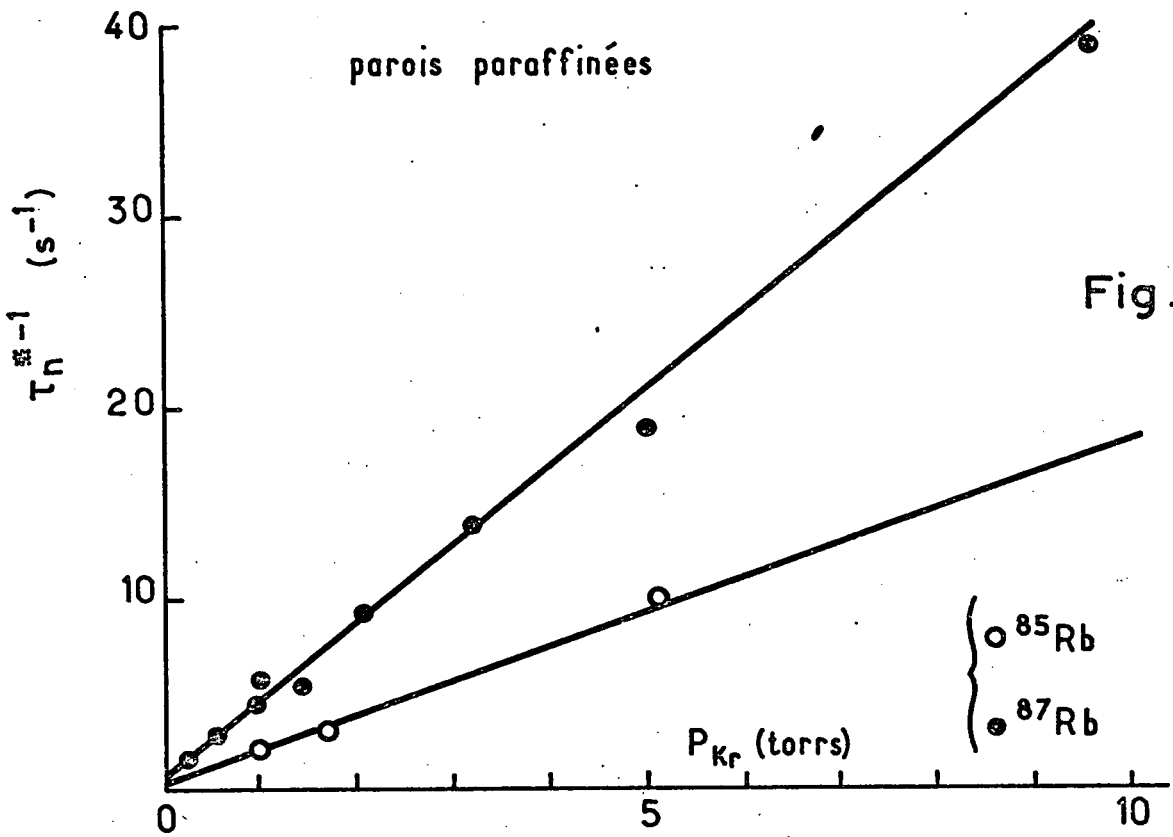

parois paraffinées
τ_n^{*-1} (s^{-1})
40
30
20
10
0
5
10
P_{Kr} (torrs)
^{85}Rb
^{87}Rb

Fig - 20

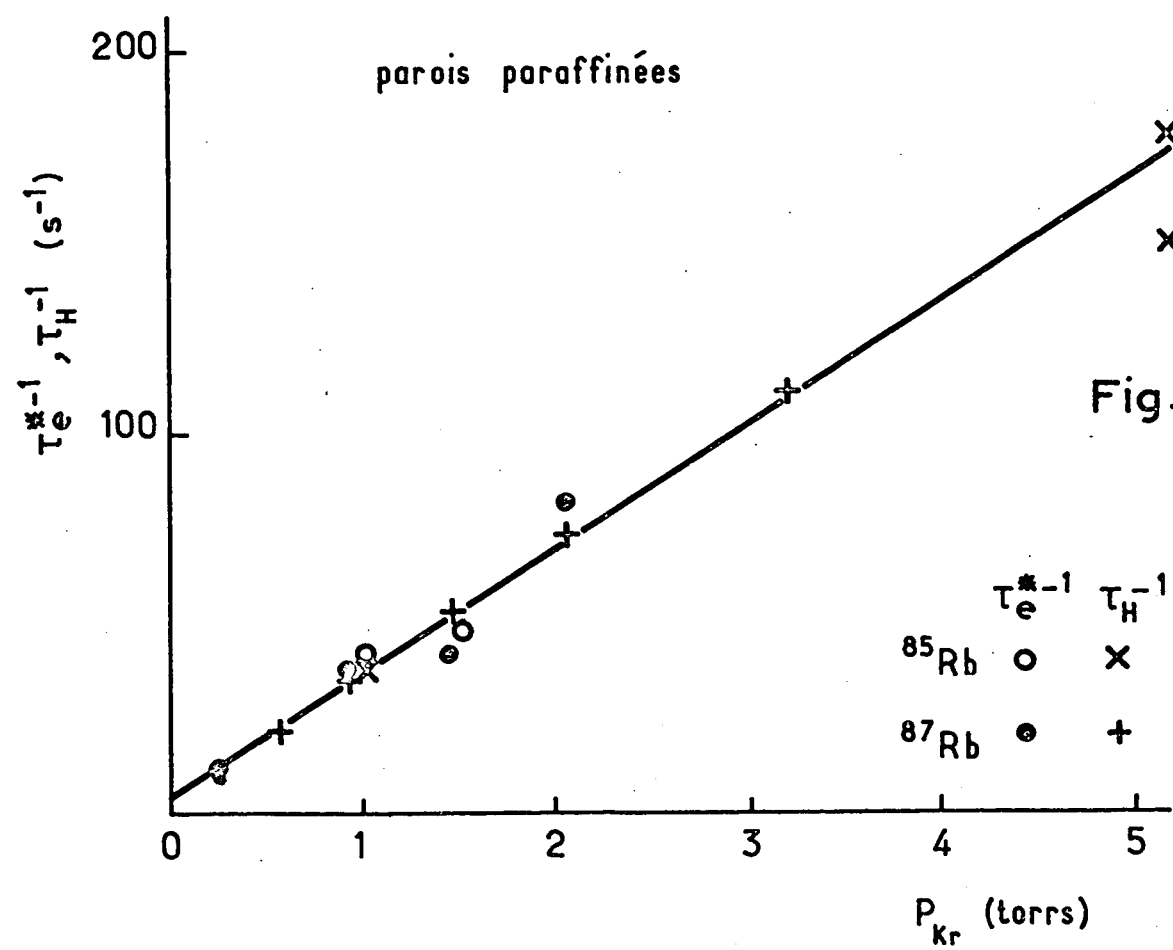

parois paraffinées
$\tau_e^{*-1}, \tau_H^{-1}$ (s^{-1})
200
100
0
1
2
3
4
5
P_{Kr} (torrs)
τ_e^{*-1} τ_H^{-1}
^{85}Rb
^{87}Rb

Fig - 21

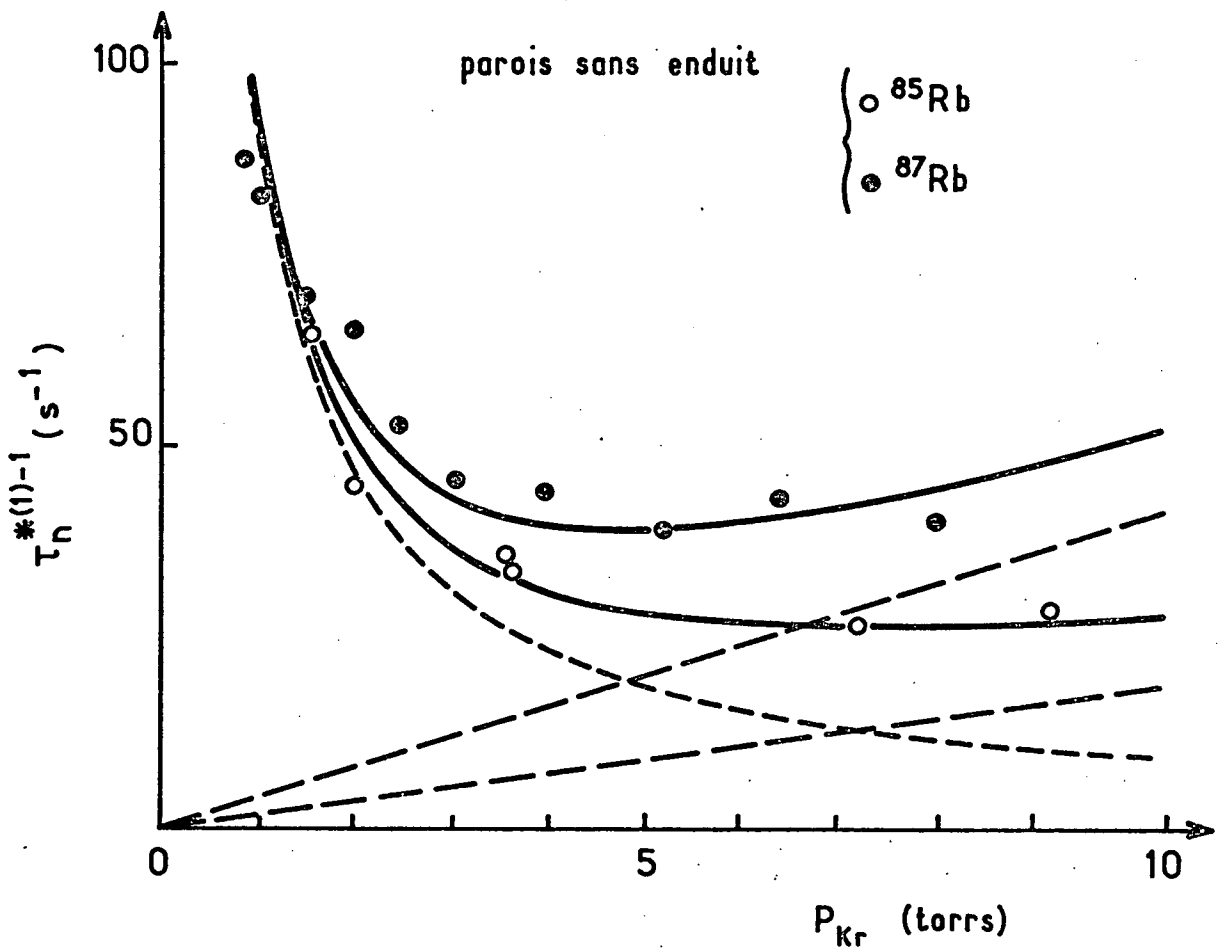


Fig. 22

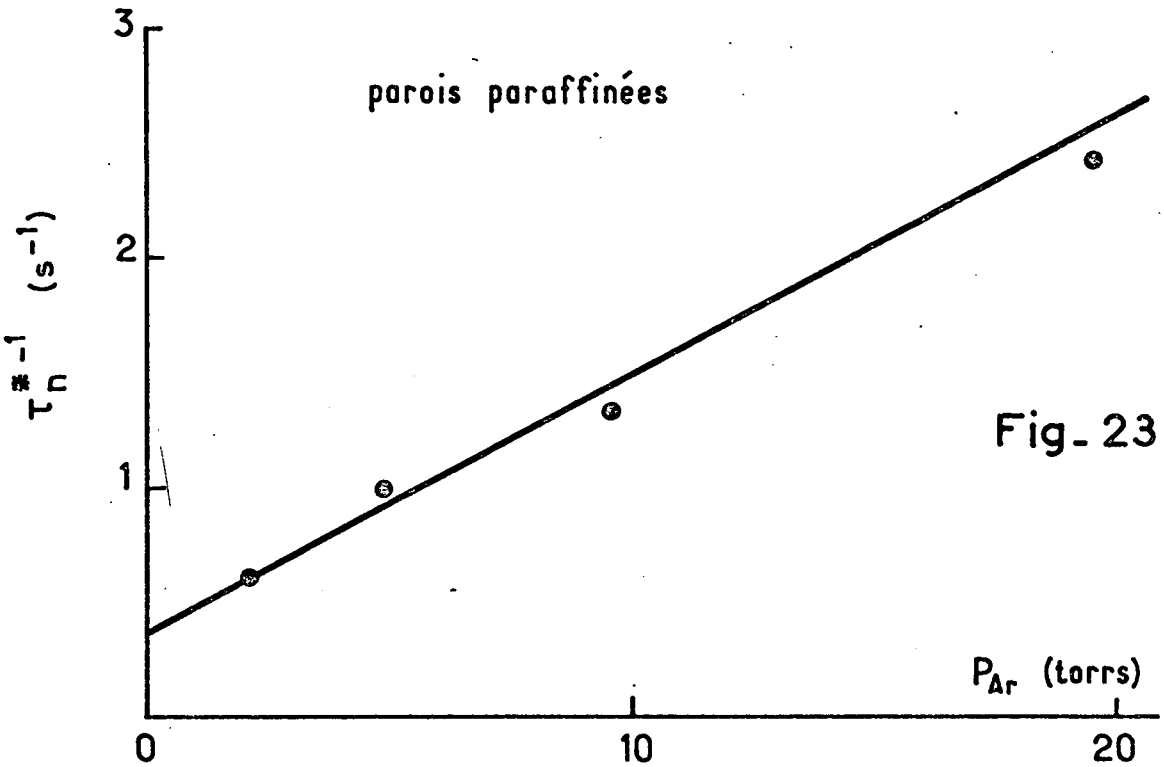

parois paraffinées
τ_n^{*-1} (s^{-1})
3
2
1
0
10
20
P_{Ar} (torrs)

Fig. 23

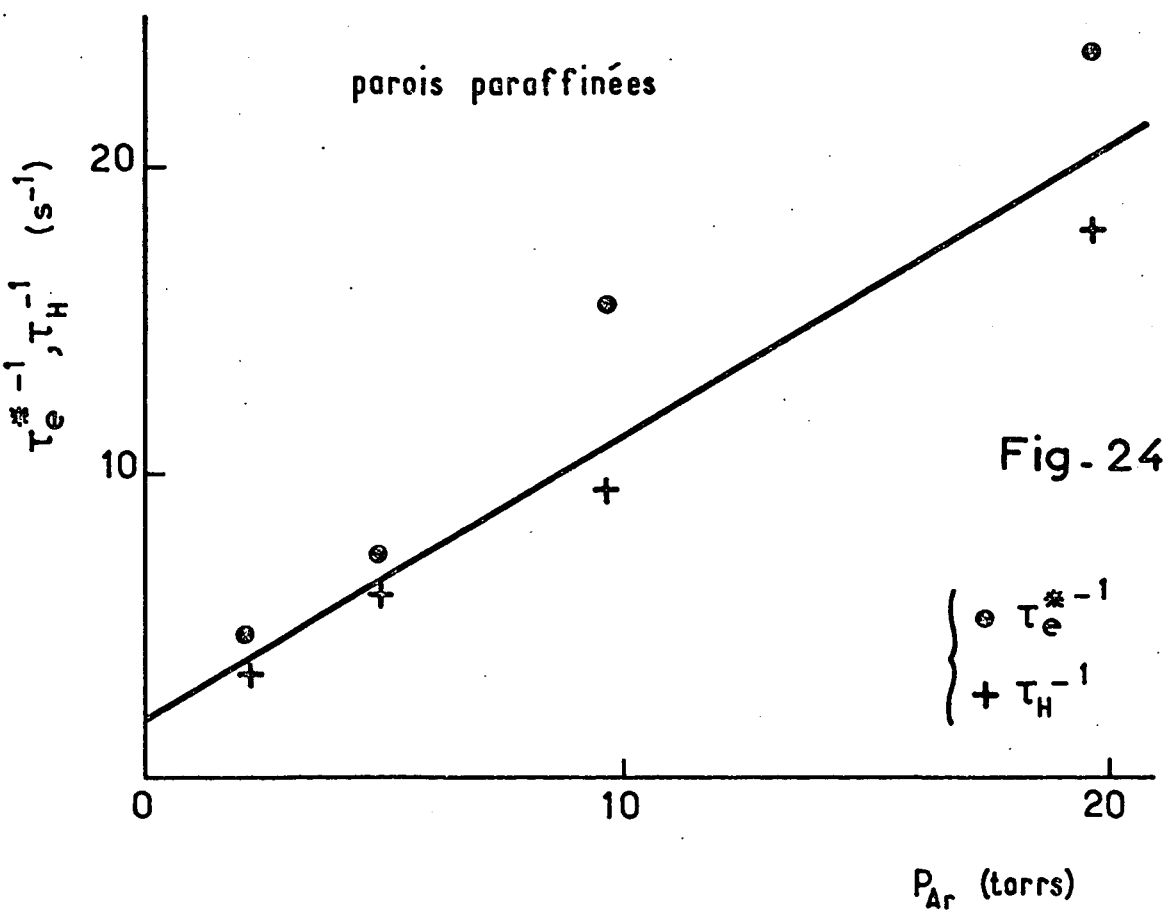

parois paraffinées
$\tau_e^{*-1}, \tau_H^{-1}$ (s^{-1})
20
10
0
10
20
P_{Ar} (torrs)
τ_e^{*-1}
τ_H^{-1}

Fig. 24

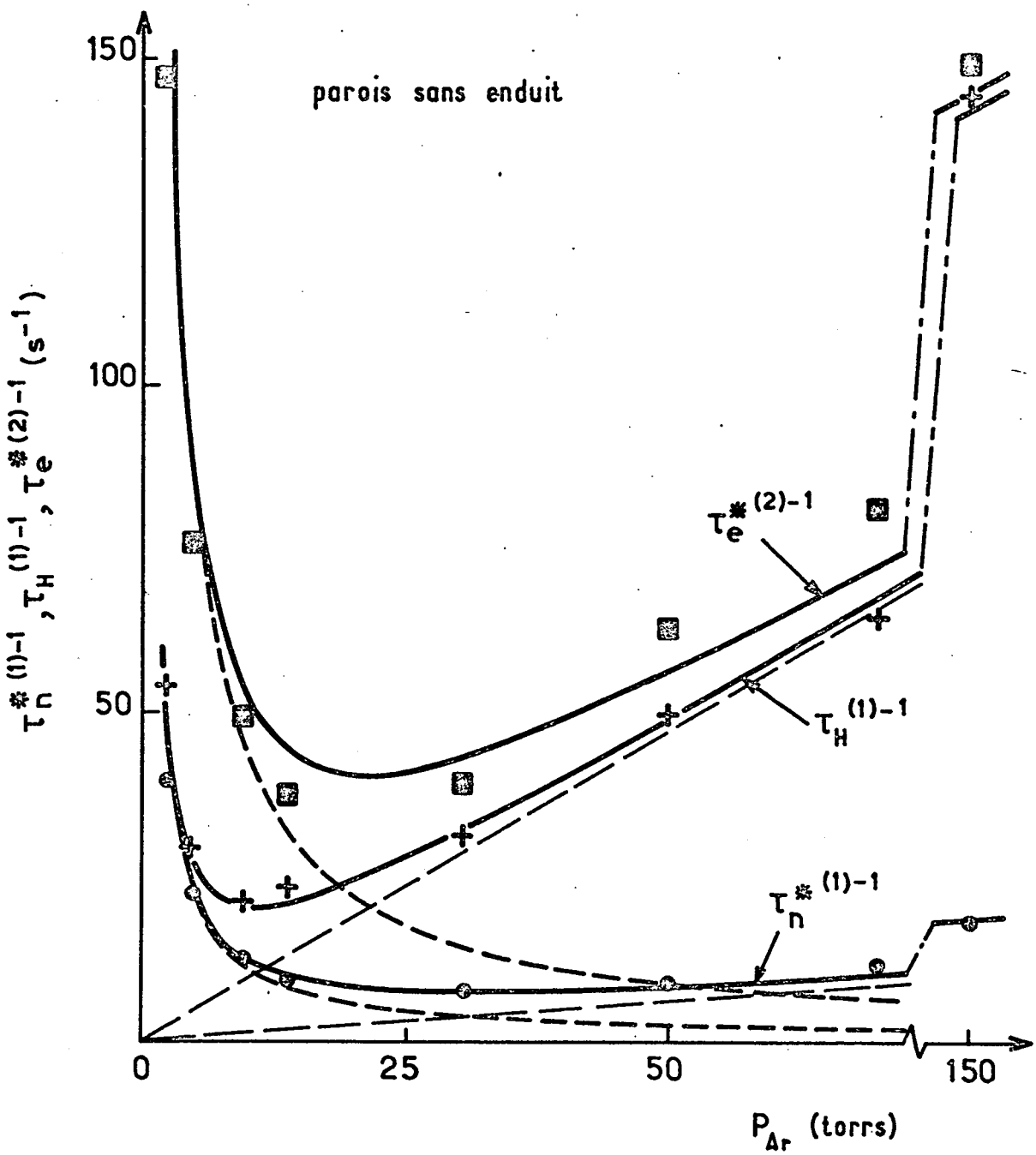

parois sans enduit
150
100
50
0
25
50
150
P_{Ar} (torrs)
$\tau_n^{*(1)-1}, \tau_H^{(1)-1}, \tau_e^{*(2)-1}$ (s^{-1})
$\tau_e^{*(2)-1}$
$\tau_H^{(1)-1}$
$\tau_n^{*(1)-1}$

Fig - 25

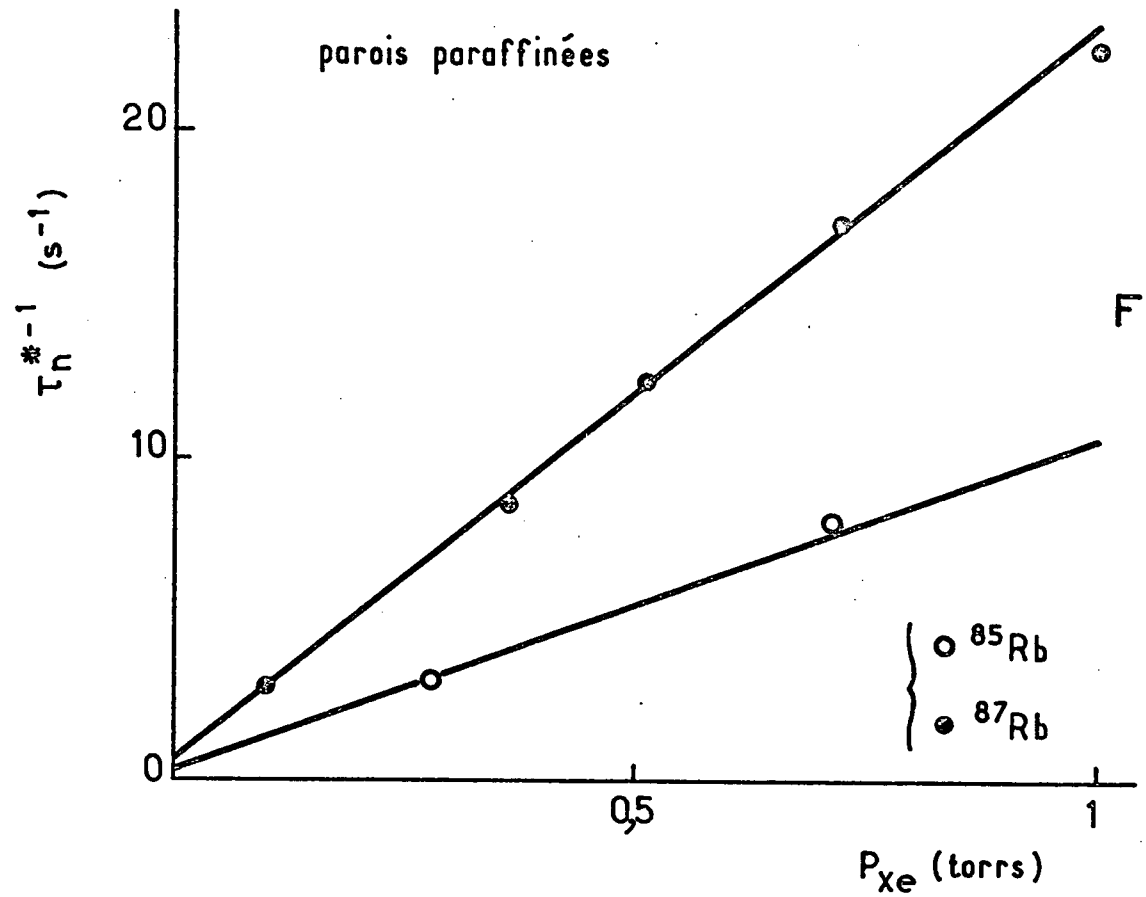

parois paraffinées
20
10
0
τ_n^{*-1} (s^{-1})
0,5
1
P_{Xe} (torrs)
^{85}Rb
^{87}Rb

Fig-26

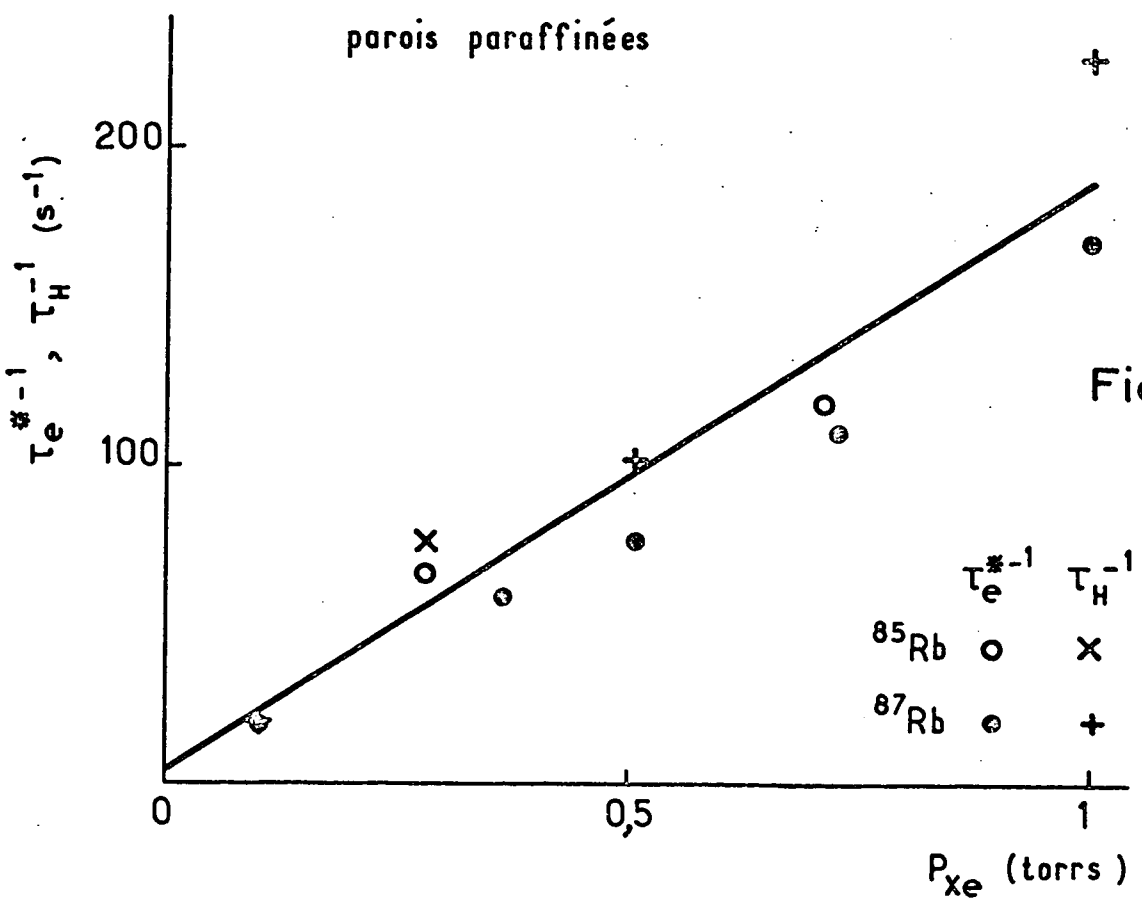

parois paraffinées
200
100
τ_e^{*-1} , τ_H^{-1} (s^{-1})
0
0,5
1
P_{Xe} (torrs)
τ_e^{*-1} τ_H^{-1}
^{85}Rb
^{87}Rb

Fig-27

figure 22 aux cellules sans enduit remplies de krypton; les figures 23 et 24 aux cellules enduites remplies d'argon; la figure 25 aux cellules sans enduit remplies d'argon; les figures 26 et 27 aux cellules enduites remplies de xénon. Nous n'avons pas effectué de mesures dans des cellules sans enduit remplies de xénon.

Les expressions théoriques de ces vitesses de relaxation (rel. (107) et (108)) font intervenir (pour chaque gaz) 5 paramètres, à savoir :

$\frac{1}{T_n}$, $\frac{1}{T_e}$, $\frac{1}{T_H}$: vitesses de relaxation de $< I_z >$, $< Q_e >$ et $< \vec{S}.\vec{I} >$ sur la paroi enduite, en l'absence de gaz;

D_0 : coefficient de diffusion de Rb dans le gaz;

σ : section efficace de désorientation de Rb par collisions avec le gaz.

Les courbes théoriques des figures 20 à 27 sont obtenues en ajustant pour chaque gaz ces 5 paramètres ☆) de façon à reproduire au mieux l'ensemble de toutes les mesures relatives à ce gaz.

En pratique, nous dépouillons les courbes de relaxation de $< S_z >$ avec deux constantes de temps, celles de $< \vec{S}.\vec{I} >$ avec une seule constante de temps. Dans le cas d'une cellule enduite les trois constantes de temps ainsi obtenues s'interprètent évidemment comme étant respectivement égales à τ_n , τ_e et τ_H correspondant au premier mode de diffusion, qui est le seul présent (cf. ch. III, § III.2.a). Dans le cas d'une cellule sans enduit l'expérience montre (fig. 22 et 25) qu'elles s'interprètent comme étant égales à $\tau_n^{(1)}$, $\tau_e^{(2)}$ et $\tau_H^{(1)}$ ☆☆). Le fait que l'on obtienne pour τ_e la constante de temps associée au second mode de diffusion tient à la méthode de dépouillement utilisée; cette remarque avait déjà été faite lors des mesures de relaxation de Rb en présence d'hélium [15][16]

☆) *4 seulement pour Xe : le coefficient de diffusion D_0 n'intervient pas, puisqu'on n'a effectué des mesures que dans des cellules enduites.*

☆☆) *Dans le cas du krypton, $\tau_e^{(2)}$ et $\tau_H^{(1)}$ étant très courtes nous avons mesuré seulement $\tau_n^{(1)}$.*

Etude physique des résultats :

- Caractère binaire des collisions soudaines :

Remarquons d'abord la nature linéaire de la variation de la contribution des collisions soudaines en fonction de la pression. Ceci confirme bien le caractère binaire des collisions soudaines.

- Nature de l'interaction au cours des collisions soudaines :

On constate que sur toutes les figures 20 à 27, il y a entre les points expérimentaux et les courbes théoriques un très bon accord quantitatif. Or, si un certain nombre de paramètres des courbes théoriques sont ajustés, par contre les pentes des droites représentant les contributions $1/T'_n$, $1/T'_e$ et $1/T'_H$ des collisions soudaines à la relaxation des observables $< I_z >$, $< Q_e >$ et $< \vec{S}.\vec{I} >$ sont exactement dans les rapports théoriques fixés par les relations (91), c'est-à-dire sont respectivement proportionnelles à $2/(2I+1)^2$, 1 et 1. Comme nous l'avions annoncé dans l'introduction de l'exposé, ce résultat montre clairement que l'interaction responsable de la désorientation au cours des collisions soudaines n'est certainement pas l'interaction hyperfine anisotrope $\vec{S}.\vec{I} - 3S_zI_z$ ni l'interaction nucléaire quadrupolaire $\vec{I}^2-3I_z^2$ et confirme au contraire l'hypothèse d'une désorientation par couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$ (cf. appendice A).

- Valeurs numériques des paramètres

La table III résume les valeurs obtenues pour les sections efficaces de désorientation σ et les coefficients de diffusion D_0. Afin de permettre une évaluation immédiate des vitesses de relaxation définies par les relations (107) et (108), nous donnons également dans cette table les valeurs des quantités $n_{G_0}\,\overline{v}_r\,\sigma/P_0$ et $\pi^2 D_0 P_0$. Insistons sur le fait que les valeurs données correspondent à la température des mesures, c'est-à-dire 27°C.

	Ar	Kr	Xe
$n_{G_0}\,\overline{v}_r\,\sigma/P_0$ (s^{-1}/torr)	0,95 ± 0,03	33,2 ± 1,5	185 ± 10
$\pi^2 D_0 P_0$ ($cm^2.s^{-1}.torr$)	1115 ± 83	960 ± 75	
σ (Å^2)	$(6,08 \pm 0,20).10^{-6}$	$(2,66 \pm 0,12).10^{-4}$	$(16,41 \pm 0,87).10^{-4}$
D_0 (cm^2/s)	0,139 ± 0,011	0,120 ± 0,010	

TABLE III - Section efficace de désorientation par collisions binaires et coefficient de diffusion à 27°C et 1 atmosphère ☆).

☆) *On rappelle que les barres d'erreur tabulées représentent l'incertitude quadratique moyenne; cf. ch. IV § II, 3e note de bas de page.*

• Valeur théorique du coefficient de diffusion :

A l'aide des formules et des tables données dans la réf. [74] nous avons calculé la valeur théorique D'_0 du coefficient de diffusion pour un potentiel de Lennard-Jones 12-6 (avec les valeurs de ε et r_m données dans la table I); on obtient, à 27°C et 1 atmosphère :

$$D'_0\ (Rb,\ Ar) = 0{,}096 - 0{,}110\ cm^2/s\ ,$$
$$D'_0\ (Rb,\ Kr) = 0{,}0915\ cm^2/s\ .$$

Le rapport de la valeur expérimentale à la valeur théorique est donc :

$$D_0(Rb,Ar)\ /\ D'_0(Rb,Ar) = 1{,}26 - 1{,}45\ ,$$
$$D_0(Rb,\ Kr)\ /\ D'_0(Rb,Kr) = 1{,}31 \pm 0{,}11\ .$$

Dans les deux cas, la valeur théorique est trop faible d'environ 30%. Ce désaccord pourrait peut-être être réduit par le choix d'un potentiel plus réaliste.

• Comparaison du couplage spin-orbite au cours des collisions soudaines et des collisions liantes :

Après avoir interprété l'ensemble des résultats expérimentaux, on remarque que la relaxation induite par les collisions liantes et celle induite par les collisions soudaines constituent deux sources distinctes de données relatives à l'interaction spin-orbite. Aussi est-on conduit à se poser la question suivante : peut-on rendre compte simultanément, au moyen d'une même fonction $\gamma(r)$ "physiquement raisonnable", de tous les résultats à la fois, c'est-à-dire de la section efficace σ de désorientation par collisions soudaines et du champ moléculaire $H_1^\star$? Nous allons d'abord montrer que pour les trois paires étudiées (Rb-Ar, Rb-Kr et Rb-Xe) il est raisonnable d'après les résultats de supposer que $\gamma(r)$ a sensiblement même forme et même portée. Nous verrons ensuite ce que l'on peut dire de cette portée.

La relation (96) montre que la section efficace σ est de la forme

$$\sigma = \frac{\mu^2}{\hbar^4}\ [\gamma(r_m)]^2\ r_m^{\ 6}.\ \mathcal{F}$$

(nous avons pris pour unité d'énergie $\gamma(r_m)$ au lieu de γ_0 et remplacé r_0 par sa valeur $r_m / \sqrt[6]{2}$; ceci revient à modifier la définition du facteur numérique). Dans cette relation, $\mathcal{F}$ est un "facteur de forme" qui dépend de la forme de la fonction $\gamma(r)$ et de la façon dont celle-ci est moyennée sur r lors de la collision (cf. (94)).

D'autre part la quantité

$$H_1^{\star 2} = \langle [\gamma(r)\ N]^2 \rangle / \gamma_S^2$$

(où la moyenne est d'abord prise sur r pour un niveau donné puis sur l'ensemble des niveaux de vibration-rotation) est de la forme

$$H_1^{\star 2} = N^{\star 2} \cdot [\gamma(r_m)]^2 \cdot f \ .$$

f est un facteur de forme caractéristique de la distribution de r dans les états liés. Cette distribution étant très étroite et localisée au voisinage de $r = r_m$, f est voisin de 1 (et a donc approximativement même valeur pour les trois molécules RbAr, RbKr et RbXe). Mais de la règle

$$N^{\star} \propto \mu^{1/2}\ \varepsilon^{1/2}\ r_m$$

(cf. § III) il résulte que

$$H_1^{\star 2} \propto \mu\ \varepsilon\ r_m^{\ 2}\ [\gamma(r_m)]^2 \ .$$

Supposons alors que pour les trois paires le potentiel spin-orbite $\gamma(r)$ ait même forme et même portée (en unités r_m, c'est-à-dire aussi en valeur absolue puisque r_m est quasiment le même). Le facteur de forme $\mathcal{F}$ est alors le même, par suite la quantité

$$\frac{\varepsilon\sigma}{\mu H_1^{\star 2}}$$

doit avoir approximativement même valeur pour les trois paires : on trouve effectivement des valeurs proportionnelles à 1; 0,6; 0,3 qui sont relativement voisines si l'on tient compte de ce que σ varie dans un facteur de 1 à 270. Il est donc raisonnable de supposer que $\gamma(r)$ a sensiblement même forme et même portée pour les trois paires.

• Portée du potentiel spin-orbite :

Toute l'information que donnent nos mesures au sujet du potentiel spin-orbite se limite aux deux quantités σ et $H_1^\star$. Il est clair que ceci ne suffit pas à déterminer de manière non ambigüe la fonction $\gamma(r)$. Par contre, si l'on se donne pour $\gamma(r)$ une forme analytique, du type

$$\gamma(r) = \gamma_a . \phi(r/r_{SO})$$

(où ϕ est une fonction choisie a priori), alors on peut déterminer la porté r_{SO} correspondante (ainsi que γ_a). Nous avons fait le calcul [[75]] dans le cas de la molécule RbKr, en admettant une forme gaussienne

$$\gamma(r) = \gamma_a \, e^{-(r/r_{SO})^2} .$$

Nous avons obtenu pour valeur de la portée

$$r_{SO} \approx 1 \text{ Å} ,$$

résultat compatible avec les conclusions théoriques de HERMAN [[63]], qui prévoyait que le potentiel $\gamma(r)$ devait être essentiellement à courte portée.

• Champ spin-orbite des collisions soudaines :

Nous avons vu que la force du couplage spin-orbite au cours des collisions liantes peut être caractérisée par la valeur quadratique moyenne du champ magnétique équivalent $H_1^\star$. De façon analogue, on peut caractériser la force du couplage spin-orbite au cours des collisions soudaines par un champ $h_1^\star$. Récrivant la relation (96) sous la forme

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{\tau_v} . \left(\frac{\gamma_S h_1^\star}{\hbar} \right)^2 . \tau_{coll}^2 ,$$

où

$$\frac{1}{\tau_v} \approx \pi \, r_0^2 \, \overline{v}_r \, n_G$$

et rappelant que la section efficace σ est définie par

$$\frac{1}{T'} = \sigma \, \overline{v}_r \, n_G$$

on obtient :

$$\sigma \approx \pi\, r_0^2 \left(\frac{\gamma_S\, h_1^\star}{\hbar} \right)^2 \tau_{coll}^2 \,,$$

où $r_0 = r_m / \sqrt[6]{2}$ et $\tau_{coll} \approx 10^{-12}$ seconde. A partir de cette relation et des valeurs de σ données dans la table III, on obtient pour $h_1^\star$ les ordres de grandeurs suivants :

$h_1^\star$ (Rb, Ar) $\approx$ 17 G ;
$h_1^\star$ (Rb, Kr) $\approx$ 130 G ;
$h_1^\star$ (Rb, Xe) $\approx$ 280 G .

On remarque que pour chaque paire $h_1^\star$ est nettement supérieur à $H_1^\star$. Ceci résulte d'une part du fait que le moment cinétique moyen (2/3) $\mu\overline{v}_r\, r_0$ dans les collisions soudaines est légèrement supérieur à celui ($N^\star\hbar$) dans les états liés, d'autre part du fait que la distance minimum d'approche au cours d'une collisions soudaine est plus faible que la distance interatomique dans un état lié : il en résulte une interaction plus forte si $\gamma(r)$ est à courte portée.

VII - *ABSENCE D'EFFET DU SPIN NUCLEAIRE DU GAZ RARE* :

Dans les chapitres précédents nous avons déclaré à plusieurs reprises que l'on pouvait négliger l'effet du spin nucléaire du gaz rare. L'accord obtenu entre théorie et expérience constitue en lui-même un indice de la validité de cette hypothèse. L'objet de ce paragraphe est d'en donner une justification plus physique. Cette justification repose sur les deux arguments suivants, que nous allons expliciter dans la suite :

a) le champ magnétique produit par le moment magnétique nucléaire (que nous avons jusqu'ici négligé) est faible devant les champs spin-orbite (dont nous avons tenu compte).

b) de plus, une partie seulement des atomes du gaz rare possède un spin nucléaire.

1) Nous avons vu que l'interaction spin-orbite dans la molécule est équivalente à un champ magnétique dont la valeur quadratique moyenne $H_1^\star$ est approximativement égale à

1 G pour RbAr,
10 G pour RbKr,
40 G pour RbXe.

2) Nous avons vu que de façon analogue le couplage spin-orbite lors des collisions soudaines équivaut à un champ quadratique moyen h_1^* de l'ordre de

17 G pour RbAr ,
130 G pour RbKr ,
280 G pour RbXe .

3) Le moment magnétique nucléaire $\mathcal{M}$ de l'atome de gaz rare, lorsqu'il n'est pas nul, est de l'ordre du magnéton de Bohr nucléaire

$$\mathcal{M} \approx \mu_n = \frac{e\hbar}{2M} .$$

A une distance $r \approx 4,5$ Å (ordre de grandeur de la distance internucléaire dans la molécule aussi bien que lors d'une collision soudaine) ce moment magnétique crée dans un champ magnétique

$$B \approx \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\mathcal{M}}{r^3} \approx 50 \text{ mG} .$$

4) Enfin, dans le gaz rare naturel les proportions d'isotopes possédant un moment magnétique nucléaire non nul sont les suivantes :

Ar : 0% ;
Kr : 11,55% $\mathcal{M} = -0,97\ \mu_n$;
Xe : 26,44% $\mathcal{M} = -0,78\ \mu_n$;
21,18% $\mathcal{M} = +0,69\ \mu_n$.

Il est donc clair que l'effet du spin nucléaire du gaz rare est effectivement négligeable.

VIII - *CONCLUSION : IMPORTANCE RELATIVE DES COLLISIONS LIANTES ET SOUDAINES SELON LA PRESSION* :

Nous avons vu que la relaxation du rubidium sur le gaz rare s'effectue par deux processus très différents : les collisions soudaines binaires et les collisions liantes ternaires. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent qu'aux pressions de quelques torrs considérées ici (et en champ nul) la contribution des collisions liantes est largement prépondérante. Mais nous avons vu aussi qu'elle tend vers une valeur de saturation $\mathcal{A}^*$ lorsqu'on augmente la pression, alors que

la contribution des collisions soudaines continue de croître proportionnellement à la pression. On arrive ainsi à la conclusion apparemment paradoxale que lorsqu'on augmente la pression les processus binaires (de fréquence proportionnelle à P) l'emportent sur les processus ternaires (de fréquence proportionnelle à P^2) ☆) !

L'explication de ce paradoxe apparent réside dans le fait que l'efficacité d'un processus de désorientation est fonction non seulement de sa fréquence, mais aussi de sa durée. Or la durée $\tau_{coll} \approx 10^{-12}$ s des collisions soudaines est indépendante de la pression : leur "force" reste donc la même quelle que soit la pression; ces collisions sont toujours "faibles", mais l'augmentation de la pression ne les rend pas plus faibles. Au contraire, la durée de vie moléculaire $\tau \approx 5.10^{-8}/P$ est inversement proportionnelle à la pression. A une pression P faible devant P^* les collisions liantes sont "fortes", et malgré leur fréquence très basse leur contribution est prédominante; lorsque la pression P devient grande devant P^* elles deviennent faibles et, de plus, la diminution de leur "force" compense exactement l'augmentation de leur fréquence, de sorte que leur contribution atteint une valeur de saturation (ch. II § III.1.a).

☆) *Il faut toutefois remarquer que lorsque la pression croît suffisamment, la durée de vie moléculaire τ devient inférieure à la période hyperfine $1/\Delta W$, de sorte que les collisions liantes induisent de la relaxation hyperfine; le modèle théorique du ch. II n'est alors plus valable tel que nous l'avons présenté. Les considérations qui suivent demeurent néanmoins valables.*

° CHAPITRE V °

THEORIE DE LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES EN PRESENCE D' UN CHAMP OSCILLANT

I - *INTRODUCTION* :

L'étude présentée dans la première partie de notre exposé nous a conduit à caractériser le couplage spin-orbite dans la molécule alcalin-gaz-rare par le champ moléculaire quadratique moyen $H_1^{\star}$. L'objet de l'étude qui va être maintenant présentée est de déterminer expérimentalement, dans la mesure du possible, toute la distribution $\pi(H_1)$ du champ moléculaire et non plus seulement sa valeur quadratique moyenne. On peut en effet espérer que la comparaison de la distribution du champ moléculaire

$$\vec{H}_1 = \gamma\vec{N}/\gamma_S$$

avec celle du moment cinétique de rotation $\vec{N}$ permettra soit de confirmer l'hypothèse γ = constante, soit au contraire de se faire une idée sur la façon dont γ varie d'un état moléculaire à l'autre.

Pour explorer la structure fine moléculaire, il est naturel d'utiliser un champ oscillant $\vec{\omega}_1'$ cosω't qui suivant sa fréquence ω' doit être capable de produire des effets plus ou moins sélectifs sur certaines catégories de molécules. Pour éviter toute ambigüité, précisons tout de suite que l'effet que nous cherchons à observer est une altération apportée par le champ oscillant au processus de relaxation par collisions liantes. L'interaction champ-molécule ne dispose pour s'établir que d'un temps assez court égal à la durée de vie τ de la molécule; on peut donc déjà prévoir que pour donner lieu à une altération appréciable le champ oscillant devra être assez intense pour que la quantité $\omega_1'\tau$ ne soit pas trop petite devant 1.

Nous allons tout d'abord montrer que les valeurs des vitesses de relaxation ne contiennent pratiquement pas d'information concernant la forme de la distribution de champ moléculaire (§ II), mais qu'au contraire la valeur de l'accroissement (algébrique) de ces vitesses de relaxation sous l'effet d'un

champ oscillant doit être sensible à la forme de cette distribution (§ III). Nous étendrons alors la théorie précédemment exposée au cas de la relaxation par collisions liantes en présence d'un champ oscillant (§ IV). Il apparaît malheureusement dès le début du calcul théorique une équation différentielle qui ne s'intègre pas analytiquement, ce qui empêche de prévoir l'aspect du résultat final et d'en tirer la signification physique. Aussi donnerons-nous d'abord trois traitements analytiques approchés. Dans le premier nous montrerons que lorsque certaines conditions sont satisfaites, lorsqu'en particulier le champ rf a le temps d'effectuer plusieurs oscillations pendant la durée de vie de la molécule, alors son effet est d'induire des transitions résonnantes dans les molécules dont la fréquence propre est voisine de la fréquence appliquée (§ V). Le second cas envisagé est le cas opposé où le champ oscillant n'a pas le temps d'osciller de façon appréciable pendant la durée de vie de la molécule et se comporte alors comme un champ statique mais variant aléatoirement d'une collision liante à l'autre (§ VI). Le troisième cas est celui où la fréquence appliquée devient très grande devant les fréquences propres et l'inverse de la durée de vie de la molécule : l'effet du champ rf tend alors vers zéro (le système ne suit plus) selon une loi asymptotique que nous calculerons (§ VII). Dans le cas général, le problème ne peut être intégré que par un calcul numérique; nous indiquerons les principales étapes de celui-ci (§ VIII). Enfin, étant donné que l'étude de la relaxation d'un système atomique en présence d'un champ oscillant intense a déjà fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, avant de clore ce chapitre nous essaierons de situer le problème qui nous intéresse ici vis-à-vis de ceux qui ont été envisagés par quelques autres auteurs (§ IX). Nous montrerons que c'est le fait que les collisions liantes peuvent être tantôt faibles tantôt fortes qui fait l'originalité du problème actuel et qui donne lieu à une très grande variété d'effets possibles.

II - *INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION $\pi(\omega_1)$ SUR LES RESULTATS PRECEDEMMENT OBTENUS* :

Nous avons expliqué dans les chapitres précédents comment l'étude de la variation des vitesses de relaxation longitudinale en fonction de la pression P du gaz et du champ statique ω_0 a permis de mettre en évidence une relaxation associée à l'existence d'un champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ (d'origine spin-orbite) dans les molécules Rb-gaz-rare. Rappelons que pour calculer cette relaxation nous avons

supposé le coefficient de couplage spin-orbite $\gamma(v,N)$ indépendant du niveau de vibration-rotation (v,N) (ch. II § I.4), ce qui entraînait que la distribution $\pi(\omega_1)$ du champ moléculaire $\omega_1 = g_F\gamma N/\hbar$ se réduisait à la distribution $\mathcal{P}(N)$ du moment cinétique orbital N, laquelle peut être calculée à partir du potentiel interatomique (ch. II § I.6).

Il est clair que si la distribution $\pi(\omega_1)$ était connue expérimentalement, en la comparant à la distribution $\mathcal{P}(N)$ calculée, on pourrait tester la validité de l'hypothèse $\gamma(v,N)$ = constante et peut-être même, en cas de différence, obtenir des informations sur la variation de $\gamma(v,N)$. D'où l'intérêt d'une détermination expérimentale directe de $\pi(\omega_1)$.

Ceci nous amène à poser la question : dans quelle mesure les résultats expérimentaux précédemment décrits sont-ils sensibles à la distribution du champ moléculaire $\pi(\omega_1)$? En termes plus concrets le problème est le suivant : en admettant pour ω_1 la même distribution que pour N nous obtenons un bon accord entre la théorie et les résultats expérimentaux; si au contraire nous choisissons une forme très différente, y aura-t-il cette fois désaccord, ou bien l'accord restera-t-il aussi bon ?

Nous avons déjà insisté sur le fait qu'aux pressions élevées où les collisions sont faibles ($P \gg P^\star$), la distribution $\pi(\omega_1)$ n'apparaît dans les résultats théoriques que par sa valeur quadratique moyenne $\omega_1^\star$; par contre sa forme n'intervient absolument pas (ch. II § III.1.c).

A basse pression ($P \ll P^\star$) des évaluations numériques de l'expression (67) avec diverses distributions $\pi(\omega_1)$ montrent que l'influence de cette distribution reste faible. Pour illustrer ce fait, nous avons calculé numériquement la forme de courbe $1/T_S = f(H_0)$ dans le cas extrême $P \to 0$, d'une part dans le cas de la forme parabolique admise jusqu'ici, d'autre part avec une distribution δ, c'est-à-dire en admettant que toutes les molécules ont même champ moléculaire. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 28 (où l'on a décidé arbitrairement de donner aux deux courbes même amplitude $\mathcal{A}$ et même largeur à mi-hauteur ΔH_0

—seule la forme de ces courbes nous intéresse ici). On constate que malgré la grande différence entre les formes des deux distributions de champ moléculaire, les formes des courbes $1/T_S = f(H_0)$ correspondantes restent assez voisines même à pression très basse.

On peut aboutir à la même conclusion par un tout autre raisonnement, qu'il nous paraît intéressant de donner également. Pour cela, nous allons refaire l'analyse des résultats expérimentaux de la figure 15, non plus par la méthode de moindres carrés recommandée au ch. IV § II ☆), mais en prenant pour paramètres fondamentaux les trois quantités $\mathcal{A}^*$, τP et ω_1^* que nous déterminons de la façon suivante :

a) $\mathcal{A}^*$, valeur limite de $\mathcal{A}(P)$ lorsque P devient très forte, est pratiquement lue directement sur les résultats expérimentaux de la figure 15-a, sans hypothèse préalable sur $\pi(\omega_1)$.

b) de même la quantité τP est obtenue directement à partir des valeurs de la largeur ΔH_0 à pression élevée, sans hypothèse préalable sur $\pi(\omega_1)$, puisque quelle que soit la distribution on a toujours la relation

$$\frac{\Delta H_0}{P} = (2I+1) \cdot \frac{\hbar}{\gamma_S} \cdot \frac{1}{\tau P}$$

lorsque $P \gg P^*$.

c) la valeur de la largeur en pression nulle donne le champ moléculaire quadratique moyen ω_1^* par la relation (75) :

$$\Delta\omega_0(P = 0) = k\omega_1^* .$$

Ici, et ici seulement, intervient la distribution $\pi(\omega_1)$: en effet nous savons que la valeur numérique à donner au coefficient k dépend de la forme admise pour la distribution.

Ayant ainsi déterminé les trois paramètres fondamentaux $\mathcal{A}^*$, τP et ω_1^* on peut calculer tous les autres; remarquons en particulier que, d'après (77-b) et (72),

---

☆) *Bien entendu, la méthode du ch. IV § II reste en pratique la meilleure, mais il s'agit ici seulement d'un raisonnement de principe.*

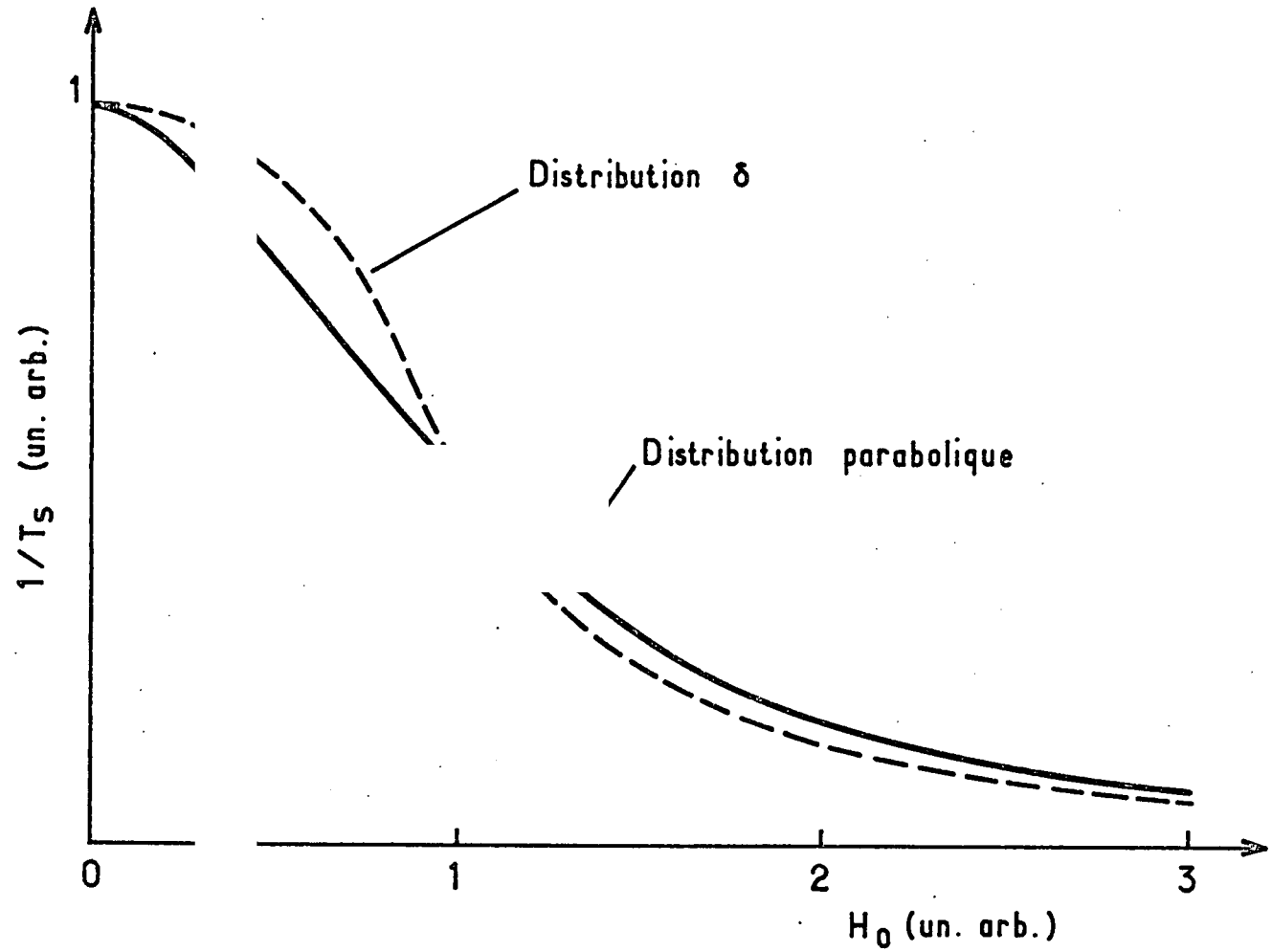

1
0
1
2
3
$1/T_S$ (un. arb.)
H_0 (un. arb.)
Distribution δ
Distribution parabolique

Fig. 28

$$P^{\star} = \omega_1^{\star}\ (\tau P) = k^{-1}.\left[\Delta\omega_0(P=0)\right].(\tau P)$$

et

$$(T_f P^2) = \frac{2}{3}\,\frac{P^{\star 2}}{\mathcal{A}^{\star}}\ .$$

On voit donc que si l'on fait varier la forme de la distribution $\pi(\omega_1)$, les valeurs obtenues pour les principaux paramètres moléculaires varient conformément aux relations :

$$\begin{array}{lll} \mathcal{A}^{\star} \text{ et } (\tau P) & \propto & 1\ ; \\ \omega_1^{\star} \text{ et } P^{\star} & \propto & k^{-1}; \\ (T_f P^2) & \propto & k^{-2}. \end{array}$$

Ces variations vont donc dans tous les cas rester faibles, car d'après les considérations physiques du ch. II § III.2 <u>le coefficient k reste voisin de 1</u> : on calcule par exemple que dans le cas de la distribution δ sa valeur est de 1,322, qui reste voisine de la valeur 1,175 relative à la distribution parabolique (51).

Il est donc maintenant clair que les résultats obtenus jusqu'ici ne donnent pratiquement aucune information concernant la forme de la distribution $\pi(\omega_1)$; cette forme reste par conséquent à peu près indéterminée.

Remarquons que dans ces conditions les résultats expérimentaux ne permettent pas d'affirmer avec certitude que c'est bien le couplage spin-orbite $\vec{F}.\vec{N}$ qui désoriente l'atome de rubidium dans la molécule : en effet toute autre interaction intramoléculaire de même symétrie —c'est-à-dire représentable par un champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ dont la direction est distribuée de façon isotrope— serait compatible avec les résultats expérimentaux, quelle que soit la distribution $\pi(\omega_1)$ à laquelle elle conduit. Cependant on voit mal quelle pourrait être cette autre interaction de même symétrie.

<u>III - *PRINCIPE DE L'ETUDE DE LA DISTRIBUTION DU CHAMP MOLECULAIRE AU MOYEN D'UN CHAMP OSCILLANT* :</u>

Nous venons de constater que la méthode utilisée jusqu'ici est pratiquement insensible à la distribution du champ moléculaire ω_1. Ceci tient essentiellement à ce que le phénomène physique observé —il s'agit de la relaxation par collisions liantes— résulte des contributions simultanées de toutes les valeurs de ω_1

(c'est-à-dire de tous les états de vibration-rotation), de sorte que la vitesse de relaxation observée représente une valeur moyenne, peu sensible aux détails de la distribution.

Pour déterminer expérimentalement la distribution $\pi(\omega_1)$ il faudrait :

α) être capable d'agir de façon sélective sur la catégorie de molécules correspondant à une étroite bande de valeurs du champ moléculaire.

β) être capable de détecter un signal physique correspondant.

Le critère α) suggère l'utilisation d'un champ de radiofréquence qui aura pour effet d'affecter de façon résonnante (en un sens qui reste à préciser) et par suite sélective une certaine catégorie de molécules. La contribution de cette catégorie de molécules à la vitesse de relaxation T_S^{-1} par collisions liantes sera donc modifiée, c'est-à-dire que l'effet du champ de radiofréquence sur cette catégorie particulière de molécules se traduira par une variation $\Delta(T_S^{-1})$ de la vitesse de relaxation. La détection (critère β) se fera par la mesure de cette variation $\Delta(T_S^{-1})$.

Ici nous devons insister sur un point important. De façon générale, l'application d'un champ de radiofréquence peut modifier l'évolution du système atomique selon deux processus très différents : d'une part, le champ rf peut perturber l'évolution de l'atome pendant le temps τ durant lequel il interagit avec la perturbation "relaxante". C'est justement ce processus qui nous intéresse : nous voulons que le champ rf modifie l'évolution du spin soumis au couplage spin-orbite pendant la durée de vie τ de la molécule. Il est clair que ceci ne peut avoir lieu que si l'amplitude ω_1' du champ de radiofréquence est suffisante pour que la quantité $\omega_1'\tau$ ne soit pas trop petite devant l'unité. Mais d'autre part, même dans le cas où $\omega_1'\tau \ll 1$, l'action de la radiofréquence sur les atomes libres pendant le temps très long T_f qui sépare deux interactions relaxantes peut, en changeant les fréquences propres d'évolution de l'atome, modifier l'évolution de celui-ci entre deux processus aléatoires. En ce qui concerne notre problème, ce second type de processus (que dans la suite nous appellerons simplement "effet sur les atomes libres") constitue un effet nuisible, qui risque de masquer l'effet du premier type que nous recherchons, et qu'il faudra éliminer soigneusement. Ce problème fera l'objet du chapitre VI.

Nous allons maintenant étudier de façon plus détaillée l'action du champ de radiofréquence sur le spin pendant la durée de vie moléculaire. Dans la molécule le spin est soumis au champ statique $\vec{\omega}_0$ dirigé selon Oz et au champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ de direction quelconque. Son évolution est donc régie par le hamiltonien

$$\mathcal{H} = \omega_0 F_z + \vec{\omega}_1 . \vec{F} . \qquad (114)$$

On perturbe cette évolution par le champ de radiofréquence

$$\vec{\omega}_1' \cos\omega' t . \qquad (115)$$

Les deux situations physiquement les plus intéressantes sont celles où l'un des termes de (114) est nettement prédominant.

1) Cas $\omega_0 >> \omega_1$ * : ☆)

Si le champ statique est très grand devant le champ moléculaire, le second terme du hamiltonien (114) peut être traité comme une perturbation. Le hamiltonien (114) s'écrit alors, au premier ordre :

$$\mathcal{H} \# (\omega_0 + \omega_{1z}) F_z ,$$

de sorte qu'un champ rf transverse à la fréquence ω' affectera les molécules pour lesquelles

$$\omega_0 + \omega_{1z} \approx \omega'$$

(en induisant des transitions $\Delta F = 0$, $\Delta m_F = \pm 1$; cf. fig. 4), mais ne devrait produire aucun effet sur les atomes de Rb libres si $\omega' \neq \omega_0$.

A première vue ce cas paraît très intéressant. On se trouve en effet à une valeur du champ où il n'y a pas de relaxation induite par les collisions liantes. L'effet du champ oscillant serait donc de restituer à ce processus de relaxation toute l'efficacité qu'il a en champ nul —à ceci près que cette resti-

---

☆) *L'étude théorique de ce cas a été faite par C.C. BOUCHIAT et M.A. BOUCHIAT* [[76]]

tution est sélective et ne concerne qu'une classe particulière de molécules. On peut dire qu'il apparaît une vitesse de relaxation résonnante [[76]].

En pratique la condition $\omega_0 >> \omega_1^*$ impose malheureusement une valeur de ω_0 suffisamment élevée pour commencer de découpler $\vec{S}$ et $\vec{I}$. Le spectre Zeeman des atomes libres se décompose donc en plusieurs raies. Les spectres atomique et moléculaire se trouvent alors superposés, ce qui rend en pratique la détection très difficile.

2) Cas $\omega_0 << \omega_1^*$:

Aussi nous limiterons-nous au cas opposé ($\omega_0 << \omega_1^*$) dans lequel nous avons obtenu des résultats expérimentaux significatifs. Nous supposons ici le champ statique ω_0 suffisamment petit pour être négligeable devant ω_1^* ☆). Le champ total $\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1$ se réduit alors au champ moléculaire $\vec{\omega}_1$; celui-ci étant distribué de façon isotrope, on voit que le champ de radiofréquence a même action sur les molécules quelle que soit sa direction. Cependant il convient, afin d'annuler son effet sur les atomes libres, de le choisir polarisé linéairement selon la direction Oz du pompage optique. Il provoque, dans les molécules pour lesquelles est réalisée la condition de résonance

$$\omega_1 \approx \omega' ,$$

une résonance magnétique du spin $\vec{F}$ dans le champ moléculaire $\vec{\omega}_1$. (D'un point de vue quantique, les transitions induites obéissent aux règles de sélection $\Delta J = \pm 1$, $\Delta m_J = 0$; cf. fig. 4.).

Il est clair qu'en réalité le caractère résonnant du champ de radiofréquence ne peut se manifester que si la condition

$$\omega'\tau >> 1 \qquad (116)$$

est satisfaite, c'est-à-dire si le champ rf a le temps d'effectuer plusieurs oscillations pendant la durée de vie de la molécule. Si tel est le cas, la méthode

---

☆) *Nous verrons cependant dans le chapitre VI qu'en pratique ω_0 doit rester grand devant l'inhomogénéité du champ terrestre, qui est de quelques milligauss.*

n'est effectivement sélective que si, de plus, la largeur de la raie de résonance est petite devant la largeur $\delta\omega_1$ de la distribution $\pi(\omega_1)$, c'est-à-dire si

$$(\tau^{-2} + \omega'^2_1)^{1/2} << \delta\omega_1 \ . \qquad (117)$$

Dans le cas où est réalisée la condition opposée à (116), c'est-à-dire où

$$\omega'\tau << 1 \ , \qquad (118)$$

la phase du champ oscillant n'a pas le temps de varier pendant la durée de vie de la molécule; le champ oscillant se comporte alors vis-à-vis des collisions liantes comme un champ statique. Il ne peut évidemment induire aucun effet résonnant. Nous verrons cependant que les effets purement non-résonnants qu'il engendre sont intéressants et fournissent eux aussi —mais de façon très indirecte— des informations sur la distribution $\pi(\omega_1)$.

Nous terminerons cette vue d'ensemble des effets d'un champ oscillant par quelques mots sur la méthode de détection. Il s'agit finalement de détecter la variation de la vitesse de relaxation lors de l'application du champ oscillant $\vec{\omega}_1' \cos\omega' t$. (Il faut également mesurer l'amplitude ω_1' de ce dernier; ceci fera l'objet du ch. VII § III.). Le système atomique étant supposé soumis en permanence au pompage optique et bien sûr à la relaxation, toute variation de la vitesse de relaxation entraîne donc une modification $\Delta < S_z >$ de la valeur de l'orientation $<S_z>$ obtenue en régime stationnaire; c'est cette quantité $\Delta < S_z >$ que nous mesurerons. Bien entendu, il faut au préalable s'assurer que le champ de radiofréquence ne perturbe pas les processus de pompage et de détection. Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre VI; une description détaillée de la méthode de détection sera donnée dans le chapitre VII.

IV - *CALCUL THEORIQUE DE LA RELAXATION PAR COLLISIONS LIANTES EN PRESENCE D'UN CHAMP OSCILLANT* :

Nous allons maintenant effectuer le calcul théorique de la relaxation par collisions liantes en présence d'un champ oscillant, dans le cadre du modèle déjà utilisé dans le chapitre II. Les 8 hypothèses de base énumérées au ch. II § I

restent les mêmes [☆] ; le seul changement est que nous remplaçons le champ statique $\vec{\omega}_0$ par le champ oscillant $\vec{\omega}_1' \cos\omega' t$, lui aussi dirigé selon Oz [☆☆]. La configuration des champs dans la molécule est alors celle de la figure 29.

La résolution du problème suit une démarche tout à fait similaire à celle du chapitre II § II. La différence essentielle réside en ce que l'évolution microscopique se traduit maintenant non plus par la relation (59), mais par

$$\vec{F}_f = \mathcal{R}\,(\vec{\omega}_1,\ T,\ \phi_0\ ;\ \omega_1'\ ,\ \omega').\ \vec{F}_i\ . \qquad (119)$$

La rotation $\mathcal{R}$ est cette fois une fonction des variables aléatoires $\vec{\omega}_1$ (champ moléculaire), T (durée de vie de la molécule considérée), ϕ_0 (phase du champ de radiofréquence à l'instant de la formation de la molécule), ainsi que des deux quantités certaines ω_1' et ω' (amplitude et fréquence du champ de radiofréquence). La rotation $\mathcal{R}$ correspond maintenant non plus à une simple précession de Larmor circulaire, mais à une évolution compliquée régie par l'équation différentielle [☆☆☆]

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_1' \cos\omega' t) \times \vec{F}. \qquad (120)$$

Comme dans le chapitre II le problème admet la symétrie de révolution autour de Oz; on peut donc calquer la suite du raisonnement. On arrive ainsi à la relation (analogue à (62)) :

☆) *Toutefois nous serons conduits à modifier parfois l'hypothèse 4) $\gamma(v,N)$ = Cste. Ceci aura pour seul effet de modifier la distribution $\pi(\omega_1)$ avec laquelle on devra moyenner le résultat final.*

☆☆) *Pour simplifier l'exposé nous nous limitons au cas où le champ statique est négligeable (c'est le cas que nous avons étudié expérimentalement). Le cas d'un champ statique $\vec{\omega}_0$ quelconque (mais dirigé selon Oz) s'obtiendrait en remplaçant dans toutes les expressions le champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ par le champ total $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1$ et en remplaçant dans le résultat final les distributions (en module et en direction) de $\vec{\omega}_1$ par celles de $\vec{\omega}$.*

☆☆☆) *Nous laissons pour le moment de côté le problème pratique de l'intégration de cette équation différentielle.*

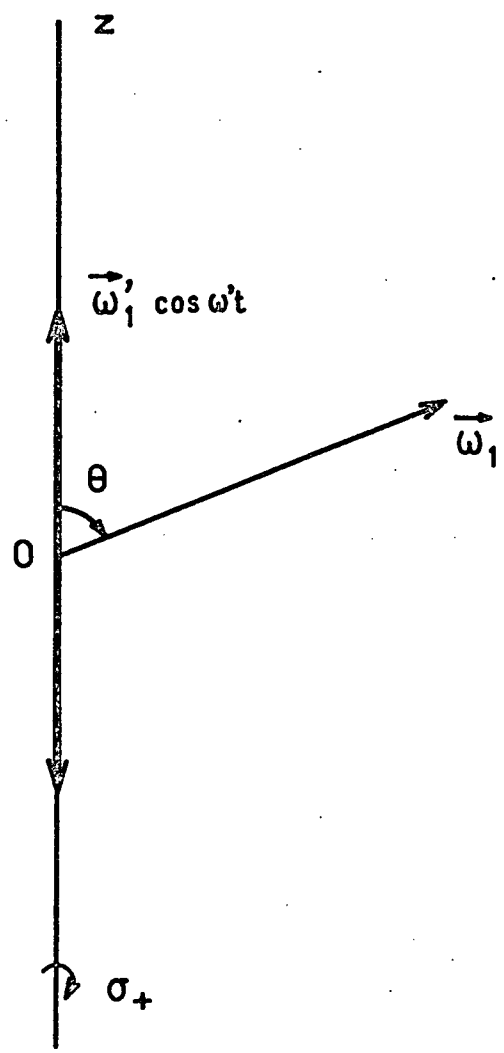


Fig. 29

$$\frac{1}{T'_S} = \sum_{v,N} \frac{1}{T_f(v,N)} \left[1 - r_z(\omega_1)\right] , \tag{121}$$

où T'_S désigne l'unique temps de relaxation de toutes les observables longitudinales en présence du champ oscillant et où ☆)

$$r_z(\omega_1) = \vec{k}. < \mathcal{R}(\vec{\omega}_1, T, \phi_0 ; \omega'_1 , \omega') >_{T,\phi_0,\theta} . \vec{k} . \tag{122}$$

Continuant comme dans le chapitre II on récrit (121) sous la forme générale

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T_f} . \frac{< \frac{1-r_z(\omega_1)}{\tau} >}{< \frac{1}{\tau} >} , \tag{123}$$

analogue à (65) —à ceci près que l'on ne peut donner d'expression analytique explicite de $r_z(\omega_1)$. La relation (123) est valable quelle que soit l'hypothèse faite sur les durées de vie $\tau(v,N)$ (il suffit d'écrire $\tau(v,N)$ à la place de τ). Dans le cas où la durée de vie est supposée indépendante de l'état moléculaire, la relation (123) se réduit finalement à

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T_f} . \left[1 - < r_z(\omega_1) >_{\omega_1} \right] , \tag{124}$$

analogue à (66).

La relation (124) peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T_f} . (1-s) , \tag{125}$$

où l'on a posé

$$\begin{aligned} s &= < r_z(\omega_1) >_{\omega_1} \\ &= \vec{k}. < \mathcal{R}(\vec{\omega}_1, T, \phi_0 ; \omega'_1 , \omega') >_{T,\phi_0,\theta,\omega_1} . \vec{k}. \end{aligned} \tag{126}$$

Remarquons que s s'interprète physiquement comme l'orientation longitudinale qui reste en moyenne après une collision liante (l'orientation longitudinale initiale étant prise égale à 1).

☆) *En toute rigueur il faudrait écrire $r_z(\omega_1;\omega'_1 , \omega')$. Pour simplifier l'écriture, nous sous-entendrons dans la suite les variables certaines ω'_1 et ω'.*

De la relation (125) on déduit immédiatement que la différence relative entre les vitesses de relaxation en présence et en l'absence de champ oscillant est égale à

$$\frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} = \frac{\frac{1}{T'_S} - \frac{1}{T_S}}{\frac{1}{T_S}} = - \frac{\Delta s}{1 - s} , \qquad (127\text{-a})$$

où l'on a posé

$$\Delta s = s(\omega'_1) - s(\omega'_1 = 0). \qquad (127\text{-b})$$

L'intérêt de considérer la variation relative $\Delta(T_S^{-1}) / T_S^{-1}$ plutôt que la variation absolue $\Delta(T_S^{-1})$ est que du point de vue expérimental, la mesure de $\Delta < S_z >$ (mesure absolue) se trouve remplacée par celle de $\Delta < S_z > / < S_z >$ (mesure relative), ce qui évite la calibration du gain des appareils de mesure.

Toute la difficulté du calcul réside finalement dans l'intégration de l'équation différentielle (120). Cette dernière ne peut être intégrée analytiquement de façon rigoureuse que dans le seul cas où $\vec{\omega}_1$ et $\vec{\omega}'_1$ sont colinéaires : ceci n'est d'aucune utilité pratique, puisqu'il faut envisager toutes les directions pour le champ moléculaire $\vec{\omega}_1$. On est donc conduit à intégrer soit analytiquement mais de façon approchée, soit numériquement. Dans les paragraphes qui suivent nous envisagerons successivement trois résolutions analytiques approchées —chacune valable seulement dans certains cas restreints que nous préciserons— puis une résolution numérique valable dans tous les cas.

V - *APPROXIMATION RESONNANTE* :

Pour chaque valeur du champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ on peut décomposer le champ de radiofréquence $\vec{\omega}'_1 \cos\omega' t$ en trois composantes :

- une composante linéaire parallèle à $\vec{\omega}_1$,
- deux composantes circulaires tournant en sens opposés dans le plan perpendiculaire à $\vec{\omega}_1$.

Par définition, nous appelons approximation résonnante l'approximation qui consiste à tenir compte uniquement de la composante circulaire directe en négligeant les

deux autres —ce qui revient à admettre que les effets non-résonnants sont négligeables devant les effets résonnants. On est alors ramené à un problème classique qui s'intègre analytiquement.

La validité de cette approximation nécessite les conditions suivantes

$$\begin{cases} \dfrac{2\pi}{\tau} \lesssim \omega_1' \ll \omega' , \\ \omega_1^{\star}\, \tau \gg 2\pi , \\ \left| \omega_1^{\star} - \omega' \right| \lesssim \omega_1' . \end{cases} \qquad (128)$$

La condition $\omega_1^{\star}\tau \gg 2\pi$ exprime que la durée de vie moléculaire est suffisante pour que le spin ait le temps de se coupler au champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ (qui est de l'ordre de grandeur de $\omega_1^{\star}$) de telle sorte que sa fréquence de résonance ω_1 soit bien définie. On remarque que cette condition est identique à celle qui exprime que la collision liante est forte : par suite, l'approximation résonnante ne sera valable qu'à pression faible devant la pression caractéristique $P^{\star}$ (cf. éq. (68)).

De façon analogue, la condition $\frac{2\pi}{\tau} \ll \omega'$ exprime que le champ oscillant a le temps d'effectuer plusieurs oscillations pendant la durée de vie τ de la molécule, de telle sorte que la fréquence ω' appliquée soit elle-même bien définie.

La condition $2\pi/\tau \lesssim \omega_1'$ exprime que la radiofréquence a le temps d'agir sur le spin pendant la durée de vie moléculaire. Notons qu'elle a pour conséquence que la largeur $(\tau^{-2} + \omega_1'^{2})^{\frac{1}{2}}$ de la raie de résonance est de l'ordre de l'amplitude ω_1' du champ oscillant.

La condition $\omega_1' \ll \omega'$ exprime alors que la largeur de la raie de résonance associée à la composante circulaire directe est faible comparée à l'écart entre cette raie et celle qui correspond à la composante circulaire inverse du champ rf ; cette condition est évidemment nécessaire pour qu'on puisse ignorer la composante circulaire inverse.

Quant à la composante linéaire, son effet est de l'ordre de $(\omega_1'/\omega')^2 \ll 1$ (ceci sera justifié dans le § VII), qui est donc négligeable devant l'effet de la

composante circulaire directe puisque $\omega_1'\tau \gtrsim 2\pi$.

Enfin la condition $|\omega_1^* - \omega'| \lesssim \omega_1'$ exprime qu'à la largeur près la fréquence appliquée est résonnante pour la majorité des molécules.

Les conditions (128) étant supposées satisfaites, on trouve que la quantité Δs des relations (127) est donnée par

$$\Delta s = - \left\langle \frac{(\frac{\omega_1'}{2}\sin\theta)^2 \cos^2\theta}{\frac{1}{\tau^2} + (\frac{\omega_1'}{2}\sin\theta)^2 + (\omega' - \omega_1)^2} \right\rangle_{\omega_1,\theta} . \qquad (129)$$

Cette relation signifie physiquement que, pour chaque valeur du champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ (c'est-à-dire pour chaque valeur de ω_1 et θ), la variation relative $\Delta s/s$ de l'orientation (avec $s = \cos^2\theta$) sous l'effet de la composante rf circulaire directe (de module $(\omega_1'/2).\sin\theta$) est simplement donnée par la formule de Rabi exprimant la résonance magnétique du spin $\vec{F}$ dans le champ moléculaire $\vec{\omega}_1$. Bien entendu on trouve que le signe est celui d'une désorientation ($\Delta s < 0$), c'est-à-dire que le champ rf a pour effet, d'après (125), d'<u>accélérer la relaxation</u>.

A titre d'illustration, nous avons représenté graphiquement sur la figure 30 la quantité $\Delta s\ (\omega_1, \theta)$ (c'est-à-dire la quantité Δs avant moyennage sur ω_1 et θ). La figure 30 correspond au cas de ^{87}RbKr; la pression de Kr est de 0,27 torr, l'amplitude ω_1' du champ rf est de 0,85 G et sa fréquence $\omega' = 6{,}55$ MHz = 9,35 G est très voisine de $\omega_1^* = 9{,}59$ G, conformément à la dernière des conditions (128). La condition $\omega_1' \ll \omega'$ peut être considérée comme satisfaite. La durée de vie est $\tau = 2{,}37.10^{-7}$ s, et par suite

$$\omega_1'\tau \approx 0{,}9 ,$$
$$\omega'\tau \approx \omega_1^*\tau \approx 10 ;$$

on voit que la durée de vie est un peu courte pour que toutes les conditions de validité soient pleinement satisfaites. La figure 30 (où les courbes en trait plein, calculées dans l'approximation résonnante, sont comparées aux résultats du calcul numérique exact [☆], tracés en pointillé) est néanmoins très instructive.

☆) *Le calcul numérique exact fera l'objet du § VIII.*

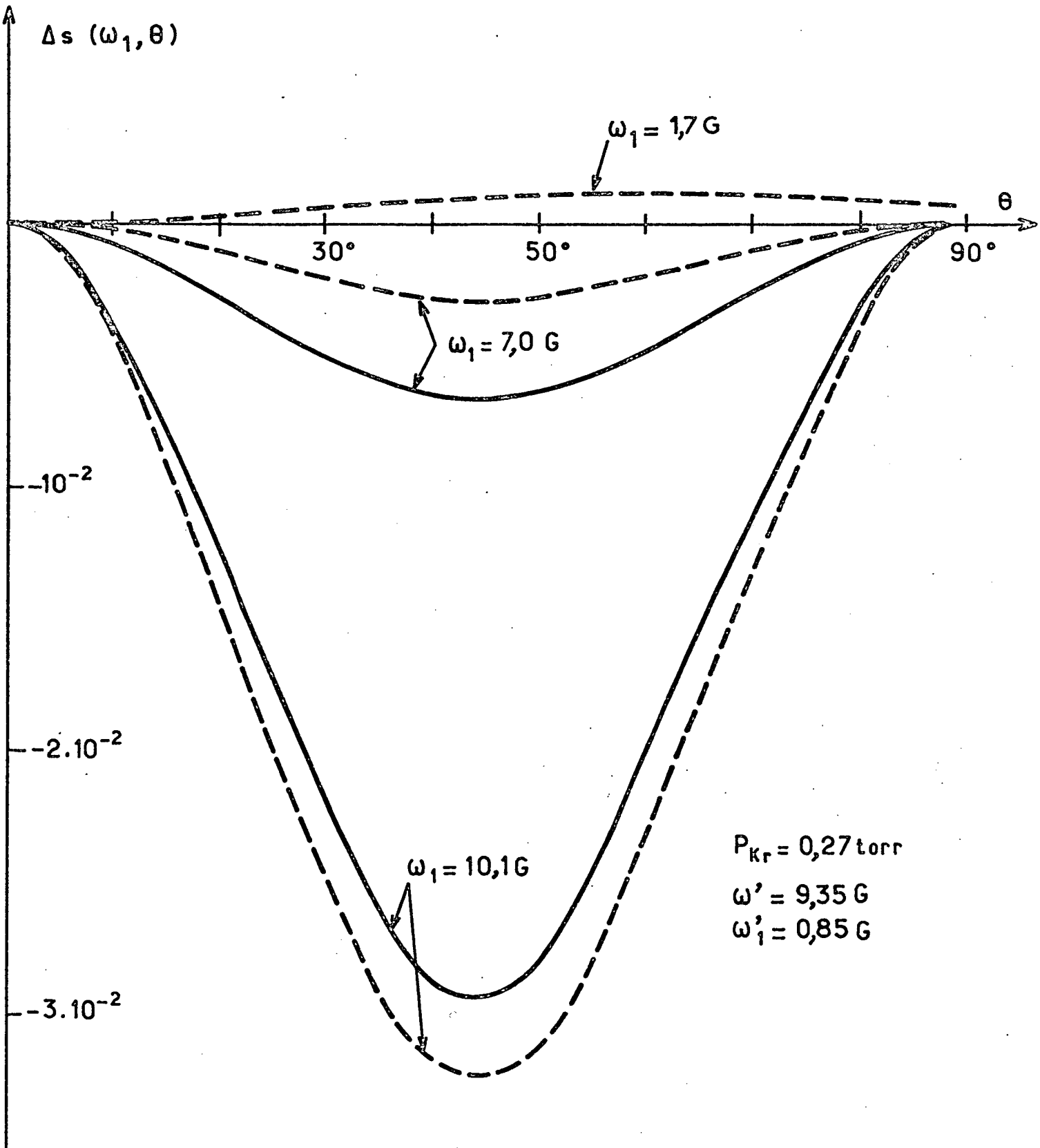

Δs (ω1, θ)
ω1 = 1,7 G
θ
30°
50°
90°
ω1 = 7,0 G
-10-2
-2.10-2
-3.10-2
ω1 = 10,1G
PKr = 0,27 torr
ω' = 9,35 G
ω'1 = 0,85 G

Fig. 30

On y remarque en particulier que :

a) l'approximation résonnante est assez bonne dans le cas d'une valeur du champ moléculaire "résonnante", c'est-à-dire dont l'écart à la fréquence ω' appliquée est inférieur à la largeur ω_1' de la raie de résonance (courbes à 10,1 G). On note en particulier que la variation en fonction de θ est correcte.

b) au contraire, pour une valeur "non-résonnante" du champ moléculaire (courbes à 7,0 G) l'erreur est beaucoup plus grande.

c) pour une valeur de ω_1 encore plus éloignée de la résonance, l'approximation résonnante ne donne même plus le bon signe : on voit en effet sur la figure 30 que pour ω_1 = 1,7 G le signe correct de Δs est positif, alors que l'approximation résonnante le donne négatif (aussi n'avons-nous pas tracé la courbe correspondante).

d) dans le cas envisagé ici ($\omega' \approx \omega_1^{\star}$), l'effet prépondérant est l'effet résonnant, lequel est assez bien représenté par l'approximation résonnante; aussi le résultat final (moyenné sur ω_1 et θ) est-il relativement bon ☆) : on trouve $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ = $8{,}41.10^{-3}$, alors que le calcul numérique exact donne $8{,}32.10^{-3}$. Il n'en serait pas de même si la fréquence ω' appliquée différait beaucoup de la fréquence moléculaire moyenne $\omega_1^{\star}$, d'où l'importance de la dernière condition (128).

e) enfin on constate que pour cette valeur ω_1' = 0,85 G de l'amplitude du champ rf —c'est la valeur utilisée expérimentalement— l'ordre de grandeur de Δs, donc aussi des signaux $\Delta < S_z > / < S_z >$ observés ☆☆) , est typiquement de quelques 10^{-3} à quelques 10^{-2}.

Remarque :

Nous avons vu (ch. IV, fin du § II) qu'à une pression de krypton de 0,27 torr la proportion ρ d'atomes de Rb liés est seulement d'environ $1{,}4.10^{-6}$. Aussi peut-on s'étonner que la variation d'orientation $\Delta < S_z > / < S_z >$ engendrée par l'action du champ sur ces seuls atomes liés atteigne 10^{-3} à 10^{-2}.

La raison en est la suivante : ce ne sont pas toujours les mêmes atomes qui sont liés, il y a au contraire en permanence échange d'atomes de Rb entre les molécules Rb-gaz et la vapeur de Rb. Ainsi <u>tous</u> les atomes de Rb subissent à tour de rôle l'effet du champ oscillant.

☆) *On constate d'ailleurs que les erreurs, qui sont tantôt dans un sens tantôt dans l'autre (cf. fig. 30), se compensent de façon appréciable.*

☆☆) *Ceci sera justifié plus loin (ch. VII § IV).*

VI - *CAS QUASI-STATIQUE* :

Nous nous plaçons maintenant dans le cas où la condition

$$\omega'\tau \ll 1 \tag{130}$$

est satisfaite. Le champ oscillant n'a alors pas le temps d'osciller pendant la durée de vie de la molécule; du point de vue de la relaxation par les collisions liantes, il apparaît donc comme un champ statique.

Avant d'aller plus loin, remarquons que cette assertion, qui pour une valeur finie de la quantité $\omega'\tau$ n'est en toute rigueur qu'une approximation, devient vraie à la limite $\omega'\tau \to 0$. (Au contraire, l'approximation résonnante reste, dans tous les cas, une approximation, à cause de la proportion toujours finie de molécules non-résonnantes et de la valeur toujours finie des effets non-résonnants dont elles sont le siège.).

Lorsque la condition (130) est satisfaite, le champ "oscillant" se comporte donc comme un champ statique, à ceci près que sa valeur varie aléatoirement d'une collision liante à l'autre. En d'autres termes, le champ oscillant $\vec{\omega}_1' \cos\omega' t$ (dirigé selon Oz) se comporte comme un champ statique aléatoire $\vec{\omega}_1' \cos\psi$, où ψ est une variable aléatoire distribuée uniformément sur le cercle trigonométrique; ce champ statique aléatoire s'ajoute au champ statique certain ω_0 ☆) (également dirigé selon Oz).

Mais nous avons vu que la vitesse de relaxation $1/T_S$ en l'absence de champ oscillant dépend du champ statique ω_0 selon la loi

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \left\langle \frac{\omega_1^2 \tau^2 \sin^2\theta}{1+(\omega_0^2+\omega_1^2+2\omega_0\omega_1 \cos\theta)\tau^2} \right\rangle_{\omega_1,\,\theta}, \tag{67}$$

que pour simplifier nous écrirons dans la suite

$$\frac{1}{T_S} = f(\omega_0). \tag{131}$$

☆) *Dans ce paragraphe, nous considérons explicitement le cas où le champ ω_0 est quelconque, nul ou non.*

On en déduit immédiatement que la vitesse de relaxation en présence du champ oscillant quasi-statique est donnée par

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\omega_0+\omega_1'\cos\psi).\, d\psi \ . \qquad (132)$$

Les vitesses de relaxation longitudinales de $< S_z >$

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_n^\star} + \frac{1}{T_S} = f_n(\omega_0) \ , \qquad (133\text{-a})$$

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_e^\star} + \frac{1}{T_S} = f_e(\omega_0) \ , \qquad (133\text{-b})$$

deviennent donc elles-mêmes, en présence du champ oscillant quasi-statique, égales à

$$\frac{1}{\tau'_n} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_n\ (\omega_0+\omega_1'\cos\psi)\ d\psi \ ,$$

$$\frac{1}{\tau'_e} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_e\ (\omega_0+\omega_1'\cos\psi)\ d\psi \ .$$

En termes imagés, la vitesse de relaxation en l'absence de champ oscillant est remplacée par une certaine moyenne prise sur l'arc $[\omega_0 - \omega_1' \ , \ \omega_0 + \omega_1']$ (fig. 31) de la courbe donnant $1/\tau$ en l'absence de champ oscillant.

Cette propriété présente un grand intérêt expérimental, que nous allons maintenant expliquer. D'après (132), la variation $\Delta(T_S^{-1})$ due au champ oscillant —qui est identique, d'après les relations (133), à $\Delta(\tau_n^{-1})$ et $\Delta(\tau_e^{-1})$— est égale à

$$\Delta(T_S^{-1}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\omega_0+\omega_1'\cos\psi)\ d\psi - f(\omega_0) \ . \qquad (134)$$

Développant f en série de Taylor au voisinage de ω_0 et portant dans (134), on obtient ☆)

☆ *On rappelle que* $\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^{2n}\psi.\ d\psi = (2n)!\ /(2^n.n!)^2$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^{2n+1}\psi.\ d\psi = 0.$$

$$\Delta(T_S^{-1}) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\omega_1'^{2n}}{2^{2n}(n!)^2} \cdot f^{(2n)}(\omega_0) \quad . \tag{135}$$

Si l'amplitude ω_1' du champ rf est suffisamment faible, on peut tronquer cette série au 1er terme et alors

$$\Delta(T_S^{-1}) \approx \frac{\omega_1'^2}{4} \cdot f''(\omega_0). \tag{136}$$

La variation de la vitesse de relaxation est alors proportionnelle à la dérivée seconde de la fonction $f(\omega_0)$. On observera donc selon les cas tantôt une accélération, tantôt un ralentissement de la relaxation, tantôt même un signal nul. Remarquons en particulier qu'en champ statique nul ($\omega_0 = 0$) le signe est toujours celui d'un ralentissement de la relaxation ($f''(\omega_0) < 0$; la courbe $1/T_S = f(\omega_0)$ a sa concavité tournée vers le bas).

Si l'amplitude ω_1' du champ de radiofréquence n'est plus très petite, il faut tenir compte des dérivées d'ordre plus élevé ☆) (et pair), mais les remarques précédentes restent vraies.

Dans tous les cas on voit que la mesure de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ constitue un outil expérimental qui permet l'investigation locale de la courbe $1/T_S = f(\omega_0)$ au voisinage de la valeur ω_0 considérée. Or on conçoit que des courbes qui présentent la même "allure générale" puissent cependant être localement très différentes. En particulier, nous verrons dans le chapitre VII que dans la zone "basse pression" ($P \ll P^{\star}$), les diverses formes $f(\omega_0)$ correspondant à différentes distributions $\pi(\omega_1)$ de champ moléculaire —dont nous savons qu'elles ont toutes la même "allure générale" approximativement lorentzienne— sont localement assez différentes pour pouvoir être distinguées par ce procédé.

☆) *En pratique, on utilise pour les calculs numériques non pas le développement (135), mais directement l'expression (134).*

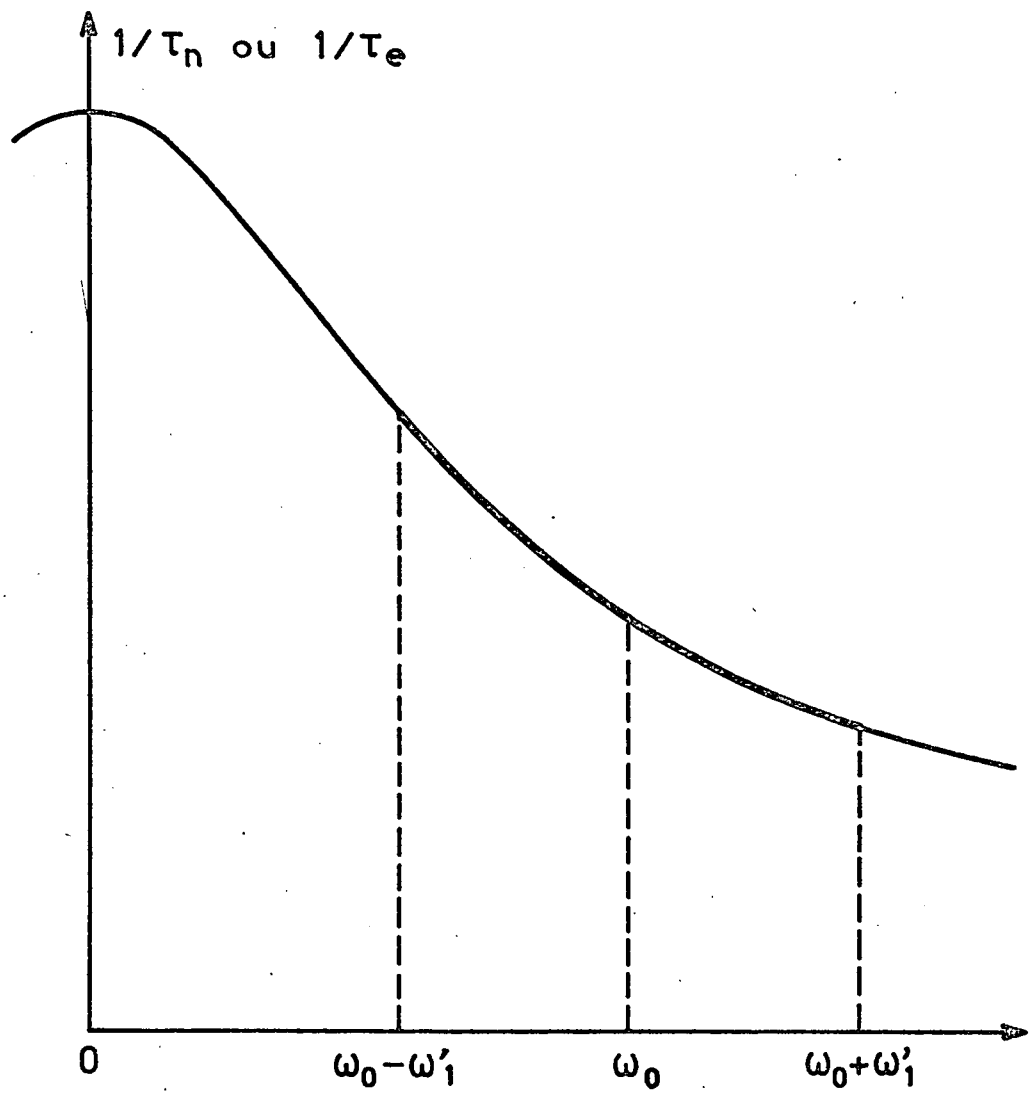


Fig .31

VII - *CAS HAUTE-FREQUENCE* :

Il est clair que lorsque la fréquence ω' du champ oscillant tend vers l'infini, le système atomique "ne suit plus" et par conséquent la variation $\Delta(T_S^{-1}) / T_S^{-1}$ de la vitesse de relaxation tend vers zéro. L'objet de ce paragraphe est de calculer selon quelle forme asymptotique. L'exposé sera divisé en deux parties : dans la première nous indiquerons quelle est la solution de l'équation de précession (120) lorsque la fréquence est très élevée; dans la seconde, nous appliquerons le résultat au problème de la relaxation par collisions liantes.

1) Solution de l'équation de précession dans le cas "haute-fréquence" :

Nous envisageons ici le problème général de l'évolution d'un moment cinétique $\vec{F}\hbar$, auquel est associé un moment magnétique $\vec{\mathcal{M}} = g_F \gamma_S \vec{F}$, sous l'effet simultané d'un champ magnétique statique $\vec{\omega}_1$ et d'un champ rf $\vec{\omega}_1' \cos\omega' t$ polarisé linéairement dans une direction que nous appellerons Oz. Insistons sur le fait que nous ne faisons aucune hypothèse sur la "nature physique" du moment cinétique $\vec{F}$: dans l'application qui suivra, nous l'identifierons au spin total $\vec{F} = \vec{I}+\vec{S}$ de l'atome de Rb, mais pour le moment c'est un moment cinétique quelconque, interne ou orbital.

L'évolution du moment cinétique $\vec{F}$ est régie par l'équation différentielle

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_1' \cos\omega' t) \times \vec{F}. \qquad (120)$$

Nous supposons que des processus aléatoires limitent à une certaine valeur caractéristique τ la durée pendant laquelle l'évolution (120) reste cohérente. (Dans l'application qui suivra, le processus en question sera la destruction de la molécule et τ sera la durée de vie moléculaire.).

Enfin nous supposons satisfaites les deux conditions :

$$\omega' \gg 1/\tau \quad , \qquad (137)$$

$$\omega' \gg \omega_1 \quad . \qquad (138)$$

Nous nous bornerons ici à donner sans démonstration la solution du problème ainsi défini. La démonstration est donnée de façon détaillée dans la

référence [24]. Un traitement quantique, valable non seulement pour l'évolution d'un vecteur mais aussi pour celle d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre quelconque, est donné dans la réf. [44].

On trouve que l'évolution du moment cinétique $\vec{F}$ peut être décomposée en une infinité de composantes $\vec{F}^{(n)}$ dont chacune évolue à des fréquences voisines des multiples entiers $n\omega'$ de la radiofréquence. Dans la suite nous nous intéresserons seulement à la composante "basse fréquence" $\vec{F}^{(0)}$ ☆).

L'évolution de la composante basse-fréquence $\vec{F}^{(0)}$ se calcule de la façon suivante. Définissons d'abord deux vecteurs $\hat{\vec{F}}$ et $\hat{\vec{\omega}}_1$, que nous appellerons respectivement <u>moment cinétique effectif</u> et <u>champ magnétique effectif</u>, par les relations :

$$\begin{cases} F_z^{(0)} = \hat{F}_z \ , & (139\text{-a}) \\ \vec{F}_\perp^{(0)} = \hat{\vec{F}}_\perp \ . \ J_0(\omega_1'/\omega') \ , & (139\text{-b}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\omega}_{1z} = \omega_{1z} \ , & (140\text{-a}) \\ \hat{\vec{\omega}}_{1\perp} = \vec{\omega}_{1\perp} \ . \ J_0 \ (\omega_1'/\omega') & (140\text{-b}) \end{cases}$$

(l'indice $\perp$ désigne la projection sur le plan xOy perpendiculaire à la direction du champ oscillant; J_0 est la fonction de Bessel de 1ère espèce et d'ordre zéro). Ces relations s'interprètent géométriquement de façon très simple :

- la composante basse fréquence $\vec{F}^{(0)}$ du moment cinétique réel se déduit du moment cinétique effectif $\hat{\vec{F}}$ par l'affinité d'axe Oz (direction du champ de radiofréquence) et de rapport $J_0(\omega_1'/\omega')$;
- le champ effectif se déduit du champ réel par la même affinité ☆☆) .

L'évolution de la composante basse-fréquence $\vec{F}^{(0)}$ se calcule alors grâce au théorème très simple suivant :

☆) *En effet, dans les cas pratiques que nous rencontrerons ultérieurement, par suite de l'hypothèse $\omega'\tau \gg 1$ les composantes "haute-fréquence" se moyennent à zéro.*

☆☆) *Remarquons que dans le cas du moment cinétique cette affinité fait passer de la grandeur effective à la grandeur réelle, alors qu'au contraire dans le cas du champ magnétique elle fait passer de la grandeur réelle à la grandeur effective.*

l'évolution du moment cinétique effectif $\hat{\vec{F}}$ est régie par l'équation différentielle

$$\frac{d\hat{\vec{F}}}{dt} = \hat{\vec{\omega}}_1 \times \hat{\vec{F}} \ . \qquad (141)$$

En d'autres termes, l'évolution du moment cinétique effectif est simplement une précession de Larmor autour du champ effectif.

2) Relaxation par collisions liantes dans le cas haute-fréquence :

Nous allons maintenant appliquer les résultats précédents à l'étude de la relaxation de Rb par collisions liantes. Nous conservons les mêmes notations que ci-dessus, mais cette fois $\vec{F}$ est le spin total $\vec{I} + \vec{S}$ de l'atome de rubidium, $\vec{\omega}_1$ est le champ moléculaire et τ est la durée de vie de la molécule. Nous nous plaçons dans le cas où ces trois quantités satisfont aux conditions (137) et (138). De plus, pour ne pas compliquer l'écriture nous supposons de nouveau le champ statique ω_0 nul. Nous supposons donc finalement que

$$\omega' \gg 1/\tau \ ,$$
$$\omega' \gg \omega_1^{\star} \ ;$$
$$\omega_0 = 0.$$

Remarquons tout d'abord que, par suite de (137), les modulations aux fréquences $n\omega'$ se moyennent à zéro; par suite il suffit de tenir compte de la composante basse-fréquence $\vec{F}^{(0)}$. Pour calculer l'évolution de celle-ci nous calculons d'abord celle du spin effectif $\hat{\vec{F}}$. D'après (141), l'évolution microscopique du spin effectif est donnée par

$$\hat{\vec{F}}_f(0) = \mathcal{R}_{\hat{\vec{\omega}}_1}(\hat{\omega}_1 T) . \hat{\vec{F}}_i(0) \ , \qquad (142)$$

où $\mathcal{R}_{\hat{\vec{\omega}}_1}(\hat{\omega}_1 T)$ désigne la rotation d'angle $\hat{\omega}_1 T$ autour du champ effectif $\hat{\vec{\omega}}_1$. La relation (142) est formellement identique à la relation (59), à condition de faire dans cette dernière $\omega_0 = 0$ et de remplacer le champ moléculaire réel $\vec{\omega}_1$ par le champ moléculaire effectif $\hat{\vec{\omega}}_1$. Il en résulte que $\hat{\vec{F}}^{(0)}$ possède une unique vitesse de relaxation longitudinale et que celle-ci est donnée par la relation (67) où l'on doit remplacer ω_0 par 0, ω_1 par $\hat{\omega}_1$ et $\theta = (Oz, \vec{\omega}_1)$ par $\hat{\theta} = (Oz, \hat{\vec{\omega}}_1)$ ☆).

☆) *Bien entendu, les distributions de $\hat{\omega}_1$ et $\hat{\theta}$ ne sont pas celles de ω_1 et θ.*

Comme d'autre part, d'après (139-a),

$$F_z^{(0)} = \hat{F}_z$$

et puisque la relaxation de $\vec{F}$ se réduit à celle de $\vec{F}^{(0)}$, cette vitesse de relaxation longitudinale de $\hat{\vec{F}}$ est aussi celle de $\vec{F}$, c'est-à-dire $1/T'_S$. On obtient donc :

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left\langle \frac{\hat{\omega}_1{}^2\tau^2 \sin^2\hat{\theta}}{1 + \hat{\omega}_1{}^2 \tau^2} \right\rangle_{\hat{\omega}_1,\ \hat{\theta}} . \qquad (143)$$

Il ne reste plus maintenant qu'à exprimer $\hat{\omega}_1$ et $\hat{\theta}$ en fonction de ω_1 et θ à l'aide des relations (140). On obtient sans difficulté

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left\langle \frac{\omega_1{}^2\tau^2 .\ J^2 .\ \sin^2\theta}{1 + \omega_1{}^2\tau^2 \left[1-(1-J^2) \sin^2\theta\right]} \right\rangle_{\omega_1,\ \theta} , \qquad (144)$$

où l'on a posé, pour simplifier l'écriture,

$$J = J_0\ (\omega'_1/\omega').$$

En l'absence de champ rf, J = 1 et il reste

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \left\langle \frac{\omega_1{}^2\tau^2 \sin^2\theta}{1 + \omega_1{}^2 \tau^2} \right\rangle_{\omega_1,\ \theta} ;$$

c'est bien ce que donne (67) pour $\omega_0 = 0$. On calcule sans difficulté que

$$\Delta(T_S^{-1}) = \frac{1}{T'_S} - \frac{1}{T_S} = -(1-J^2) . \frac{1}{T_f} . \left\langle \frac{\omega_1{}^2\tau^2 \sin^2\theta\ (1+\omega_1{}^2\tau^2 \cos^2\theta)}{(1+\omega_1{}^2\tau^2)\{1+\omega_1{}^2\tau^2\left[1-(1-J^2)\sin^2\theta\right]\}} \right\rangle_{\omega_1,\ \theta} . \qquad (145)$$

La fonction de Bessel J_0 étant toujours inférieure à 1 lorsque l'argument est non nul, la quantité $1 - J^2$ est positive et d'après (145) $\Delta(T_S^{-1})$ est négatif, ce qui correspond donc à un <u>ralentissement de la relaxation</u> sous l'effet du champ oscillant. La raison physique en est la suivante : nous avons vu qu'en ce qui concerne la relaxation longitudinale, l'application du champ rf revient à remplacer la partie transversale $\vec{\omega}_{1\perp}$ du champ moléculaire —c'est-à-dire celle qui provoque la désorientation— par la quantité $\vec{\omega}_{1\perp} .J_0(\omega'_1/\omega')$ qui est toujours inférieure à la précédente.

Enfin, si nous faisons tendre la fréquence ω' du champ rf vers l'infini, alors la condition supplémentaire

$$\omega'_1/\omega' \ll 1$$

se trouve réalisée. Dans ces conditions, la quantité

$$1 - J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right)^2 \to 0$$

est infiniment petite. Au premier ordre par rapport à cette quantité, le terme en $1 - J^2$ dans le dénominateur de (145) est ignoré; la moyenne sur θ est alors immédiate et il reste simplement :

$$\Delta(T_S^{-1}) \# -\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right)^2\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{T_f}\cdot\left\langle\frac{\omega_1^2\tau^2\left(1+\frac{\omega_1^2\tau^2}{5}\right)}{(1+\omega_1^2\tau^2)^2}\right\rangle_{\omega_1},$$

c'est-à-dire encore, en valeur relative,

$$\frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} \# -\frac{1}{2}\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right)^2\cdot\frac{\left\langle\frac{\omega_1^2\tau^2\left(1+\frac{\omega_1^2\tau^2}{5}\right)}{(1+\omega_1^2\tau^2)^2}\right\rangle_{\omega_1}}{\left\langle\frac{\omega_1^2\tau^2}{1+\omega_1^2\tau^2}\right\rangle_{\omega_1}}$$

De ce résultat, nous retiendrons surtout que

lorsque $\omega' \to \infty$,

$$\frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} \propto -\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right)^2 .$$

VII- *CAS GENERAL; PRINCIPALES ETAPES DU CALCUL NUMERIQUE* :

Dans le cas général où il ne peut être fait usage d'aucun des traitements approchés précédemment exposés, la totalité du calcul doit être effectuée de façon purement numérique (sur ordinateur). Nous allons indiquer dans ce paragraphe les grandes lignes de la démarche suivie.

1) Rappel de l'énoncé du problème :

Rappelons que la vitesse de relaxation longitudinale $1/T'_S$ due aux collisions liantes est donnée par

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T'_f} \cdot (1 - s) \ , \qquad (125)$$

où s est défini par

$$s = \vec{k} . < \mathcal{R} (\vec{\omega}_1, T, \phi_0; \omega'_1, \omega') >_{T,\phi_0,\theta,\omega_1} . \vec{k} \ ; \qquad (126)$$

$\mathcal{R}$ est la rotation qui transforme la position $\vec{F}_i$ du spin à l'instant t_0 en sa position $\vec{F}_f$ au temps $t_0 + T$ conformément à l'équation d'évolution

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}'_1 \cos\omega' t) \times \vec{F} \ . \qquad (120)$$

ϕ_0 est la phase $\omega' t_0$ de la radiofréquence à l'instant initial t_0.

Physiquement, le vecteur
$\vec{F}(t) = \mathcal{R} (\vec{\omega}_1, t, \phi_0; \omega'_1, \omega') . \vec{k}$
représente la position du spin à l'instant t après la formation de la molécule, sachant qu'initialement le spin était dirigé selon Oz et pour des valeurs données du champ moléculaire $\vec{\omega}_1$ et de la phase initiale ϕ_0 du champ rf (Pour simplifier nous écrivons $\vec{F}(t)$ et non $\vec{F}(\vec{\omega}_1, t, \phi_0; \omega'_1, \omega')$.). En d'autres termes, la fonction $\vec{F}(t)$ décrit l'évolution du spin $\vec{F}$ en fonction du temps t —restant entendu que $\vec{F}$ était initialement orienté selon Oz. La fonction $\vec{F}(t)$ est donc la solution de l'équation différentielle (120) avec la condition initiale $\vec{F}(0) = \vec{k}$.

2) Intégration du mouvement :

Pour calculer $\vec{F}(t)$, c'est-à-dire pour intégrer (120), nous divisons le temps en petits intervalles égaux δt_i (i = 0, 1, 2, ...) et sur chaque intervalle nous remplaçons le champ total (variable) $\vec{\omega} = \vec{\omega}_1 + \vec{\omega}'_1 \cos\omega' t$ par une certaine "valeur moyenne" $\vec{\omega}_i$ (constante). Le choix de cette valeur moyenne $\vec{\omega}_i$ est expliqué en détail dans l'appendice D. Le mouvement réel du spin $\vec{F}$ se trouve ainsi approché par une succession de rotations de Larmor autour des champs $\vec{\omega}_i$ successifs. On peut ainsi calculer de proche en proche le mouvement du spin jusqu'à n'importe quelle valeur (finie) du temps t.

3) Moyenne sur le temps :

La relation (126) montre que pour calculer la quantité s il faut projeter ce mouvement sur Oz et moyenner sur le temps, la phase initiale de la radiofréquence, la direction et le module du champ moléculaire.

Commençons par la moyenne sur le temps. Elle est théoriquement à prendre de 0 à $+\infty$ (avec la distribution $e^{-t/\tau}\, dt/\tau$). En pratique on s'arrête évidemment à une valeur finie du temps, suffisamment grande devant la durée de vie τ pour que le reste soit négligeable (ordre de grandeur pratique : 12 à 15 fois τ). Sur chaque intervalle δt_i , la précession de Larmor se moyenne analytiquement; on fait ensuite la somme des contributions de tous les intervalles δt_i.

4) Moyenne sur la phase rf initiale :

La quantité ainsi obtenue est à moyenner sur ϕ_0, θ et ω_1. Elle est évidemment fonction périodique de ϕ_0, avec une période de 2π. Pour calculer la moyenne sur ϕ_0 on remplace l'expression exacte, du type

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(\phi_0)\, d\phi_0 \ ,$$

par l'expression approchée

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} F\left(\frac{2\pi}{N} \cdot i \right)$$

avec N suffisamment élevé (ordre de grandeur pratique : N = 10 à 15). Ceci équivaut à ignorer, dans le développement de F en série de Fourier, les harmoniques d'ordre multiple de N.

On doit donc calculer l'évolution du spin pour N valeurs de la phase initiale ϕ_0. Bien entendu on ne fait pas N calculs successifs : on commence au contraire avec une phase initiale donnée et pendant la première période rf on fait partir successivement N spins à intervalles égaux —tous partent du même état initial $\vec{F}_i = \vec{k}$— et on les fait ensuite évoluer simultanément; sur chaque intervalle de temps δt_i , la même matrice de rotation est appliquée successivement aux N spins; on la calcule ainsi une seule fois et non N fois.

5) Moyenne sur θ et ω_1 :

Il faut ensuite moyenner sur θ, puis sur ω_1 (Il est avantageux de moyenner sur ω_1 en dernier si l'on veut comparer plusieurs distributions de ω_1 différentes : seule la moyenne finale sur ω_1 est alors à refaire, il n'y a rien d'autre à recalculer). Dans les deux cas on est amené à calculer une intégrale simple sur un domaine fini, de la forme

$$\int_a^b g(x)dx.$$

Nous avons calculé numériquement ces intégrales par la méthode de GAUSS-LEGENDRE [☆], le plus souvent avec 8 points d'intégration.

6) Précision des calculs :

La précision des calculs dépend d'une part du nombre de chiffres utilisés (dans notre cas, l'utilisation de la double précision élimine complètement ce problème), d'autre part d'un certain nombre de paramètres du calcul, qui sont :

- le rapport $\omega'.\delta t/2\pi$ du pas d'intégration à la période rf.
- le rapport t_{max}/τ de la valeur t_{max} , à laquelle on tronque l'intégration sur le temps, à la durée de vie moléculaire τ.
- le nombre N des points utilisés pour moyenner sur la phase.
- le nombre n des points utilisés dans les intégrations de GAUSS-LEGENDRE.

Le problème de la précision est d'autant plus crucial que nous calculons la petite variation $\Delta(T_S^{-1})$ par différence entre les quantités beaucoup plus grandes T'^{-1}_S et T_S^{-1}.

Nous ne donnerons pas ici le détail des tests effectués. Disons seulement que les diverses valeurs de $\Delta(T_S^{-1})/(T_S^{-1})$ ont été calculées à quelques pour cent près (Cette faible précision est suffisante puisque les valeurs expérimentales sont affectées d'une incertitude de 15 à 20%.). Remarquons que malgré la faible précision requise, le calcul d'<u>une</u> valeur de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ nécessite environ 2 minutes d'UNIVAC 1108.

[☆] *cf. par exemple J. LEGRAS : "Précis d'analyse numérique", Dunod (1963), p. 137 ssq.*

7) Aspect des résultats :

La figure 32 représente de façon approchée [☆)] la variation de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ en champ nul ($\omega_0 = 0$) en fonction de la fréquence ω' du champ oscillant pour diverses pressions de krypton. Sur la courbe à 0,27 torr (pour laquelle la quantité $P^*/P = 9$ est légèrement supérieure à 2π) on distingue les trois régions correspondant aux trois approximations présentées plus haut :

- pour $0 \lesssim \omega' \lesssim 40$ kHz environ, la condition $\omega'\tau \ll 1$ est satisfaite, on est donc dans le cas quasi-statique et puisque le champ statique est nul on constate un ralentissement de la relaxation ($\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1} < 0$).
- pour ω' voisin de ω_1^* (qui vaut 6,7 MHz) on est à peu près dans le cas de l'approximation résonnante (la quantité $P^*/P = \omega_1^*\tau \approx 9$ est supérieure à 2π, pas assez cependant pour qu'on soit tout à fait dans les conditions de l'approximation résonnante) : on observe alors une accélération de la relaxation $\left(\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1} > 0\right)$.
- enfin quand $\omega' \to \infty$ le signal tend vers zéro avec le signe d'un ralentissement de la relaxation (cas haute-fréquence).

Lorsqu'on augmente la pression la quantité P^*/P diminue et, par suite, dans la zone $\omega' \approx \omega_1^*$ l'approximation résonnante est de moins en moins applicable : on voit qu'à P = 0,91 torr les effets résonnants sont beaucoup plus faibles qu'à 0,27 torr. Pour une pression encore plus élevée (courbe à 4,75 torrs) l'approximation résonnante n'a plus aucun sens et, à toutes les fréquences, il y a ralentissement de la relaxation en champ nul.

IX - *SITUATION DE NOTRE ETUDE VIS-A-VIS DE TRAVAUX ANTERIEURS D'AUTRES AUTEURS* :

De nombreux auteurs ont étudié avant nous le problème de la relaxation d'un système atomique en présence d'un champ de radiofréquence intense. Nous ne pouvons les citer tous ici. On trouvera de nombreuses références dans le livre de A. ABRAGAM [☆☆)] ; citons également l'important travail de S. HAROCHE [☆☆☆)], postérieur

---

☆) *Seuls les points marqués en gras sur la fig. 32 résultent du calcul numérique qui vient d'être décrit; les courbes qui les joignent sont tracées qualitativement.*

☆☆) *op. cit.* [[12]]; *le chapitre XII est tout entier consacré aux effets des champs de radiofréquence intenses.*

☆☆☆) *op. cit.* [[44]]; *cf. en particulier le chapitre VII : "La relaxation de l'atome habillé par des champs de radiofréquence intenses".*

à cet ouvrage. Tous ces auteurs se placent dans le cas où les interactions responsables de la relaxation sont "faibles" —dans le problème que nous étudions, ceci correspond au cas $\omega_1^* \tau << 1$, c'est-à-dire au cas "haute pression" $P >> P^*$. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux traitant le problème de la relaxation par collisions fortes ou intermédiaires en présence d'un champ de radiofréquence intense. Nous montrerons dans le présent paragraphe que c'est justement le fait que les collisions liantes puissent être soit faibles, soit intermédiaires ou fortes, qui fait l'originalité du problème envisagé ici et qui donne lieu à une grande variété d'effets. Nous nous efforcerons d'une part de montrer que lorsque les collisions liantes sont faibles nos résultats sont bien en accord avec les prévisions antérieures et, d'autre part, de mettre en lumière les effets nouveaux qui apparaissent lorsque les collisions liantes deviennent fortes.

Suivant S. HAROCHE, considérons la relaxation d'un système atomique —nous supposerons pour simplifier qu'il s'agit d'une assemblée de spins 1/2; ceci n'est pas essentiel— soumis à un champ magnétique statique $\vec{\omega}_0$ et à une interaction aléatoire <u>faible</u>. On sait qu'en l'absence de champ de radiofréquence sa vitesse de relaxation est de la forme

$$\frac{1}{T} = K.\ F(\omega_0) \quad :$$

dans cette expression, K est une constante proportionnelle au carré de l'élément de matrice de la perturbation entre les deux états atomiques et $F(\omega_0)$ est la densité spectrale de la perturbation à la fréquence ω_0 de la transition. HAROCHE montre qu'en présence d'un champ d'amplitude ω'_1 oscillant à la fréquence ω' la vitesse de relaxation devient :

$$\frac{1}{T'} = K.\ \sum_{r=0}^{+\infty} J_r^{\,2}\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right).\ F(\omega_0 + r\omega') \quad , \qquad (146)$$

où J_r est la fonction de Bessel de 1e espèce et d'ordre r. La signification physique de ce résultat est que la vitesse de relaxation se présente comme une somme de contributions correspondant aux processus où l'atome interagit avec la perturbation sans absorber ni réémettre réellement aucun photon de radiofréquence (terme $r = 0$) ainsi qu'à ceux où il absorbe ou réémet réellement un ou plusieurs photons <u>en même temps</u> qu'il subit la perturbation relaxatrice (termes $r \neq 0$). HAROCHE

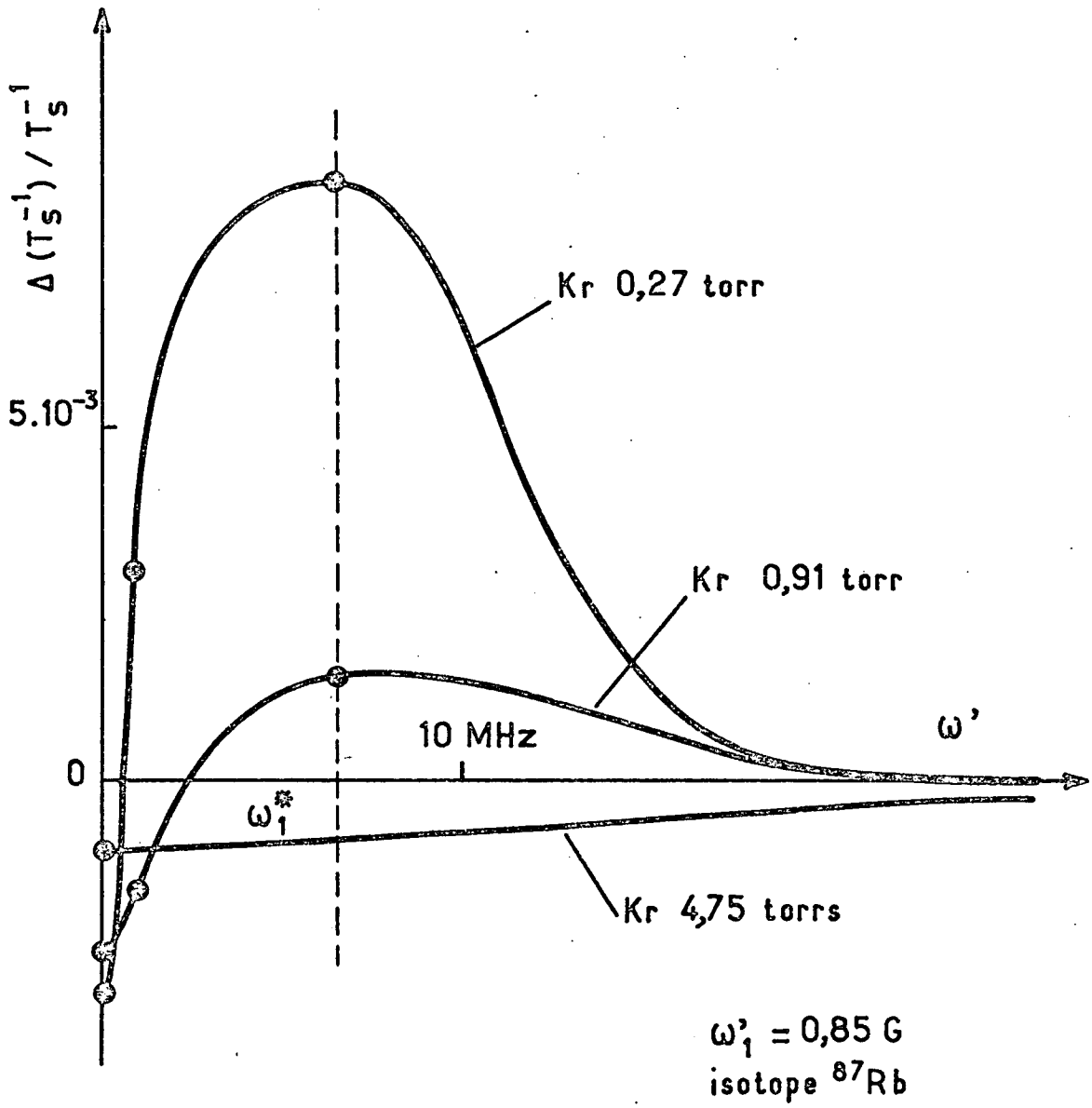

$\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$
5.10^{-3}
0
Kr 0,27 torr
Kr 0,91 torr
Kr 4,75 torrs
10 MHz
ω'
ω_1^*
$\omega'_1 = 0,85$ G
isotope ^{87}Rb

Fig - 32

retrouve directement, à partir de l'expression de 1/T', le fait que le champ oscillant ne peut modifier sensiblement la vitesse de relaxation que si la quantité $\omega_1'\tau$ (où τ est le temps de corrélation de la perturbation) n'est pas trop petite devant 1. Il envisage ensuite les trois cas limites suivants :

1) Cas quasi statique ($\omega'\tau \ll 1$) :

HAROCHE montre directement que lorsque la condition $\omega'\tau \ll 1$ est vérifiée, la relation (146) se réduit à

$$\frac{1}{T'} \# K. \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(\omega_0+\omega_1' \cos \psi)\, d\psi ,$$

résultat identique à notre relation (132) lorsque les collisions sont faibles. Il retrouve donc ainsi directement le fait que le champ oscillant se comporte vis-à-vis de la relaxation comme un champ statique aléatoire. Il est clair que ce dernier résultat s'étend aux cas où les collisions sont intermédiaires ou fortes (cf. ch. V § VI). Dans ce cas le fait nouveau est que la vitesse de relaxation —et par suite sa variation sous l'effet du champ oscillant— est sensible non plus à la distribution spectrale de l'interaction relaxante, mais à la distribution de sa grandeur (dans notre problème, il s'agit de la distribution $\pi(\omega_1)$ du module du champ moléculaire). Nous verrons plus loin (ch. VII § VI) qu'on dispose là d'un outil d'investigation expérimentale très intéressant.

2) Cas d'une fréquence élevée et d'un champ statique fort ($\omega_1^* \ll \frac{1}{\tau} \ll \omega_0, \omega'$) :

Les collisions étant toujours supposées faibles ($\omega_1^* \ll 1/\tau$), la quantité $1/\tau$ n'est autre que la largeur $\Delta\omega_0$ de la variation de 1/T avec ω_0 —c'est-à-dire encore la largeur de la densité spectrale $F(\omega_0)$. En l'absence de champ oscillant, lorsque le champ ω_0 est grand devant $1/\tau = \Delta\omega_0$ la vitesse de relaxation est nulle. Physiquement, ceci signifie que la fréquence atomique ω_0 est très grande et sort du profil spectral de la perturbation relaxante.

Le résultat de HAROCHE (éq. (146)) montre que lorsque $\omega_0 + r\omega' \approx 0$ il y a dans la sommation un terme non nul qui restitue une relaxation. Physiquement, ceci signifie que l'absorption ou l'émission induite de r photons de radiofréquence permet de ramener la fréquence de la transition atomique dans le spectre de la perturbation.

Que se passe-t-il si l'on suppose les collisions fortes ? Les considérations du § III-1 montrent que dans ce cas on obtient encore une restitution de la relaxation, mais que celle-ci se fait sélectivement pour une certaine catégorie de molécules : en effet, la condition de résonance

$$\omega_0 + \omega_{1z} \approx \omega'$$

permet de distinguer les diverses valeurs de ω_{1z} lorsque $\omega_{1z}\tau >> 1$, c'est-à-dire justement lorsque les collisions sont fortes (puisque ω_{1z} est de l'ordre de $\omega_1^\star$). On pourrait dans ce cas parler de "relaxation résonnante".

3) Cas d'une fréquence élevée et d'un champ statique faible (ω_0, $\omega_1^\star << \frac{1}{\tau} << \omega'$) :

Ce cas correspond à notre "cas haute fréquence" (ch. V § VII) lorsque les collisions liantes sont faibles ($\omega_1^\star << 1$). Dans la sommation (146) seul le terme r = 0 est alors non nul et l'on obtient

$$\frac{1}{T'} = K.J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) . F(\omega_0) = J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) . \frac{1}{T}$$

Physiquement ceci correspond à un ralentissement de la relaxation dû à la diminution du facteur de Landé transversal de l'atome. Ceci est bien en accord avec nos résultats : la relation (144) donne en effet, lorsqu'on néglige devant 1 les termes en $\omega_1^2\tau^2$:

$$\frac{1}{T'_S} = J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) . \frac{2}{3}\frac{1}{T_f}\omega_1^{\star 2}\tau^2 = J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) . \frac{1}{T} .$$

Comment ces résultats sont-ils modifiés lorsque les collisions deviennent fortes ? Cela dépend essentiellement des valeurs respectives de $\omega_1^\star$ et ω' :

a) dans le cas où

$$\omega_0 << \frac{1}{\tau} << \omega_1^\star << \omega' ,$$

c'est-à-dire dans notre "cas haute fréquence" mais lorsque les collisions liantes sont fortes, la relation (144) donne simplement

$$\frac{1}{T'_S} = \frac{1}{T_f} . < \frac{J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \sin^2\theta}{1 - \left[1-J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \sin^2\theta\right]} >_\theta ,$$

soit

$$\frac{1}{T'_S} = \lambda\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{T_f} = \lambda\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \cdot \frac{1}{T_S} .$$

Nous avons montré que le sens de l'effet est toujours celui d'un ralentissement de la relaxation (la fonction $\lambda(\omega'_1/\omega')$ est toujours inférieure à 1). On voit cependant que cet effet n'apporte aucune information supplémentaire sur le processus de relaxation lui-même. Il est donc finalement assez peu intéressant pour nous.

b) un cas beaucoup plus intéressant est celui où

$$\omega_0 \ll \frac{1}{\tau} \ll \omega_1^* \approx \omega' .$$

C'est le cas de l'approximation résonnante (ch. V § V) : nous avons montré qu'on observe dans ce cas un accroissement de la vitesse de relaxation dû aux transitions résonnantes induites de façon sélective par le champ de radiofréquence dans les molécules dont le champ moléculaire ω_1 est résonnant, c'est-à-dire suffisamment voisin de ω'.

Remarquons que dans le cas où sont satisfaites les conditions

$$\omega_0 \ll \frac{1}{\tau} \ll \omega' ,$$

HAROCHE a montré que si les collisions sont faibles le champ oscillant produit un ralentissement de la relaxation. Nos résultats prouvent que si au contraire les collisions sont fortes, le champ oscillant produit un accroissement résonnant de la relaxation.

Cette opposition très nette entre le cas des collisions faibles et celui des collisions fortes apparaît clairement sur la figure 32 : à P = 4,75 torrs (cas de collisions plutôt faibles) le signe est toujours celui d'un ralentissement de la relaxation, conformément au résultat de HAROCHE. Par contre à P = 0,27 torr (cas de collisions fortes), pour $\omega' \approx \omega_1^*$ la courbe présente un maximum positif très prononcé, il y a donc un fort accroissement résonnant de la relaxation.

oooooo
oooo
ooo
o

° CHAPITRE VI °

EFFETS DU CHAMP OSCILLANT SUR LES ATOMES LIBRES DE RUBIDIUM

I - *INTRODUCTION* :

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'ordre de grandeur des signaux attendus est très faible, puisqu'il correspond à des variations relatives d'orientation de quelques 10^{-4} à quelques 10^{-2}. Aussi est-il indispensable d'éliminer le mieux possible tous les effets parasites, ou au moins de savoir les distinguer de l'effet recherché. Dans les deux cas une bonne compréhension en est nécessaire, aussi ce chapitre leur est-il consacré.

Comme on l'a vu plus haut (cf. ch. V § II), le champ oscillant agit sur le système atomique de deux façons très différentes :

a) d'une part, il peut perturber l'évolution de l'atome au cours des divers processus aléatoires auxquels celui-ci est soumis. Ceci a effectivement lieu lorsque la quantité $\omega_1' \tau_{car}$ n'est pas trop petite devant 1 (τ_{car} désigne la durée caractéristique du processus aléatoire considéré). Les divers processus auxquels sont soumis nos atomes de rubidium sont : les collisions liantes, les collisions soudaines, les collisions sur la paroi et les cycles de pompage optique. L'effet que nous désirons observer est précisément la modification intrinsèque des collisions liantes sous l'effet du champ oscillant; aussi choisissons-nous l'amplitude ω_1' du champ oscillant de façon que $\omega_1'\tau \approx 1$ (en pratique $\omega_1' \approx 1$ à 5 gauss et $\tau \approx 10^{-7}$ seconde). On voit qu'aux valeurs auxquelles nous opérons l'effet du champ oscillant au cours des collisions soudaines (de durée caractéristique 10^{-12} seconde) ou des collisions sur la paroi (de durée caractéristique 10^{-10} seconde) est absolument négligeable. Par contre, la durée d'un cycle de pompage optique est approximativement la durée de vie $\tau_{ex} \approx 10^{-8}$ s de l'état excité de résonance optique; cette valeur est relativement voisine de celle de la durée de vie τ de la molécule : on peut donc se demander si les effets du champ oscillant sur le cycle de pompage optique ne risquent pas d'être gênants. Nous montrerons qu'en réalité lorsque le faisceau pompant, le champ statique et le champ oscillant

sont sensiblement colinéaires, alors le cycle de pompage optique est, pour des raisons purement angulaires, pratiquement insensible au champ oscillant.

b) D'autre part, l'action du champ oscillant sur l'atome libre, pendant les intervalles de temps où aucun des processus aléatoires ne se manifeste, modifie l'évolution propre de l'atome. Ce second type d'action du champ oscillant conduit, dans le cas général, à des effets beaucoup plus grands que l'effet sur les molécules auquel nous nous intéressons. Cependant, nous verrons que ces effets parasites s'annulent lorsque le champ statique et le champ oscillant sont colinéaires : c'est donc cette situation qu'on s'efforcera de réaliser expérimentalement.

Précisons dès maintenant que les deux types d'effets a) et b) peuvent être distingués expérimentalement : en effet ils se comportent de façon très différente lorsqu'on fait varier l'intensité I_p du faisceau pompant. Ce point sera développé au ch. VII § IV.

Le plan adopté dans ce chapitre est le suivant : nous montrerons d'abord que lorsque le faisceau pompant (polarisé circulairement), le champ statique et le champ oscillant sont parfaitement colinéaires, le pompage optique n'est altéré en aucune manière par le champ oscillant (§ II) et qu'en cas de parallélisme imparfait l'effet du champ oscillant sur le pompage optique est seulement du second ordre par rapport aux défauts de parallélisme (§ III). L'action du champ oscillant sur l'évolution propre des atomes libres est, elle aussi, liée aux défauts de parallélisme entre les champs et le faisceau pompant. Nous envisagerons successivement le cas d'un défaut de parallélisme local, c'est-à-dire lié à l'inhomogénéité des champs (§ IV), puis d'un défaut de parallélisme global, c'est-à-dire le cas où les directions moyennes des champs font de petits angles entre elles et avec le faisceau de pompage (§ V). Nous verrons que dans ce dernier cas, à cause de la dissymétrie introduite par le faisceau détecteur, l'angle moyen des projections des deux champs statique et oscillant sur le plan des deux faisceaux intervient au premier ordre —c'est donc l'effet prédominant— alors que la direction du faisceau pompant n'intervient qu'au second ordre.

II - *CAS DU PARALLELISME PARFAIT* :

Considérons d'abord un système atomique évoluant sous le seul effet d'un champ magnétique $\vec{k}.\omega(t)$ variable mais de direction Oz fixe. Le système étant invariant par rotation autour de Oz, les grandeurs longitudinales sont des constantes du mouvement : leur valeur est donc indépendante de la variation $\omega(t)$ du champ. En particulier, dans le cas où $\omega(t) = \omega_0 + \omega_1' \cos\omega' t$, c'est-à-dire dans le cas où l'on applique un champ statique et un champ oscillant parfaitement colinéaires, l'application ou la suppression du champ oscillant sont sans effet sur les grandeurs longitudinales.

Ajoutons maintenant un faisceau de pompage optique polarisé circulairement et se propageant dans la même direction Oz que les deux champs. Nous allons montrer que le pompage optique —qui ne crée alors que des grandeurs longitudinales— est insensible au champ oscillant. En effet

α) en pratique l'amplitude ω_1' du champ oscillant vérifie toujours la relation

$$\omega_1' \ll \Delta ,$$

où Δ est la largeur de la raie pompante. Cette condition exprime physiquement que le champ oscillant n'a pas le temps d'agir pendant la durée $1/\Delta$ de l'absorption du photon de pompage optique. On obtient un résultat analogue pour la réémission.

β) d'autre part, pendant l'évolution de l'atome dans l'état excité le champ oscillant est, comme on l'a vu plus haut, sans effet sur les grandeurs longitudinales.

γ) enfin, par suite de l'isotropie du processus de réémission [77], les grandeurs longitudinales de l'état fondamental ne sont couplées qu'aux grandeurs longitudinales de l'état excité.

On voit finalement que <u>lorsque le pompage optique, le champ statique et le champ oscillant sont tous les trois longitudinaux, le champ oscillant est sans effet sur les grandeurs longitudinales</u> : il ne modifie en effet ni leur pompage, ni leur évolution. Il en résulte qu'un effet du champ oscillant sur les grandeurs longitudinales des atomes de Rb libres —dans la suite nous dirons plus brièvement

"un effet sur les atomes libres"— ne peut apparaître que par suite d'un défaut de parallélisme entre le faisceau pompant, le champ statique et le champ oscillant. C'est cette situation que nous allons étudier dans les paragraphes qui suivent.

III - *EFFET DU CHAMP OSCILLANT SUR LE POMPAGE OPTIQUE EN CAS DE PARALLELISME IMPARFAIT* :

Nous nous plaçons maintenant dans le cas où le faisceau pompant, le champ de radiofréquence et le champ statique font entre eux des angles non nuls mais cependant petits. Prenons comme axe Oz la direction du faisceau pompant, et appelons (θ_0, ϕ_0) et (θ_1, ϕ_1) les angles polaires de $\vec{\omega}_0$ et $\vec{\omega}_1'$ respectivement.

Le calcul du cycle de pompage optique conduit à des expressions où θ_0, ϕ_0, θ_1 et ϕ_1 interviennent sous la forme d'harmoniques sphériques [[77]]. Les résultats finaux font donc intervenir des expressions de la forme

$$\sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sum_{\ell'=0}^{+\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell} a_{\ell\ell'}^{mm'} Y_\ell^m (\theta_0,\phi_0) Y_{\ell'}^{m'} (\theta_1,\phi_1).$$

Mais on sait [[78]] que les harmoniques sphériques sont de la forme

$$Y_\ell^m (\theta,\phi) = k_\ell^m \, |\sin\theta|^{|m|} \, f_\ell^m (\cos\theta) \, e^{im\phi} ,$$

où k_ℓ^m est une constante et f_ℓ^m un polynôme. Les angles polaires n'interviennent donc que par des quantités de la forme

$$|\sin\theta_0|^{|m|} . |\sin\theta_1|^{|m'|} f_\ell^m (\cos\theta_0) f_{\ell'}^{m'} (\cos\theta_1) e^{i(m\phi_0 + m'\phi_1)}$$

Dans le cas d'un faisceau pompant de polarisation circulaire et de direction Oz —faisceau dont la symétrie est celle d'un vecteur (axial) dirigé selon Oz— cette quantité doit être conservée lorsqu'on tourne simultanément $\vec{\omega}_0$ et $\vec{\omega}_1'$ d'un même angle ψ autour de Oz, d'où la restriction

$$m' = -m .$$

La quantité ci-dessus se réduit alors à

$$|\sin\theta_0 . \sin\theta_1|^{|m|} . f_\ell^m (\cos\theta_0) f_{\ell'}^{-m} (\cos\theta_1) . e^{im(\phi_0-\phi_1)} .$$

Le développement de cette quantité en série de Mac-Laurin par rapport à θ_0 et θ_1 ne contient que des termes de degré pair.

Nous avons montré précédemment que si le parallélisme entre les deux champs et le faisceau pompant (polarisé circulairement) est parfait, le champ oscillant n'affecte pas le pompage optique. Nous pouvons maintenant ajouter : l'effet du champ oscillant sur le pompage optique est du second ordre par rapport aux défauts de parallélisme.

D'autre part, à cause de la faible valeur de la quantité $\omega_1' \tau_{ex}$ (la durée de vie τ_{ex} de l'état excité est de l'ordre de 10^{-8} seconde et le champ de radiofréquence utilisé ne dépasse jamais 5 gauss, soit environ 3.10^7 rd/s), on peut développer l'effet du champ oscillant en puissances de $(\omega_1'\tau)$. Le sens de $\vec{\omega}_1'$ n'intervenant pas, le développement ne contient que des termes pairs.

Finalement on peut résumer tout ce qui précède en disant que, si $\delta\theta$ ($\ll 1$) est l'ordre de grandeur des défauts de parallélisme θ_0 et θ_1, l'effet du champ oscillant sur l'efficacité du pompage optique est de l'ordre de $(\omega_1' \tau_{ex})^2.(\delta\theta)^2$.

On comprend maintenant clairement pourquoi l'effet du champ oscillant sur le cycle de pompage optique est négligeable devant son effet sur les molécules bien que les deux quantités $(\omega_1' \tau_{ex})^2$ et $(\omega_1' \tau)^2$ diffèrent relativement peu : c'est que dans le cas du pompage optique, l'effet disparaît (ou est infiniment petit du second ordre) à cause d'un facteur angulaire qui s'annule. Dans le cas de la molécule, au contraire, le champ moléculaire fait avec la direction Oz du pompage optique et du champ oscillant un angle quelconque et ce facteur angulaire prend alors une valeur finie.

Remarque :

Dans le cas où le champ statique $\vec{\omega}_0$ fait un angle fini avec la direction Oz du pompage optique et du champ oscillant ☆), cette fois l'effet de ce dernier sur le cycle de pompage optique n'est en toute rigueur plus nul. Toutefois pour

---

☆) *Nous rencontrerons une telle géométrie lors de la mesure du champ oscillant (ch. VII, § III).*

une raison très différente de la précédente, il reste en pratique complètement négligeable : à cause de l'angle de $\vec{\omega}_0$ avec Oz, le champ oscillant affecte l'évolution propre des atomes libres entre deux cycles de pompage optique, c'est-à-dire pendant un intervalle de temps T_p ("temps de pompage") très long [☆]; la quantité $(\omega_1' T_p)^2$ est très supérieure à 1, ce qui fait que ce second effet masque complètement le premier.

Nous conclurons ce paragraphe en disant que les tests expérimentaux que nous avons effectués n'ont jamais permis de déceler de perturbation du cycle de pompage optique par le champ oscillant. Dans la suite nous pouvons donc ignorer totalement cet effet.

IV - *EFFETS LIES A L'INHOMOGENEITE DES CHAMPS* :

Nous allons maintenant examiner les effets du champ oscillant sur l'évolution propre de l'orientation longitudinale des atomes de Rb libres. D'après les résultats du § II, de tels effets n'apparaissent qu'en cas de parallélisme imparfait entre les champs entre eux et avec le faisceau pompant. Dans ce paragraphe, nous considérerons le cas de défauts de parallélisme locaux, c' est-à-dire liés aux inhomogénéités des deux champs. Le cas d'un parallélisme imparfait en moyenne fera l'objet du paragraphe suivant.

Ce paragraphe est divisé en deux parties. La première est consacrée à quelques remarques concernant l'orientation stationnaire obtenue par pompage optique dans un champ statique inhomogène; la seconde est la généralisation au cas où l'on applique en plus un champ oscillant.

1) Orientation stationnaire obtenue par pompage optique dans un champ statique inhomogène :

Considérons un système atomique soumis au pompage optique dans un champ magnétique statique d'abord supposé homogène. Soit T l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de l'évolution macroscopique du système sous l'effet

---

[☆] *Sur notre montage, T_p reste toujours supérieur à 10 millisecondes.*

simultané du pompage optique et de la relaxation. Si la condition

$$\omega_0 \, T \gg 1 \qquad (147)$$

est réalisée, c'est-à-dire si l'évolution macroscopique est très lente comparée à la précession de Larmor dans le champ $\vec{\omega}_0$, alors les composantes de l'orientation perpendiculaires à $\vec{\omega}_0$ se moyennent à zéro par précession (effet Hanle); par suite, l'orientation est en pratique produite dans la direction du champ magnétique $\vec{\omega}_0$, même si celui-ci n'est pas parallèle à la direction du pompage optique.

Sur notre montage, l'efficacité du pompage optique est caractérisée par un "temps de pompage" T_p qui n'est jamais inférieur à 10 ms. La condition (147) est alors toujours satisfaite si le champ statique H_0 est grand devant 30 µG. On peut donc résumer les considérations précédentes en disant que sur notre montage, tout champ statique grand devant 30 µG impose sa direction à l'orientation.

Une importante conséquence de cette remarque est que si le champ statique est inhomogène, il est impossible d'orienter le système en champ statique (moyen) nul. En effet, si l'on annule globalement (en valeur moyenne prise sur l'ensemble de la cellule) le champ statique $\vec{\omega}_0$ —c'est-à-dire en pratique si l'on applique un champ de compensation opposé au champ terrestre— il reste localement un petit champ $\vec{\varepsilon}$ de l'ordre de quelques milligauss et par conséquent suffisant pour imposer sa direction à l'orientation. Mais cette direction varie aléatoirement d'un point à l'autre de la cellule (puisque le champ moyen est nul); l'orientation macroscopique obtenue est alors elle-même à peu près nulle. Aussi est-il nécessaire, pour obtenir une orientation macroscopique appréciable, d'appliquer dans la direction désirée un champ statique $\vec{\omega}_0$ grand devant ε, c'est-à-dire en pratique d'au moins une centaine de milligauss.

2) Orientation stationnaire obtenue dans un champ statique inhomogène en présence d'un champ oscillant :

Considérons maintenant le cas où le système atomique est soumis simultanément à un champ oscillant $\vec{\omega}_1'$ cosω't et à un champ statique $\vec{\omega}_0$. Dans ce paragraphe nous supposerons que les directions moyennes de $\vec{\omega}_0$ et $\vec{\omega}_1'$ sont exactement confondues avec la direction Oz du pompage optique, mais que ces champs sont légèrement inhomogènes.

Le module du champ total est donc égal en moyenne à

$$|\omega_0 + \omega_1' \cos\omega' t| \quad .$$

Si $\omega_1' > \omega_0$, deux fois par période il existe un petit intervalle de temps δt durant lequel le module du champ total moyen est inférieur à la valeur moyenne des inhomogénéités (cf. fig. 33); la direction du champ local est alors quelconque. Si la condition ☆)

$$\varepsilon\delta t \gtrsim 1$$

est satisfaite, la vapeur a le temps d'être désorientée pendant l'intervalle de temps δt. Comme δt n'est qu'une fraction de la période $2\pi/\omega'$, ceci ne peut arriver que si

$$\varepsilon \gtrsim \omega' \quad .$$

Admettant pour les inhomogénéités la valeur $\varepsilon \approx 2$ milligauss (ordre de grandeur des inhomogénéités du champ terrestre dans la cellule), on obtient numériquement

$$\nu' = \omega'/2\pi \lesssim 2 \text{ kHz} \quad .$$

L'effet prévu ici est confirmé par l'expérience. La figure 34 montre la variation expérimentale de l'orientation longitudinale stationnaire S obtenue dans le champ statique longitudinal ω_0 (porté en abscisse) en présence d'un champ oscillant à 500 Hz dirigé selon Oz. La variation observée est qualitativement conforme au modèle très simple que nous venons de donner. On remarque en particulier que pour $\omega_0 = 0$ la désorientation passe par un minimum (δt est alors en effet minimum) et que pour $|\omega_0| > \omega_1'$ l'effet disparaît (en effet le champ total $\omega_0 + \omega_1' \cos\omega' t$ ne s'annule plus).

Dans le cas opposé où $\varepsilon\delta t \ll 1$, ce qui est réalisé en particulier si $\omega' \gg \varepsilon$, on traverse si vite la région critique que l'orientation macroscopique n'a pas le temps de se détruire : la direction du champ local passe <u>soudainement</u> de +Oz à -Oz ou inversement, ce qui n'altère pas l'orientation longitudinale.

☆) *ε est supposé écrit en unités de pulsation, comme ω_0 et ω_1' .*

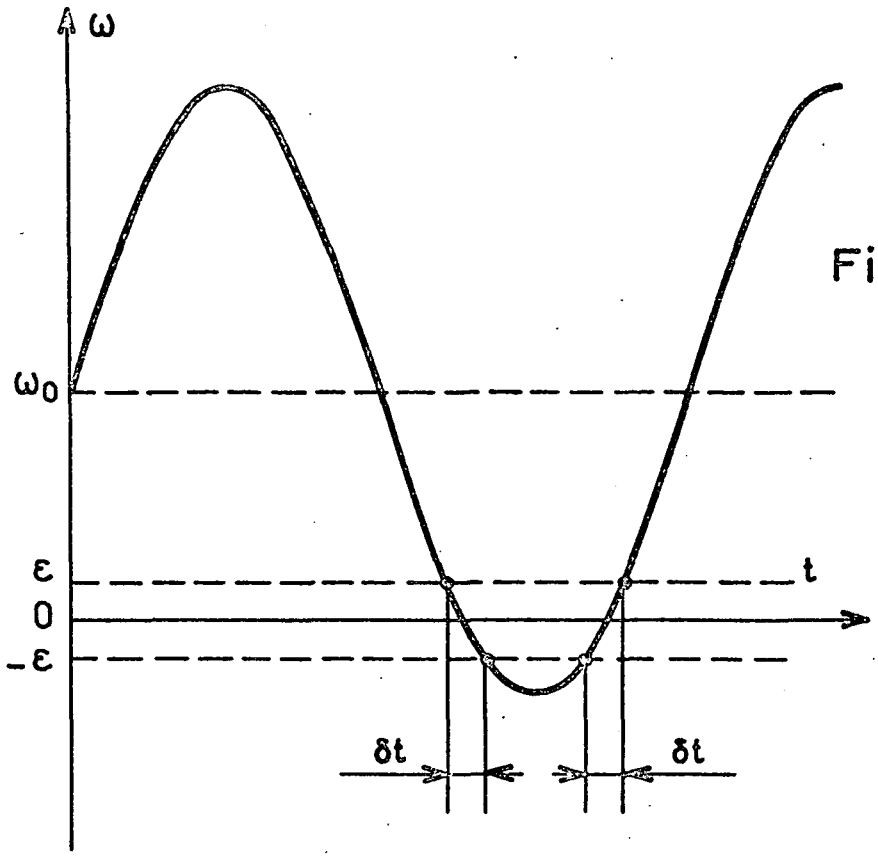


Fig - 33

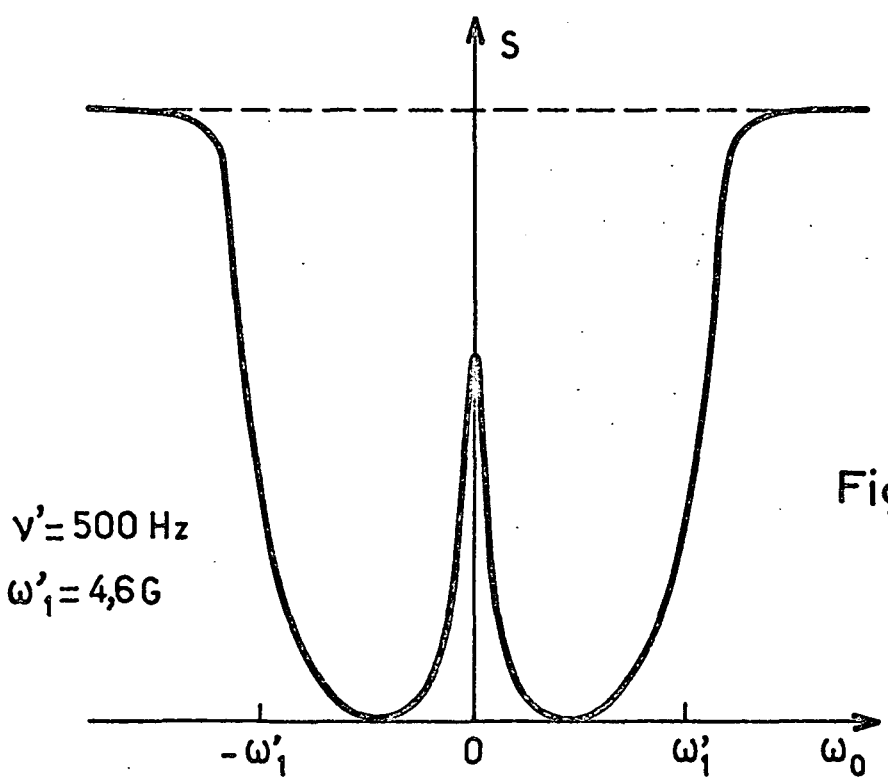


Fig - 34

En résumé :

- le champ statique ω_0 ne doit jamais être inférieur à 0,1 G .
- si la fréquence du champ oscillant est faible ($\lesssim$ 2 kHz) le champ statique doit toujours être supérieur à l'amplitude ω_1' de ce dernier.

V - *EFFETS LIES A L'IMPERFECTION DU PARALLELISME MOYEN* :

Nous nous plaçons maintenant dans la situation opposée à celle du paragraphe précédent, c'est-à-dire que nous supposons les champs imparfaitement parallèles entre eux et au faisceau pompant mais parfaitement homogènes. (Cette hypothèse de "parfaite homogénéité" correspond en pratique au cas où l'on a éliminé les effets de l'inhomogénéité en se plaçant dans les conditions précisées à la fin du paragraphe précédent.).

1) Signal en l'absence de champ oscillant :

Nous allons d'abord étudier l'effet de la direction du champ statique en l'absence de champ oscillant. Nous supposons donc que l'on pompe l'orientation dans une direction OP et que l'on détecte dans une direction OD. On se limite au cas où $\vec{\omega}_0$, OP et OD sont dans un même plan. On pose

$$(OP, OD) = \psi,$$
$$(OP, \vec{\omega}_0) = \theta.$$

Nous nous limitons au cas où est satisfaite la condition

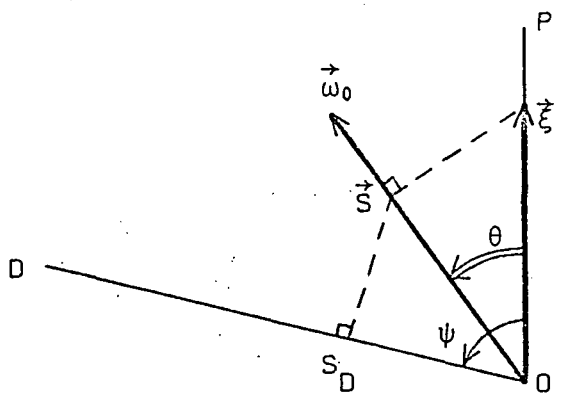
$$\omega_0 T \gg 1$$

(où T est l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de l'évolution macroscopique du système sous l'effet simultané du pompage optique et de la relaxation). L'orientation d'un atome individuel créée par un cycle de pompage optique précesse alors d'un grand nombre de tours autour de $\vec{\omega}_0$ avant de subir une interaction relaxante ou un nouveau cycle de pompage optique. La valeur stationnaire $\vec{S}$ de l'orientation macroscopique de la vapeur est alors dirigée selon le champ statique $\vec{\omega}_0$. Dans la suite nous admettrons qu'elle est égale à la projection sur $\vec{\omega}_0$ d'un vecteur $\vec{\xi}$ porté par la direction du pompage et indépendant de $\vec{\omega}_0$, que nous

appellerons "vecteur-pompage". On a donc la relation

$$\vec{S} = \frac{(\vec{\xi}.\vec{\omega}_0)\vec{\omega}_0}{\vec{\omega}_0{}^2} \quad . \tag{148}$$

La situation est illustrée par le schéma ci-dessous :



En toute rigueur ce que nous venons de supposer, c'est-à-dire le fait que (147) entraîne (148), n'est vrai que lorsque sont satisfaites les trois conditions suivantes :

$$\omega_0 \ll \Delta \quad , \tag{149}$$

$$\omega_0 \ll 1/\tau_{ex} \quad , \tag{150}$$

$$S = 1/2 \quad . \tag{151}$$

★ La condition (149) signifie que le champ statique n'a pas le temps d'agir sur le spin pendant la durée $1/\Delta$ d'absorption ou de réémission d'un photon. La largeur Δ des raies optiques est en pratique la largeur Doppler $(v/c).\nu \approx 400$ MHz. La relation (149) s'écrit donc, en unités de champ magnétique,

$$H_0 \ll 400 \text{ gauss environ ;}$$

dans les expériences que nous décrirons ci-après elle sera toujours satisfaite , le champ ne dépassant jamais 30 gauss.

* La condition (150) signifie que le champ statique n'a pas non plus le temps d'agir pendant le séjour de l'atome dans l'état excité. (L'ensemble des deux conditions (149) et (150) signifie donc que le champ statique $\vec{\omega}_0$ n'affecte pas le cycle de pompage optique.). Si l'on admet pour l'état excité une durée de vie τ_{ex} de l'ordre de 10^{-8} seconde, la condition (150) s'écrit, en unités de champ magnétique :

$$H_0 \ll 15 \text{ gauss environ.}$$

Dans tous les cas où nous ferons de la relation (148) un usage quantitatif ☆) cette condition sera vérifiée, le champ H_0 étant alors de l'ordre de quelques dizièmes de gauss. Dans les cas où elle ne sera pas pleinement satisfaite nous n'utiliserons la relation (148) que pour évaluer grossièrement l'effet parasite du champ oscillant sur les atomes libres, effet que de toute façon nous annulerons lors des mesures.

* Enfin (condition (151)) le résultat (148) n'est en toute rigueur vrai que si l'état atomique fondamental est un état de spin total 1/2. Dans le cas d'un spin plus élevé, le pompage optique introduit en toute rigueur un couplage entre l'orientation et les composantes tensorielles d'ordre plus élevé de la matrice densité (alignement, etc...). Cependant il apparaît expérimentalement qu'à la précision de nos mesures les résultats déduits de (148) ☆☆) sont vérifiés quantitativement, aussi admettrons-nous la relation (148) comme vraie.

Dans ces conditions le signal d'orientation détecté, c'est-à-dire la valeur algébrique S_D de la projection de l'orientation macroscopique $\vec{S}$ sur la direction OD du faisceau de détection, est simplement égal à

$$S_D = \xi \cos\theta \cos(\psi - \theta) \ . \qquad (152)$$

A la précision de nos mesures ce résultat est bien vérifié par l'expérience, ce qui confirme la validité pratique de la relation (148).

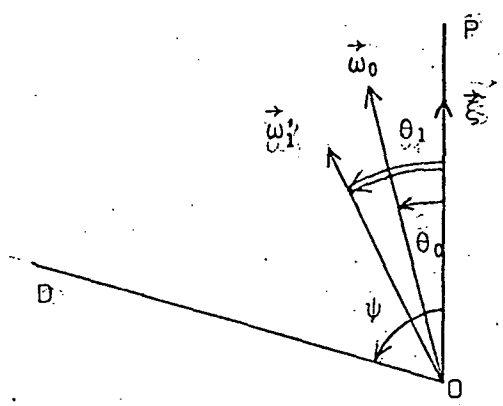
☆) *Il s'agit essentiellement de l'application à la mesure de l'amplitude du champ oscillant, décrite dans le chapitre VII, § III.2.*

☆☆) *Dans la suite de l'exposé, nous les signalerons au fur et à mesure que nous les rencontrerons.*

2) Signal en présence d'un champ oscillant; cas "basse fréquence" :

Nous allons maintenant examiner comment le résultat (152) est modifié par un champ oscillant $\vec{\omega}_1'$ cosω't faisant un petit angle avec $\vec{\omega}_0$. Le champ total instantané $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1'$ cosω't varie alors en direction. Deux cas extrêmes sont à envisager, selon que cette variation est suffisamment lente pour que l'orientation macroscopique suive adiabatiquement le champ, ou au contraire extrêmement rapide. Nous considérons d'abord le cas adiabatique. L'expérience correspondant à ce cas a été réalisée à une fréquence $\nu' = \omega'/2\pi = 500$ Hz. On sait qu'à une fréquence aussi basse les inhomogénéités imposent en pratique d'opérer dans un champ statique ω_0 supérieur à l'amplitude ω_1' du champ oscillant (cf. § IV), aussi limiterons-nous l'étude à ce seul cas.

Nous supposons cette fois que $\vec{\omega}_0$ et $\vec{\omega}_1'$ font avec la direction OP du pompage optique de <u>petits</u> angles θ_0 et θ_1, mais que la direction ψ du faisceau de détection OD est quelconque. Ces diverses directions sont supposées situées dans un même plan ☆).



La direction du champ total instantané $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1'$ cosω't effectue un mouvement de va-et-vient à la fréquence ω'. Il est clair que la condition pour que l'orientation suive adiabatiquement ce mouvement est que pendant un aller-retour du champ $\vec{\omega}$ l'orientation effectue un grand nombre de révolutions autour de $\vec{\omega}$. Il faut donc que ω soit très grand devant ω'. Mais ω varie entre des limites pratiquement égales à $\omega_0 + \omega_1'$ et $\omega_0 - \omega_1'$. Pour être sûr que la condition $\omega \gg \omega'$ soit respectée à tout instant nous imposerons donc la condition

---

☆) *S'il n'en est pas ainsi, les écarts par rapport à un plan n'interviennent qu'au second ordre et sont donc négligeables devant les effets du premier ordre que nous allons calculer ici.*

$$\omega' \ll \omega_0 - \omega_1' \ .$$

Dans le cas expérimental envisagé ($\nu' = \omega'/2\pi = 500$ Hz; facteur gyromagnétique de ^{87}Rb : 700 kHz/gauss) cette condition s'écrit

$$\omega_0 - \omega_1' \gg 1\text{mG} \ ;$$

nous l'avons toujours satisfaite.

Le calcul ci-dessous est effectué au 1er ordre en θ_0 et θ_1.

Soit $\theta = (OP, \vec{\omega})$ la direction du champ instantané $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1' \cos\omega' t$; θ est lui-même infiniment petit du 1er ordre et est donné (au 1er ordre) par

$$\theta = \frac{\omega_0\ \theta_0 + \omega_1'\ \theta_1 \cos\omega' t}{\omega_0 + \omega_1' \cos\theta' t} \ .$$

Nous poserons, pour simplifier l'écriture

$$\frac{\omega_1'}{\omega_0} = \lambda < 1 \ .$$

Par suite

$$\theta = \frac{\theta_0 + \lambda\theta_1 \cos\omega' t}{1 + \lambda\cos\omega' t} \ .$$

Au 1er ordre en θ, l'orientation macroscopique instantanée (projection du vecteur pompage $\vec{\xi}$ sur le champ instantané $\vec{\omega}$) a pour module ξ. Sa composante sur la direction de détection est donc égale à

$$\begin{aligned} S_D &= \xi \cos(\theta - \psi) = \xi(\cos\psi \cos\theta + \sin\psi \sin\theta) \\ &= \xi\ (\cos\psi + \theta \sin\psi) \end{aligned}$$

(au 1er ordre en θ), soit finalement

$$S_D = \xi(\cos\psi + \sin\psi \frac{\theta_0 + \lambda\theta_1 \cos\omega' t}{1 + \lambda\cos\omega' t})$$

$$= \xi \left\{ \cos\psi + \sin\psi \left[\theta_0 + (\theta_1 - \theta_0) \frac{\lambda \cos\omega' t}{1+\lambda\cos\omega' t}\right]\right\} .$$

Etant donné que nous mesurons seulement la valeur moyenne de S_D, il faut encore moyenner sur le temps. Ici nous devons faire une remarque importante. Le module ξ du vecteur-pompage représente l'efficacité du cycle de pompage optique. Or celle-ci dépend en toute rigueur du module du champ magnétique, car celui-ci modifie les fonctions d'onde de l'atome. Le module ξ du vecteur-pompage risque donc a priori de présenter une modulation à la fréquence ω'. Pour éliminer ce risque, nous avons toujours opéré à une fréquence suffisante pour vérifier la condition

$$\omega' \gg 1/T_p \ :$$

le champ oscillant effectue alors un grand nombre d'oscillations entre deux cycles de pompage optique; par suite le pompage optique "ne suit pas" et les modulations éventuelles sont négligeables.

Dans le calcul de la moyenne sur le temps on peut donc considérer ξ comme constant; on obtient alors :

$$\overline{S}_D = \xi \left\{ \cos\psi + \sin\psi . \left[\theta_0 + (\theta_1 - \theta_0) < \frac{\lambda \cos\omega' t}{1 + \lambda\cos\omega' t} > \right] \right\} .$$

Pour calculer explicitement la moyenne sur le temps nous développerons la quantité à moyenner en série entière par rapport à la quantité $\lambda \cos\omega' t$ ☆) ☆☆). On obtient ainsi :

$$\frac{\lambda \cos\omega' t}{1 + \lambda\cos\omega' t} = \lambda \cos\omega' t - \lambda^2 \cos^2\omega' t + \lambda^3 \cos^3\omega' t - \ldots\ldots$$

La moyenne sur le temps vaut donc, puisque les termes impairs donnent zéro :

$$< \frac{\lambda \cos\omega' t}{1 + \lambda\cos\omega' t} > = -\left[\lambda^2 < \cos^2\omega' t > + \lambda^4 < \cos^4\omega' t > + \ldots \right]$$

Par suite,

☆) *$|\lambda \cos\omega' t| < 1$ reste toujours inférieur au rayon de convergence de la série, lequel est égal à 1.*

☆☆) *En fait, la moyenne sur le temps peut être calculée exactement par une autre méthode. On aboutit à une expression peu maniable que nous ne donnerons pas ici.*

$$\overline{S}_D = \xi \left\{ \cos\psi + \sin\psi \left[\theta_0 + (\theta_0 - \theta_1) \left(\frac{\omega_1'^2}{\omega_0^2} < \cos^2\omega' t > + \frac{\omega_1'^4}{\omega_0^4} < \cos^4\omega' t > + \ldots \right) \right] \right\} .$$

Si l'on exclut le cas $\psi = \pm\pi/2$ (détection perpendiculaire au pompage, donnant un signal nul, au défaut de parallélisme θ_0 près), la variation relative du signal sous l'effet du champ oscillant est donnée, au 1er ordre, par

$$\frac{\Delta\overline{S}_D}{\overline{S}_D} = (\theta_0 - \theta_1) . \operatorname{tg}\psi . \left(\frac{\omega_1'^2}{\omega_0^2} < \cos^2\omega' t > + \frac{\omega_1'^4}{\omega_0^4} < \cos^4\omega' t > + \ldots \right) . \qquad (153)$$

Ce résultat appelle plusieurs commentaires.

* Cet effet du champ oscillant est du <u>premier ordre</u> par rapport aux défauts de parallélisme. Ceci est naturel : en effet, si la projection de $\vec{\xi}$ sur le champ instantané $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1' \cos\omega' t$ donne un facteur angulaire $\cos\theta$ qui varie seulement au second ordre puisque θ est petit, en revanche la projection de l'orientation macroscopique $\vec{S}$ sur la direction de détection OD fait intervenir un facteur angulaire $\cos(\psi - \theta)$, lequel varie au 1er ordre en θ (excepté si $\psi = 0$: détection sur le faisceau pompant lui-même. On vérifie que dans ce dernier cas la relation (153), vraie au premier ordre, donne bien $\Delta\overline{S}_D/\overline{S}_D = 0$).

* Le résultat (153) montre qu'au premier ordre l'effet est nul pour $\theta_0 = \theta_1$. Ce résultat pouvait être prévu : en effet, $\vec{\omega}_0$ et $\vec{\omega}_1'$ sont alors colinéaires. La direction du champ total $\vec{\omega}_0 + \vec{\omega}_1' \cos\omega' t$ reste donc fixe, par suite il n'y a aucun effet du champ oscillant sur l'évolution de l'orientation longitudinale. (L'effet est nul à <u>tous</u> les ordres.). Notons que pour $\theta_0 = \theta_1$ l'effet s'annule <u>en changeant de signe</u>.

* La valeur de la série qui figure dans (153), à savoir

$$f(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \left[\lambda^2 \oint \cos^2 x dx + \lambda^4 \oint \cos^4 x dx + \ldots \right]$$

peut se calculer exactement; nous ne le ferons pas ici. Nous remarquerons seulement qu'elle reste inférieure en module à la quantité

$$\lambda^2 + \lambda^4 + \ldots = \frac{\lambda^2}{1 - \lambda^2} = \frac{\omega_1'^2}{\omega_0^2 - \omega_1'^2} .$$

Calculons l'ordre de grandeur de l'effet obtenu : prenons $\omega_1' = 5G$, $\omega_0 = 8G$, $\psi = 45°$ (ces valeurs correspondent à un cas expérimental réel). On trouve un signal parasite $\Delta\bar{S}_D/\bar{S}_D \approx 10^{-2}$ pour un défaut de parallélisme $\theta_0 - \theta_1 \approx 1$ degré. Ce signal parasite est tout à fait du même ordre que l'effet recherché, aussi doit-on commencer par l'annuler en réalisant un bon parallélisme entre les deux champs ☆).

3) Signal en présence d'un champ oscillant; cas "haute fréquence" :

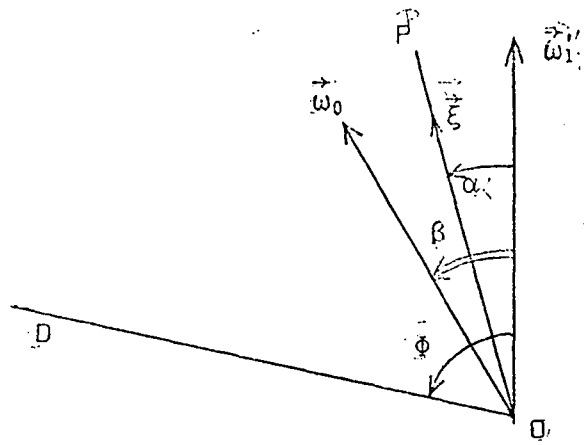
Nous nous plaçons maintenant dans la situation opposée où la fréquence ω' du champ oscillant est très grande. Plus précisément, nous supposons réalisée la condition

$$\frac{1}{T} \ll \omega_0 \ll \omega' \quad ; \qquad (154)$$

la fréquence de Larmor dans le champ statique $\vec{\omega}_0$ est supposée grande devant les vitesses d'évolution macroscopique du système atomique sous l'effet du pompage optique et de la relaxation, mais faible devant la fréquence ω' du champ oscillant. (Ce cas correspond en pratique à des mesures faites dans un champ $\omega_0 \approx 0{,}2$ G, à des fréquences de quelques MHz; les temps d'évolution macroscopique T étaient de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de millisecondes.).

Comme précédemment le calcul sera fait au 1er ordre par rapport aux défauts de parallélisme entre les 3 directions $\vec{\xi}$, $\vec{\omega}_0$ et $\vec{\omega}_1'$ supposées coplanaires. Cependant nous choisirons cette fois comme origine des angles la direction $\vec{\omega}_1'$ du champ oscillant; ce choix simplifie beaucoup le calcul qui suit.

☆) *Nous indiquerons dans le chapitre VII la procédure expérimentale suivie pour annuler les effets parasites.*



Nous posons

$$(\vec{\omega}_1' , OP) = \alpha ,$$
$$(\vec{\omega}_1' , \vec{\omega}_0) = \beta ,$$
$$(\vec{\omega}_1' , OD) = \Phi .$$

On reconnaît dans les conditions (154) des conditions suffisantes de validité du traitement donné dans le ch. V, § VII. (En d'autres termes, (154) entraîne (137) et (138); il faut faire dans ces dernières le changement de notations $\tau \to T$, $\omega_1 \to \omega_0$). Dans ces conditions, rappelons qu'on peut définir une orientation effective $\hat{\vec{S}}$ et un champ effectif $\hat{\vec{\omega}}_0$ tels qu'en présence du champ rf l'orientation effective précesse autour du champ effectif selon l'équation de Larmor

$$\frac{d\hat{\vec{S}}}{dt} = \hat{\vec{\omega}}_0 \times \hat{\vec{S}} . \qquad (141)$$

On sait que l'orientation effective et le champ effectif sont liés respectivement à la composante basse-fréquence de l'orientation réelle $\vec{S}^{(0)}$ et au champ réel $\vec{\omega}_0$ par les relations

$$\vec{S}^{(0)} = \bar{\bar{A}} . \hat{\vec{S}} , \qquad (139)$$
$$\hat{\vec{\omega}}_0 = \bar{\bar{A}} . \vec{\omega}_0 , \qquad (140)$$

où $\bar{\bar{A}}$ désigne l'affinité ayant pour axe la direction $\vec{\omega}_1'$ du champ rf et pour

rapport $J_0(\omega_1'/\omega')$. Nous admettrons de plus, sans reproduire ici la démonstration ☆), que le pompage optique en présence du champ rf peut être représenté par un "vecteur-pompage effectif" $\hat{\vec{\xi}}$ donné par

$$\hat{\vec{\xi}} = \bar{\bar{A}}.\ \vec{\xi}\ . \qquad (155)$$

Au 1er ordre, le vecteur $\vec{\xi}$ a pour coordonnées cartésiennes (nous prenons pour axe des x la direction de $\vec{\omega}_1'$ et pour axe des y la direction directement perpendiculaire) :

$$\vec{\xi} = \xi \begin{bmatrix} 1 \\ \alpha \end{bmatrix} .$$

Le vecteur-pompage effectif est donc, d'après (155) :

$$\hat{\vec{\xi}} = \xi \begin{bmatrix} 1 \\ J\alpha \end{bmatrix}$$

où nous avons posé, pour simplifier l'écriture :

$$J_0\ (\omega_1'\ /\omega') = J\ .$$

Le champ réel est

$$\vec{\omega}_0 = \omega_0 \begin{bmatrix} 1 \\ \beta \end{bmatrix} ;$$

d'après (140), le champ effectif est donc

$$\hat{\vec{\omega}}_0 = \omega_0 \begin{bmatrix} 1 \\ J\beta \end{bmatrix} .$$

L'orientation effective $\hat{\vec{S}}$ en régime stationnaire est la projection du vecteur-pompage effectif sur le champ effectif. On trouve sans difficulté, au 1er ordre :

$$\hat{\vec{S}} = \xi \begin{bmatrix} 1 \\ J\beta \end{bmatrix} .$$

☆) *Cette démonstration est donnée de façon détaillée dans la réf.* [[24]].

D'après (139), l'orientation stationnaire réelle a donc pour composante basse fréquence :

$$\vec{S}^{(0)} = \xi \begin{bmatrix} 1 \\ J^2\beta \end{bmatrix} ,$$

dont la projection sur le faisceau de détection est égale à

$$S_D^{(0)} = \xi \, (\cos \Phi + \sin \Phi . \, J^2\beta) \, .$$

Il en résulte finalement que la variation relative du signal détecté due au champ de radiofréquence est égale à ☆)

$$\frac{\Delta S_D^{(0)}}{S_D^{(0)}} = -\beta . \, \mathrm{tg}\, \Phi . \left[1 - J_0{}^2 \left(\frac{\omega_1'}{\omega'} \right) \right] . \qquad (156)$$

Ce résultat appelle plusieurs commentaires :

★ Comme dans le cas précédemment étudié, l'effet du champ oscillant est du <u>premier ordre</u> par rapport aux défauts de parallélisme et, comme précédemment, ceci provient de la projection finale sur le faisceau de détection, à cause de la valeur finie de l'angle Φ.

★ Cette fois encore, au premier ordre l'effet est proportionnel à l'angle que font entre eux le champ statique et le champ oscillant. Comme précédemment, lorsque ces deux champs sont rigoureusement colinéaires, l'effet du champ oscillant s'annule à tous les ordres : en effet, si l'on reprend le calcul dans le cas $\beta = 0$ et en écrivant cette fois les expressions exactes (à tous les ordres), on obtient successivement :

$$\vec{\xi} = \xi \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix} ,$$

$$\hat{\vec{\xi}} = \xi \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ J \sin \alpha \end{bmatrix} ,$$

☆) *On rappelle que $J_0(0) = 1$.*

$$\hat{\vec{\omega}}_0 = \vec{\omega}_0 = \omega_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} ,$$

$$\hat{\vec{S}} = \vec{S}^{(0)} = \xi \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ 0 \end{bmatrix} ,$$

d'où finalement

$$S_D^{(0)} = \xi \cos \alpha \cos \Phi$$

qui ne dépend pas de ω_1' .

★ La fonction $J_0^2(x)$ prend toutes les valeurs comprises entre 0 et 1. L'ordre de grandeur de l'effet est donc

$$\frac{\Delta S_D^{(0)}}{S_D^{(0)}} \approx -\beta \text{ tg } \Phi.$$

Pour $\Phi = 45°$ et $\beta = 1°$, on trouve un effet de l'ordre de 2.10^{-2}, alors que dans les conditions expérimentales correspondantes l'effet que l'on cherche à mesurer n'est souvent que de 10^{-3}. Il sera donc extrêmement important d'assurer un très bon parallélisme entre le champ statique et le champ de radiofréquence ☆).

Remarquons pour finir que, dans le cas basse-fréquence (153) comme dans le cas haute-fréquence (156), on prévoit théoriquement que

- le signal parasite est proportionnel à $\theta_0 - \theta_1 = \beta$, donc <u>s'annule en changeant de signe</u> avec β ;
- <u>il ne dépend pas de l'intensité I_p du faisceau pompant</u> (le module ξ du vecteur-pompage ne figure pas dans (153) ni (156)).

Nous verrons que ces deux propriétés permettent de distinguer l'effet parasite du champ oscillant sur les atomes libres de l'effet que nous recherchons.

☆) *La procédure utilisée expérimentalement pour y parvenir sera décrite dans le chapitre VII.*

• CHAPITRE VII •

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA RELAXATION EN PRESENCE D'UN CHAMP OSCILLANT

I - *INTRODUCTION* :

Le présent chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales mises en oeuvre pour les mesures de relaxation en présence d'un champ oscillant ainsi qu'à la présentation des résultats expérimentaux obtenus.

1) Principe de la méthode de mesure :

Rappelons qu'il s'agit de mesurer la variation relative $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ de la vitesse de relaxation longitudinale par collisions liantes due au champ oscillant (ainsi que l'amplitude ω_1 de ce dernier; nous reviendrons plus loin sur cette question). Donnons dès maintenant le principe de la méthode utilisée :

Sous l'effet simultané de la relaxation et du pompage optique, auxquels le système atomique est soumis en permanence, l'orientation électronique longitudinale $< S_z >$ atteint une valeur stationnaire S donnée par

$$S = \frac{S_{max}}{1 + \frac{T_p}{T_1}} , \qquad (157)$$

où S_{max} caractérise l'efficacité du cycle de pompage optique et T_p (temps de pompage) est inversement proportionnel à l'intensité I_p du faisceau pompant ($T_p \propto 1/I_p$). T_1 est le temps de relaxation longitudinal ☆), donné par

$$T_1^{-1} = T_S^{-1} + T_1^{\star -1} .$$

☆) *La formule (157) n'est en toute rigueur valable que pour un spin 1/2, aussi n'y a-t-il qu'un seul temps de relaxation longitudinal T_1. Nous reviendrons plus loin sur le cas d'atomes de spin nucléaire $I \neq 0$.*

L'application du champ oscillant provoque une modification $\Delta(T_S^{-1})$ de la vitesse de relaxation par collisions liantes mais n'affecte pas les autres processus de relaxation $\left(\Delta(T_1^{\star -1}) = 0\right)$ ni le pompage optique $(\Delta S_{max} = 0,\ \Delta T_p = 0)$ ☆). Elle entraîne donc une modification de l'orientation électronique stationnaire donnée par

$$\frac{\Delta S}{S} = - \frac{T_p\ \Delta(T_1^{-1})}{1 + \frac{T_p}{T_1}} = - \frac{T_p\ \Delta(T_S^{-1})}{1 + \frac{T_p}{T_1}} ,$$

que l'on peut encore écrire :

$$\frac{\Delta S}{S} = - \frac{T_p/T_1}{1 + T_p/T_1} \cdot \frac{T_S^{-1}}{T_1^{-1}} \cdot \frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} \quad . \qquad (158)$$

Les vitesses de relaxation T_S^{-1} et T_1^{-1} sont connues par des mesures du type de celles décrites dans la première partie de l'exposé. La quantité $(T_p/T_1)\ /\left[1+(T_p/T_1)\right]$ est obtenue en fonction de l'intensité I_p du faisceau pompant par une méthode qui sera décrite plus loin. Dans ces conditions, on voit que de la <u>mesure de la variation d'orientation $\Delta S/S$ sous l'effet du champ oscillant</u> on pourra déduire la valeur de la quantité cherchée $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$.

2) Plan du chapitre :

Pour la clarté de l'exposé, il nous paraît judicieux de diviser nos résultats expérimentaux en deux catégories qui présentent en pratique des caractères très différents, tant du point de vue de la technologie mise en oeuvre que de celui du type de calculs nécessaires à leur interprétation :

α) d'une part, des <u>mesures "basse fréquence"</u>, pour lesquelles la fréquence du champ oscillant est de 500 Hz. A cette fréquence les inhomogénéités imposent d'opérer dans un champ statique ω_0 toujours supérieur à l'amplitude ω_1' du champ oscillant (ch. VI, § IV); l'interprétation théorique entre tout à fait dans le cadre du formalisme quasi-statique (ch. V, § VI).

☆) *Nous reviendrons sur ces points de façon plus détaillée.*

β) d'autre part, des mesures "haute fréquence", pour lesquelles la fréquence du champ oscillant est soit de 1 MHz, soit de 6,5 MHz. A ces fréquences un champ statique ω_0 de quelques dizièmes de gauss suffit à éliminer les ennuis dus aux inhomogénéités (ch. VI, § IV). Du point de vue technologique, la production d'un champ oscillant intense (de l'ordre du gauss) nécessite, à ces fréquences, l'utilisation de circuits accordés convenablement adaptés, ainsi que d'un blindage empêchant le champ rayonné d'engendrer des effets parasites dans les appareils de mesure. Enfin l'interprétation théorique des résultats obtenus relève du calcul entièrement numérique exposé au ch. V, § VIII.

Compte tenu de ces remarques, le plan adopté pour ce chapitre sera le suivant : après la description du montage expérimental (§ II), nous décrirons les méthodes de mesure de l'amplitude ω_1' du champ oscillant (§ III). Nous expliquerons ensuite de façon détaillée comment est mesurée la quantité $\Delta(T_S^{-1}) / T_S^{-1}$ et quelles précautions doivent être prises pour éliminer complètement tout effet parasite du champ oscillant sur les atomes libres (§ IV). Nous donnerons enfin les résultats expérimentaux obtenus, d'abord à "haute fréquence" (§ V), puis à "basse fréquence" (§ VI).

II - *MONTAGE EXPERIMENTAL* :

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 35. Dans le principe, c'est le même que pour les mesures de temps de relaxation (cf. ch. IV, § I) : il comprend essentiellement un faisceau de pompage et un faisceau de détection qui se croisent à 45° au centre de la cellule échantillon.

Les différences entre le nouveau montage et l'ancien sont principalement les deux suivantes :

- modification de la technique de détection de l'orientation (cette modification inessentielle ne change rien au principe de la méthode).
- adjonction d'un appareillage lié à l'utilisation du champ oscillant.

Ce sont ces deux points que nous allons maintenant examiner de façon plus détaillée.

1) Système de détection :

Le principe de la méthode de détection, commun aux deux montages, est le suivant : le faisceau de détection est constitué de lumière résonnante D_2 avec des composantes hyperfines d'intensités i_1 et i_2 égales. On sait que dans ces conditions la différence $L_A^+ - L_A^-$ entre les intensités absorbées en polarisation circulaire σ_+ et σ_- est proportionnelle à l'orientation longitudinale électronique $< S_z >$ du système atomique [[10]]

$$L_A^+ - L_A^- \propto < S_z > .$$

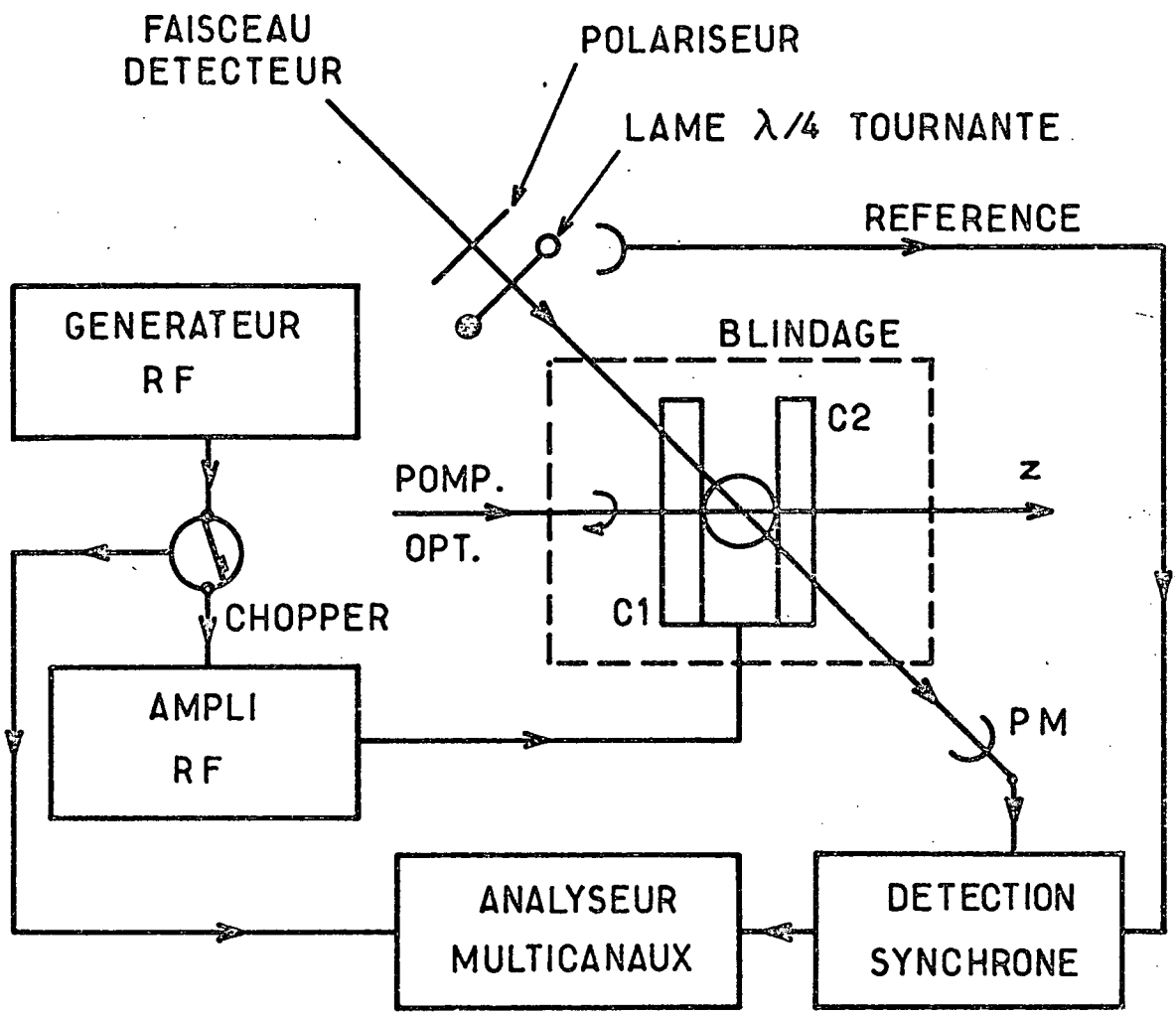
Ce même principe de base est exploité de façon différente sur les deux montages.

Sur l'ancien montage, le faisceau de détection, après avoir traversé la cellule échantillon, était séparé par un système de deux prismes en deux faisceaux identiques. Les deux faces d'entrée des deux prismes étaient munies chacune d'un analyseur circulaire, l'un droit, l'autre gauche. Chaque faisceau atteignait ensuite un photomultiplicateur ☆). La différence des courants produits par les deux photomultiplicateurs (au préalable convenablement équilibrés) fournissait ainsi directement un signal proportionnel à $L_A^+ - L_A^-$, donc à $< S_z >$.

Sur le nouveau montage, le faisceau de détection, avant d'atteindre la cellule échantillon, traverse successivement un polariseur linéaire fixe puis une lame quart d'onde qui tourne dans son propre plan à une fréquence Ω de l'ordre de 38 Hz ☆☆). La polarisation du faisceau de détection est donc modulée : deux fois par tour elle est σ_+, deux fois par tour elle est σ_-. L'intensité de la lumière transmise par la cellule présente donc à la fréquence 2Ω une modulation dont l'amplitude est égale à la différence $L_A^+ - L_A^-$, proportionnelle à $< S_z >$. Le courant photoélectrique du photomultiplicateur unique qui reçoit le faisceau de détection reproduit cette modulation; on mesure l'amplitude de celle-ci au moyen d'une détection synchrone.

☆) *cf. réf.* [[10]] *fig. 8.*

☆☆) *La lame quart d'onde est sertie dans un anneau de plexiglas tournant sur coussin d'air; la fréquence maximum de rotation de ce dispositif est d'environ 40 Hz.*



C1, C2 = bobines rf.

Fig. 35

Cette seconde méthode, dans le principe équivalente à la première, présente en pratique plusieurs avantages :

- elle utilise pour la détection une seule voie, alors que la première méthode utilise deux voies (deux analyseurs, deux prismes, deux photomultiplicateurs) que l'on ne parvient jamais à rendre rigoureusement symétriques.
- l'utilisation de la détection synchrone améliore le rapport signal/bruit.

En revanche, la seconde méthode n'est applicable que lorsque les temps caractéristiques de l'évolution de l'orientation du système atomique restent grands devant la période de la modulation, laquelle est d'environ 13 millisecondes. On verra clairement plus loin que ceci ne constitue pas ici un handicap. Par contre, cette méthode ne pouvait être employée pour les mesures de temps de relaxation rapportées dans le chapitre IV, les temps de relaxation descendant jusqu'à 2 millisecondes.

2) Appareillage lié à l'utilisation du champ oscillant :

La principale différence entre le nouveau montage et l'ancien réside dans l'adjonction d'un appareillage lié à l'utilisation du champ oscillant.

* *Production du champ oscillant*

Le système de production du champ oscillant se compose d'un générateur, d'un amplificateur de puissance ☆) et d'une paire de bobines d'Helmholtz. A 500 Hz les bobines sont faites de quelques dizaines de spires de fil de cuivre Ø 0,5 mm enroulées sur une monture d'ébonite; leur diamètre est de 14 cm; elles sont branchées directement en série sur l'amplificateur de puissance. A 1 et 6,5 MHz les bobines sont faites en tube de cuivre Ø 2 mm (2 fois 4 spires à 1 MHz, 2 fois 2 spires à 6,5 MHz), dont la rigidité rend superflue l'utilisation d'une monture; le diamètre des spires est toujours de 14 cm. Les bobines sont isolées du support à l'aide d'une feuille de téflon de 0,5 mm d'épaisseur. Elles ne sont pas branchées directement sur l'amplificateur : elles sont montées dans un circuit accordé que l'amplificateur attaque par l'intermédiaire d'un petit autotransfor-

---

☆) *A 500 Hz nous avons utilisé un générateur basse fréquence Hewlett-Packard 200 CD amplifié par un amplificateur P.A.R. 214; à 1 MHz et 6,5 MHz, un synthétiseur Schlumberger FS 30 amplifié par un amplificateur large bande ENI 310 L.*

mateur constitué de quelques spires de diamètre 2 cm, faites de tube de cuivre identique à celui des bobines. Le rapport de conversion de l'autotransformateur est ajusté empiriquement de façon à rendre minimum la puissance réfléchie vers l'amplificateur.

Avec un amplificateur d'une puissance de 10 W nous obtenons une amplitude ω_1' de champ oscillant de 5,2 gauss à 500 Hz; 3,4 gauss à 1 MHz; 1,25 gauss à 6,5 MHz. Dans les deux derniers cas il serait vain de vouloir accroître le champ oscillant en employant un amplificateur plus puissant : en effet il est arrivé plusieurs fois que le champ de radiofréquence allume dans la cellule une décharge qui détériore définitivement l'enduit de paraffine dont sont recouvertes les parois; la cellule devient alors inutilisable. A des valeurs plus élevées du champ de radiofréquence ce risque se trouverait encore accru.

* *Hachage du champ oscillant*

Rappelons qu'il s'agit de mesurer la différence entre les vitesses de relaxation en présence et en l'absence de champ oscillant. Il faut donc successivement appliquer puis couper celui-ci. Ceci est effectué de façon répétitive au moyen d'un relais commandé par un générateur basse fréquence et placé entre le générateur et l'amplificateur producteurs du champ oscillant. La fréquence de hachage doit être basse devant les vitesses d'évolution macroscopique du système atomique, lesquelles ne sont jamais inférieures à 1 s^{-1}; nous l'avons choisie égale à 0,25 Hz.

Le hachage périodique du champ oscillant entraîne une variation périodique des vitesses de relaxation, donc une variation périodique $\Delta < S_z >/< S_z >$ de l'orientation stationnaire du système atomique; le signal de sortie de la détection synchrone reproduit cette variation. Etant donné la valeur très faible de celle-ci (quelques 10^{-4} à quelques 10^{-2}) on la mesure en moyennant à l'aide d'un analyseur multicanaux ☆) le signal répétitif obtenu.

Cette technique permet de mesurer une variation relative d'orientation $\Delta < S_z >/< S_z >$ de 2.10^{-4} avec une précision d'environ 10% après moyennage du signal pendant 1 heure.

☆) *Nous avons utilisé l'analyseur Intertechnique Didac 4000 .*

★ *Blindage*

En l'absence d'un blindage le rayonnement d'un champ de l'ordre du gauss à quelques mégahertz engendre dans les instruments de mesure des signaux parasites équivalents à des variations apparentes d'orientation de plusieurs 10^{-2} : les mesures sont alors impossibles. L'emploi d'un blindage soigné est donc indispensable.

Notre blindage est constitué d'une boîte parallélépipédique en planche de dural de 3 mm d'épaisseur (à 1 MHz, l'épaisseur de peau est d'environ 0,4 mm). Cette boîte renferme les bobines de radiofréquence, au centre desquelles se trouve la cellule échantillon. De grandes précautions sont prises pour éviter toute "fuite" de radiofréquence : l'assemblage des planches est réalisé par des boulons nombreux afin d'assurer un bon contact électrique ☆) ; les fenêtres ménagées pour le passage des faisceaux lumineux sont grillagées ; aucun conducteur électrique —hormis celui qui alimente les bobines— ne relie l'intérieur du blindage à l'extérieur; enfin le blindage est relié à la masse générale, ainsi que le conducteur extérieur du câble coaxial qui alimente les bobines. Nous avons mesuré (au moyen d'un cadre accordé) que le blindage atténue le champ rayonné dans la salle par un facteur de l'ordre de 10^4 à la fréquence de 6,5 MHz (ce facteur est sensiblement égal au facteur

$$\exp\left(\frac{\text{épaisseur du blindage}}{\text{épaisseur de peau}}\right)$$

que l'on pouvait attendre théoriquement).

On constate expérimentalement que la présence du blindage n'amortit pratiquement pas le circuit accordé. Les valeurs de l'amplitude rf ω_1' données plus haut sont mesurées au centre des bobines placées dans le blindage.

Remarquons enfin qu'à 500 Hz ce blindage n'a plus aucune efficacité (l'épaisseur de peau est de l'ordre de 17 mm). Mais à cette fréquence très basse le rayonnement des bobines est faible et ne produit dans les instruments de mesure aucun effet parasite observable.

☆) *Pour des raisons pratiques d'accessibilité à l'intérieur du blindage les planches ne peuvent pas être soudées.*

III - *MESURE DE L'AMPLITUDE DU CHAMP OSCILLANT* :

Nous allons étudier dans ce paragraphe la question de la mesure de l'amplitude ω_1' du champ oscillant. Nous décrirons successivement deux méthodes : la première utilise comme détecteur une petite bobine; dans la seconde c'est le système atomique lui-même qui sert de détecteur.

1) Mesure au moyen d'une bobine :

L'idée la plus simple consiste à placer dans le champ oscillant à mesurer une petite bobine dans laquelle celui-ci engendre une tension alternative d'amplitude

$$e = NS\omega'.B_1'$$

(N est le nombre de spires, S la surface de chacune d'elles; B_1' est l'amplitude du champ oscillant, exprimée en unités d'induction. Le plan de la bobine est supposé normal au champ oscillant).

Pour que la méthode soit précise les caractéristiques de la bobine doivent satisfaire plusieurs conditions :

* La quantité NS doit être connue avec précision. Le nombre de tours N peut être connu exactement; il faut donc que la surface S soit bien déterminée, c'est-à-dire que le diamètre de la bobine (supposée circulaire) soit bien déterminé, donc que le fil utilisé soit fin et que le diamètre de l'enroulement soit connu avec précision. Nous avons utilisé du fil de 0,1 mm enroulé sur un support de 4 cm de diamètre tourné à 0,05 mm près.
* Le diamètre de la bobine doit être du même ordre que celui de la cellule, pour moyenner de manière analogue les éventuelles inhomogénéités du champ. Nous avons utilisé une bobine de 4 cm de diamètre (celui de la cellule est de 6,4 cm).
* A une fréquence ω' donnée le nombre N de spires doit être suffisant pour que la tension induite e soit aisément mesurable. A $\omega'/2\pi$ = 500 Hz nous avons utilisé 100 spires : on obtient alors une tension induite de l'ordre de 0,4 V pour une amplitude ω_1' de 1 gauss.

On doit évidemment se demander si le fait d'introduire la bobine-sonde au centre des bobines d'Helmholtz du champ oscillant ne perturbe pas ce dernier. Etant donné que la bobine-sonde est reliée uniquement à un voltmètre de résistance élevée, elle n'est pratiquement parcourue par aucun courant et ne crée donc pas elle-même de champ oscillant. Aussi la méthode nous paraît-elle bonne à 500 Hz.

A plusieurs mégahertz, par contre, il apparaît des difficultés supplémentaires : d'une part, il n'est pas certain que les couplages capacitifs entre la bobine-sonde et les bobines d'Helmholtz soient négligeables; d'autre part, la bobine-sonde ne peut plus être considérée comme isolée : il faut tenir compte de l'impédance finie de l'appareil de mesure, ainsi que des effets de la ligne qui relie celui-ci à la bobine. Cette dernière difficulté peut vraisemblablement être surmontée par l'utilisation (fort malcommode en pratique) d'une ligne très courte.

Plutôt que de persévérer dans cette voie, nous avons préféré faire usage, aux fréquences de 1 et 6,5 MHz, de la méthode que nous allons décrire maintenant.

2) Mesure de ω_1' par "habillage" des atomes de Rb :

La méthode que nous allons présenter est fondée sur les propriétés d'un système atomique "habillé" par un champ de radiofréquence polarisé rectilignement. Ces propriétés ont été établies par S. HAROCHE [44]; nous donnons un exposé classique de sa théorie dans la réf. [24] ☆). La grande supériorité de cette méthode sur la précédente est qu'elle utilise comme détecteur le système atomique lui-même, évitant ainsi le risque de perturbation du champ par l'introduction d'une sonde. En revanche nous verrons que son utilisation à très basse fréquence —500 Hz par exemple— nécessiterait l'utilisation d'un blindage contre les champs magnétiques statiques (blindage de mu-métal) dont notre montage n'est pas pourvu.

☆) *Cet exposé classique est équivalent à la théorie quantique de HAROCHE tant qu'on ne s'intéresse qu'à l'orientation du système atomique et que celle-ci n'est couplée à aucune observable d'ordre tensoriel supérieur.*

La configuration expérimentale utilisée est schématisée sur la figure 36. La direction Oz du faisceau pompant, qui est aussi celle du champ oscillant ☆), est prise pour origine des angles. La direction du faisceau de détection est $-\pi/4$. On applique dans une direction θ un champ statique $\vec{\omega}_0$ qui satisfait aux deux conditions

$$\omega_0 T \gg 1 ,$$
$$\omega_0 \ll \omega' .$$

(C'est cette dernière condition qui interdit l'application de la méthode à 500 Hz : elle exigerait en effet un champ statique petit devant 0,5 milligauss; l'inhomogénéité du champ terrestre rend ceci irréalisable si l'on ne dispose pas d'un blindage contre les champs magnétiques statiques ☆☆)).

On reconnaît dans les deux conditions ci-dessus les conditions de validité de la méthode des "grandeurs effectives" déjà utilisée dans le ch. VI, § V.3. Le calcul se fait selon la même démarche.

Le vecteur-pompage réel $\vec{\xi}$ étant porté par la direction du champ oscillant, le vecteur-pompage effectif $\hat{\vec{\xi}}$ lui est identique :

$$\hat{\vec{\xi}} = \vec{\xi} = \xi \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} .$$

L'orientation stationnaire effective $\hat{\vec{S}}$ est la projection sur le champ effectif

$$\hat{\vec{\omega}}_0 = \omega_0 \begin{bmatrix} \cos\theta \\ J \sin\theta \end{bmatrix}$$

du vecteur-pompage effectif, et est donc égale à

$$\hat{\vec{S}} = \xi \, . \frac{\cos\theta}{\cos^2\theta + J^2 \sin^2\theta} \begin{bmatrix} \cos\theta \\ J \sin\theta \end{bmatrix} .$$

☆) *Nous ne nous intéressons pas ici aux effets (du second ordre) d'un éventuel défaut de parallélisme.*

☆☆) *Rappelons que notre blindage de dural décrit plus haut est imperméable aux champs de radiofréquence, mais non aux champs statiques.*

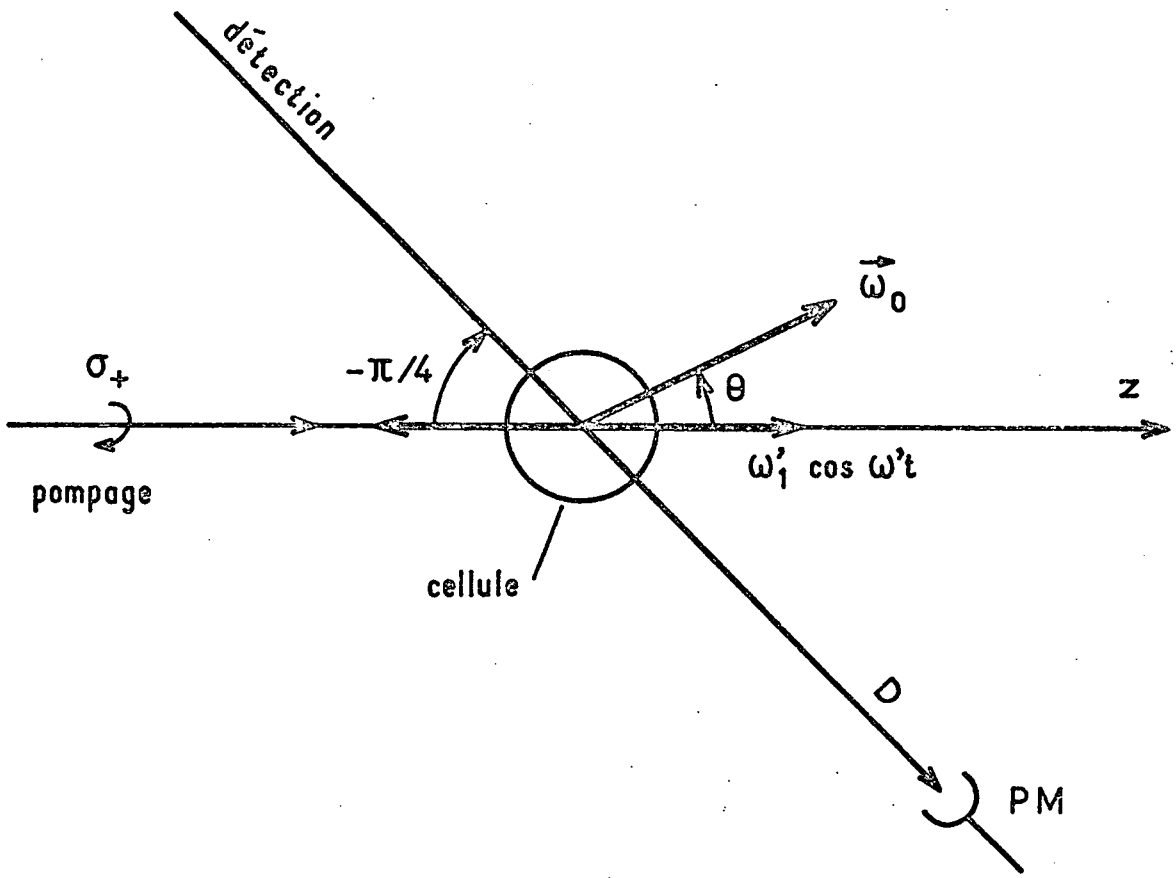

détection
$\vec{\omega}_0$
σ_+
$-\pi/4$
θ
z
pompage
$\omega'_1 \cos \omega' t$
cellule
D
PM

Fig. 36

La composante basse fréquence de l'orientation réelle est égale à

$$\vec{S}^{(o)} = \xi \cdot \frac{\cos\theta}{\cos^2\theta + J^2\sin^2\theta} \begin{bmatrix} \cos\theta \\ J^2\sin\theta \end{bmatrix},$$

et sa projection sur la direction de détection est donc

$$S_D^{(o)} = \frac{\xi}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1 - J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \cdot \mathrm{tg}\,\theta}{1 + J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) \cdot \mathrm{tg}^2\theta} . \qquad (159)$$

En l'absence de champ oscillant, $\omega'_1 = 0$, d'où $J_0^2(\omega'_1/\omega') = 1$ et on retrouve bien le résultat donné par (152) dans le cas $\psi = -\pi/4$, c'est-à-dire

$$S_D = \xi \cos\theta . \cos(\theta + \frac{\pi}{4}) . \qquad (160)$$

Le signal détecté est proportionnel à S_D (ou $S_D^{(o)}$ en présence de champ oscillant); nous choisirons la constante de proportionnalité de telle sorte que la valeur maximum du signal (160) détecté en l'absence de champ oscillant (obtenue pour $\theta = -\pi/8$) soit égale à 1. Ceci revient à poser

$$\xi = 2\sqrt{2}\,(\sqrt{2} - 1) , \qquad (161)$$

d'où

$$S_D^{(o)} = 2\,(\sqrt{2} - 1)\,\frac{1 - J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) . \mathrm{tg}\,\theta}{1 + J_0^2\left(\frac{\omega'_1}{\omega'}\right) . \mathrm{tg}^2\theta} . \qquad (162)$$

La méthode de mesure de ω'_1 est alors très simple : elle consiste essentiellement à ajuster la valeur du paramètre ω'_1 de façon à faire coïncider au mieux les valeurs théoriques données par (162) avec les valeurs expérimentales correspondantes. En pratique le plus simple est de fixer l'une des deux variables ω'_1 et θ et de faire varier l'autre :

a) à 6,5 MHz nous avons fait varier θ; la valeur ω'_1 de l'amplitude rf était fixée à une valeur de l'ordre du gauss; on a alors $\omega'_1/\omega' \approx 0,1$ (pour ^{87}Rb, la fréquence

de Larmor est de 700 kHz/G). On peut alors remplacer (162) par un développement limité, ce qui donne

$$\Delta S = S_D^{(o)}(\omega_1') - S_D^{(o)}(0) = (\sqrt{2}-1)(\omega_1'/\omega')^2 \sin\theta \cos^2\theta (\sin\theta + \cos\theta),$$

où ΔS est la variation de l'orientation détectée due au champ de radiofréquence. La courbe théorique et les points expérimentaux correspondants sont portés sur la figure 37. Soulignons que seule l'échelle des abscisses a été ajustée (ce qui conduit à $\omega_1' = 1{,}25$ G); l'échelle des ordonnées n'est pas ajustée : l'unité d'orientation est par définition la valeur maximum que peut prendre l'orientation lorsqu'on fait varier θ en l'absence de champ de radiofréquence, valeur aisément mesurable expérimentalement (cf. (161)).

b) à 1 MHz nous avons, au contraire, fixé θ et mesuré $S_D^{(o)}$ en faisant varier l'intensité ω_1' du champ de radiofréquence. La valeur la plus "spectaculaire" de θ est $\pi/4$: dans ce cas, en effet, l'orientation détectée en l'absence du champ de radiofréquence est strictement nulle. La figure 38 donne la courbe théorique et les points expérimentaux obtenus pour $S_D^{(o)}$. Là encore, seule l'échelle des abscisses a été ajustée. La figure 39 présente les valeurs expérimentales obtenues pour la fonction de Bessel $J_0(x)$ par inversion de la relation (162) (la courbe est théorique).

A titre de confirmation de la méthode, nous avons refait cette même expérience à une fréquence ν' d'environ 80 kHz. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 40. La fréquence étant plus faible que dans le cas précédent, avec le même champ de radiofréquence ω_1', on atteint des valeurs de ω_1'/ω' plus élevées et, par conséquent, on peut observer plusieurs oscillations (c'est-à-dire plusieurs racines de la fonction de Bessel J_0). Dans ce dernier cas, pour satisfaire la condition de validité $\omega_0 \ll \omega'$ nous avons dû opérer dans un champ statique de quelques centièmes de gauss; les inhomogénéités, de l'ordre de quelques milligauss, ne sont alors plus complètement négligeables. Ceci explique peut-être l'accord imparfait entre courbe théorique et poins expérimentaux de la figure 40.

3) Remarques :

a) Quelle que soit la méthode employée (bobine-sonde ou "habillage" des atomes de rubidium), on détermine finalement le rapport champ/courant (ou

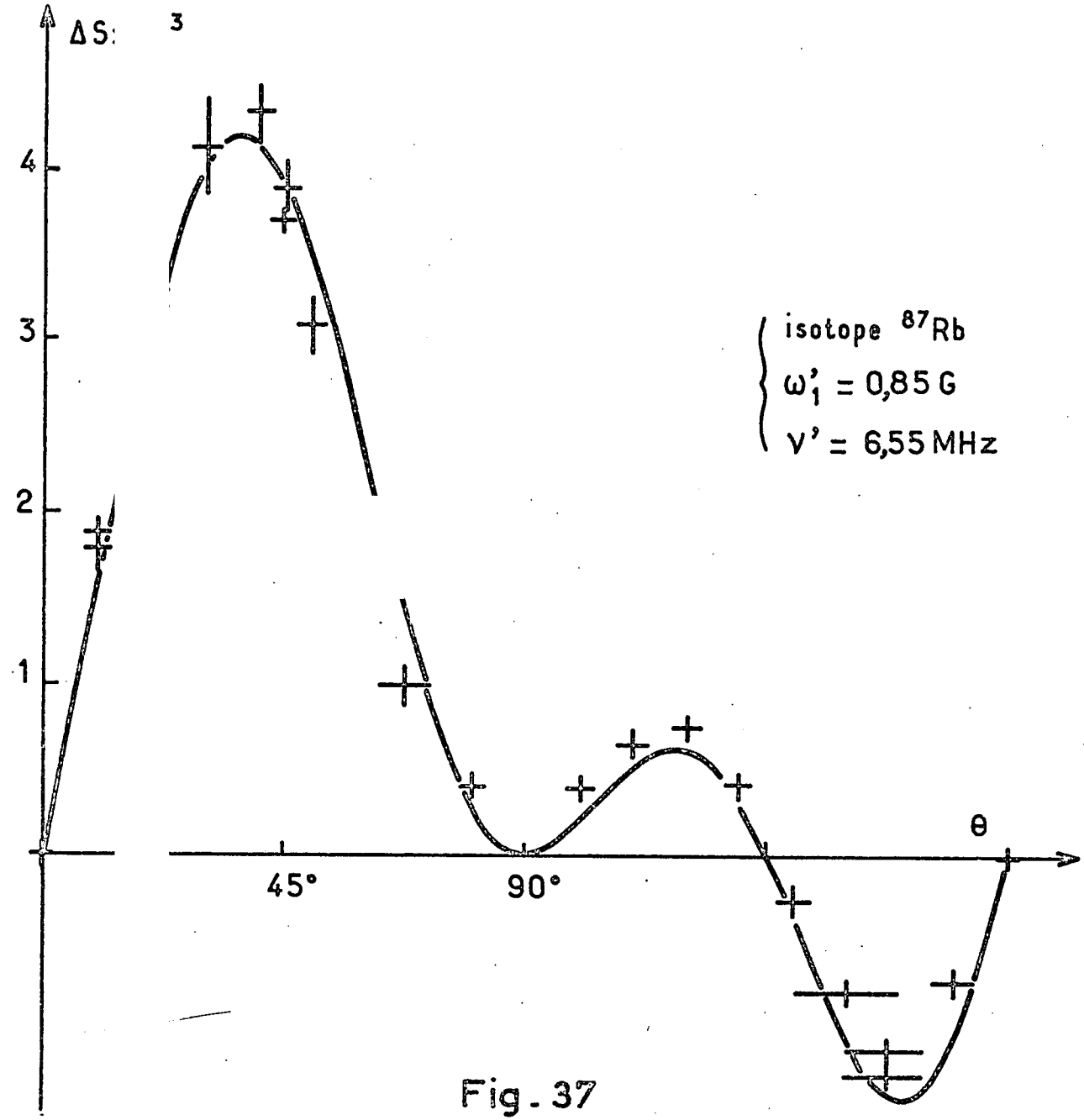


Fig. 37

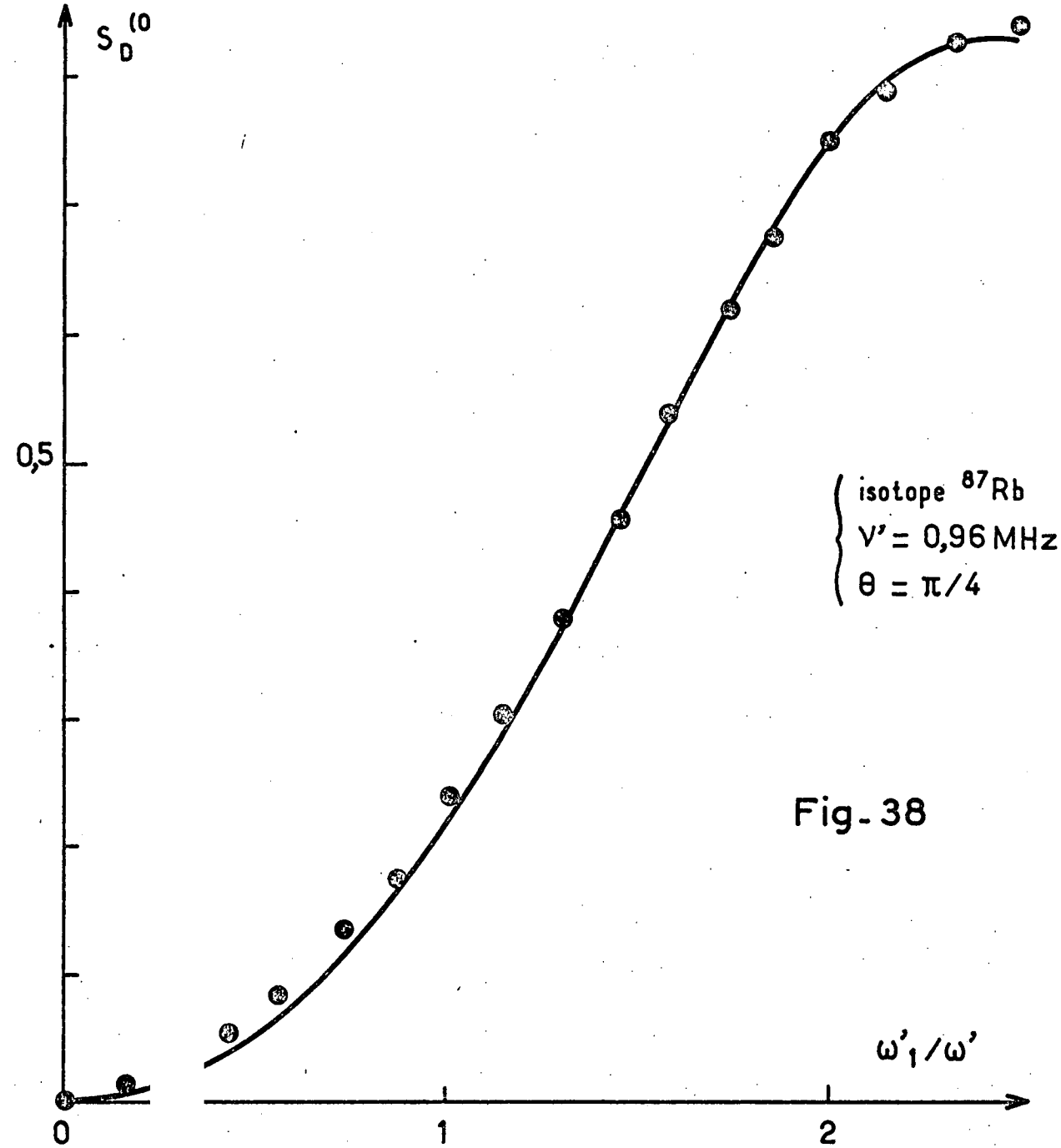


Fig. 38

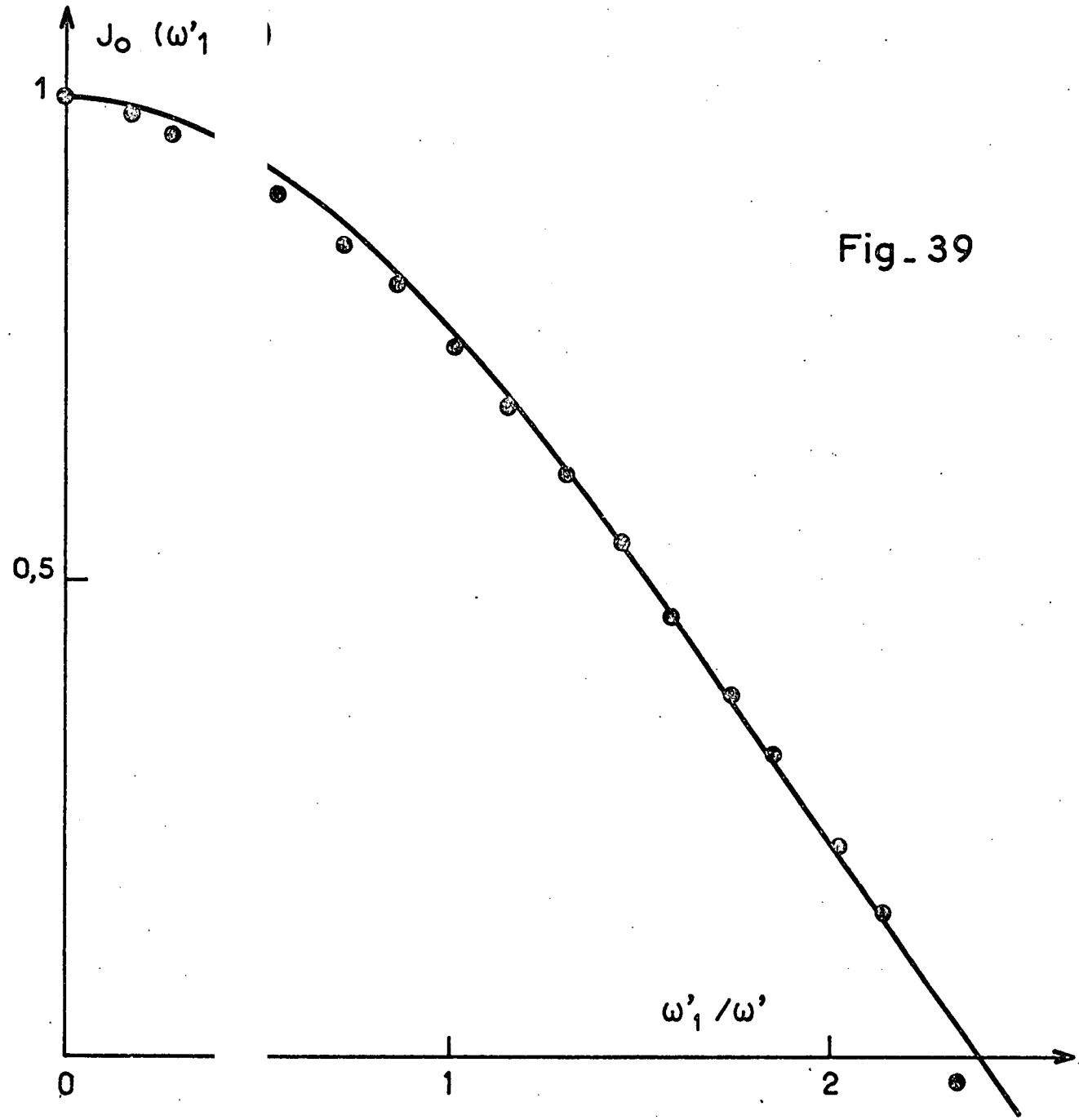


Fig. 39

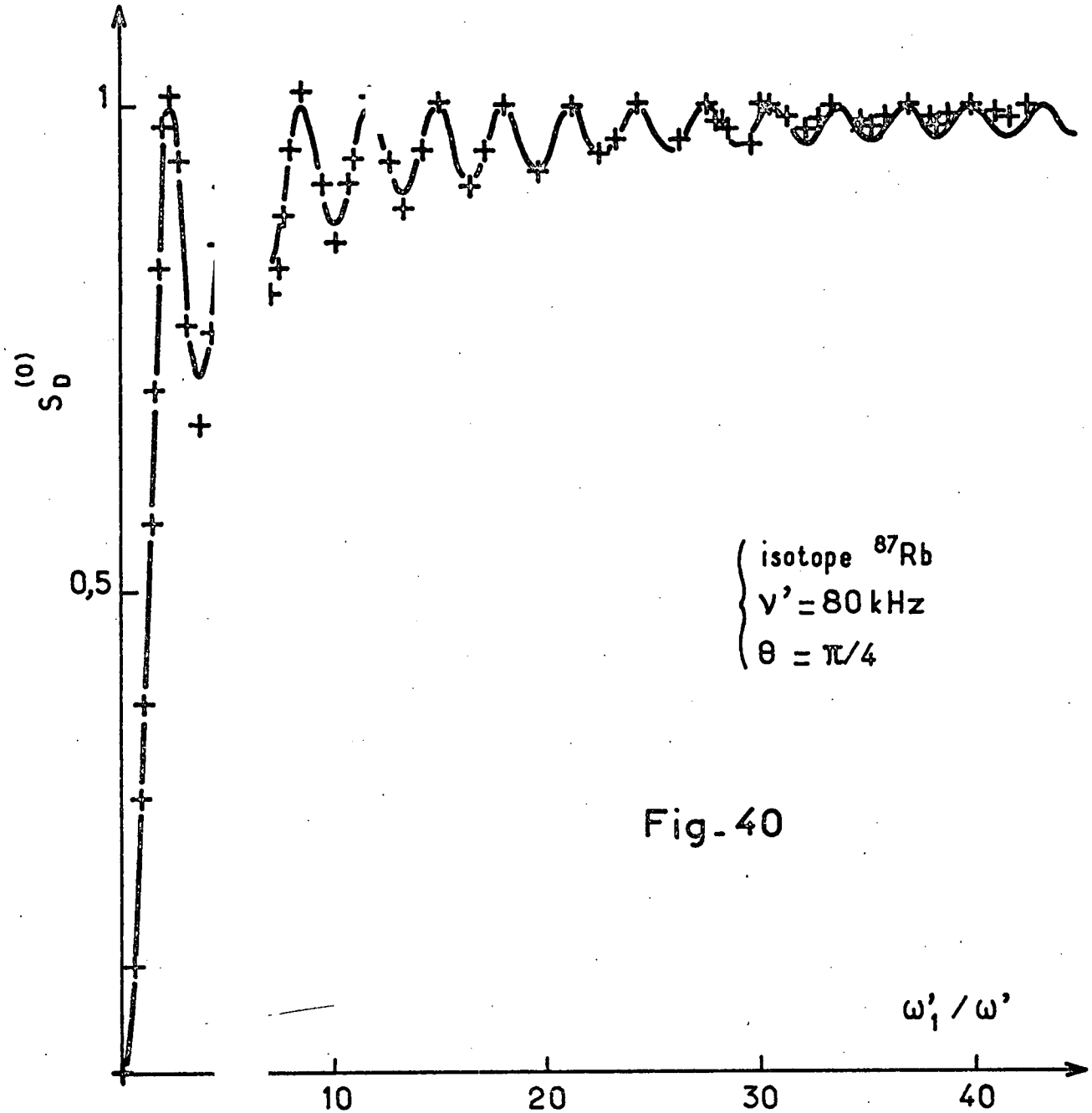

1
0,5
$S_D^{(0)}$
isotope ^{87}Rb
$\nu' = 80$ kHz
$\theta = \pi/4$
ω_1' / ω'
10
20
30
40

Fig.-40

champ/tension) des bobines de radiofréquence. Ultérieurement la mesure du champ oscillant se fait par simple lecture du courant (on mesure la tension aux bornes d'une résistance étalon en série sur les bobines) ou de la tension (lue sur le voltmètre incorporé de l'amplificateur, si celui-ci en possède un).

b) L'accord satisfaisant entre les courbes théoriques et les points expérimentaux des figures 37 à 40 constitue une nouvelle confirmation a posteriori de la validité de la relation (148).

IV - *MESURE DU* $\Delta(T_S^{-1}) / T_S^{-1}$:

Nous allons maintenant étudier la question de la mesure de la variation relative $\Delta(T_S^{-1}) / T_S^{-1}$ de la vitesse de relaxation longitudinale par collisions liantes sous l'effet du champ oscillant. Nous commencerons par rappeler le principe de la méthode suivie. Nous reprendrons ensuite cette méthode point par point, en décrivant chaque étape de façon détaillée et en donnant les justifications nécessaires.

1) Principe de la méthode :

Les grandes lignes de la méthode adoptée ont déjà été indiquées dans l'introduction du présent chapitre. Rappelons que cette méthode est fondée sur l'hypothèse suivante :

On admet que la valeur stationnaire S de l'orientation longitudinale électronique $< S_z >$ atteinte sous l'effet simultané du pompage optique et de la relaxation est donnée par

$$S = \frac{S_{max}}{1 + T_p/T_1} \quad . \qquad (157)$$

Dans cette expression, S_{max} est une constante caractéristique de l'efficacité du cycle de pompage optique. T_p (temps de pompage) représente le temps moyen qui s'écoule pour un atome de Rb donné entre deux cycles de pompage optique; $1/T_p$ est donc proportionnel au nombre de photons de lumière pompante présents, c'est-à-dire à l'intensité I_p du faisceau pompant :

$$\frac{1}{T_p} = \frac{\lambda}{I_p} \quad , \qquad (163)$$

où λ est une constante. T_1 est le temps de relaxation longitudinal; on admet qu'il est unique et donné par

$$T_1^{-1} = T_S^{-1} + T_1^{\star -1} , \qquad (164)$$

où T_S^{-1} est la contribution des collisions liantes et $T_1^{\star -1}$ celle des collisions soudaines et de la paroi.

L'application du champ oscillant a pour seul effet de modifier d'une quantité $\Delta(T_S^{-1})$ la vitesse de relaxation par collisions liantes. Il en résulte, d'après (164), une modification

$$\Delta(T_1^{-1}) = \Delta(T_S^{-1})$$

de la vitesse totale de relaxation, donc d'après (157) une modification

$$\frac{\Delta S}{S} = - \frac{T_p/T_1}{1 + T_p/T_1} \cdot \frac{T_S^{-1}}{T_1^{-1}} \cdot \frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} \qquad (158)$$

de l'orientation stationnaire. Les vitesses de relaxation T_S^{-1} et T_1^{-1} sont connues par des mesures du type de celles décrites dans la première partie de l'exposé. La quantité $(T_p/T_1) \,/\, [1+(T_p/T_1)]$ est fonction de l'intensité I_p du faisceau pompant et peut être mesurée (cf. ci-dessous). Dans ces conditions, la relation (158) permet, à partir de la mesure de la variation d'orientation $\Delta S/S$, d'obtenir la quantité cherchée $\Delta(T_S^{-1})/\, T_S^{-1}$.

Il est certain que dans ce qui vient d'être exposé plusieurs points demandent à être développés ou justifiés. C'est ce que nous allons faire maintenant.

2) Justification de la relation (157) :

Le premier point à justifier est l'utilisation de la relation (157). En toute rigueur cette relation n'est vraie que pour des atomes de spin total 1/2. Or un atome alcalin possède, outre son spin électronique 1/2, un spin

nucléaire I non nul. On sait d'ailleurs que la relaxation longitudinale d'une vapeur alcaline se fait dans le cas considéré avec deux constantes de temps τ_n et τ_e ($\tau_e < \tau_n$) correspondant respectivement aux deux observables propres $< I_z >$ et $< Q_e >$.

Cependant, lorsque le pompage est faible, c'est-à-dire lorsque l'intensité pompante est suffisamment faible pour que soit satisfaite la condition

$$T_p \gg \tau_n > \tau_e \,, \tag{165}$$

du fait que $< Q_e >$ relaxe plus vite que $< I_z >$ le pompage de $< Q_e >$ est plus difficile que celui de $< I_z >$. En d'autres termes, le pompage optique porte le système dans un état où $< Q_e >$ est si faible qu'on peut pratiquement confondre (à un facteur près) $< S_z >$ avec $< I_z >$ (cf. éq. (89)). Dans ce cas $< S_z >$ relaxe donc avec une constante de temps unique T_1 égale à τ_n et la relation (157) devient applicable.

Les considérations intuitives précédentes peuvent être justifiées de façon correcte par un calcul de perturbations ☆).

3) Vérification expérimentale de (157) ; mesure du rapport T_p/T_1 :

Nous allons maintenant présenter une vérification expérimentale de la validité de la relation (157). Cette vérification est intéressante non seulement en elle-même, mais aussi parce qu'elle conduit à une méthode de mesure du rapport T_p / T_1 , dont la connaissance est nécessaire pour pouvoir utiliser la relation (158).

D'après (157) et (163), la valeur stationnaire S de l'orientation est liée à l'intensité I_p du faisceau pompant par la relation

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{max}} \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{T_1} \cdot \frac{1}{I_p}\right). \tag{166}$$

☆) *cf. réf.* [7] , *pp. 92 à 94.*

Cette relation indique que 1/S doit être fonction linéaire de $1/I_p$ —du moins dans la région où est satisfaite la condition

$$T_p/T_1 \gg 1 \qquad (167)$$

(à cause de (165)).

La figure 41 montre sur un exemple particulier le type de vérification expérimentale obtenue dans tous les cas. La valeur de l'intensité pompante I_p est lue (à un facteur de proportionnalité près) sur un galvanomètre qui mesure le courant délivré par un photomultiplicateur qui reçoit le faisceau pompant; la valeur de l'orientation S est lue (à un facteur de proportionnalité près) sur la détection synchrone.

On constate qu'en première approximation les points s'alignent assez bien sur une même droite Δ, conformément à (166), c'est-à-dire à (157) et (163). La valeur algébrique $\overline{OA}$ représente 1/S pour $1/I_p \to 0$, c'est-à-dire $I_p \to +\infty$ et $T_p \to 0$ (pompage infiniment intense). On a donc, d'après (166) :

$$\overline{OA} = 1/S_{max} \ .$$

D'après (157), la valeur I_{p_1} de I_p pour laquelle $T_p/T_1 = 1$ est telle que

$$\frac{1}{S} = \frac{2}{S_{max}} \ .$$

Sur la figure 41 elle correspond donc au point B dont l'ordonnée

$$\overline{CB} = 2\,\overline{OA}$$

est double de l'ordonnée à l'origine de la droite Δ; par suite,

$$\overline{OC} = \frac{1}{I_{p_1}} \ .$$

I_{p_1} se trouve ainsi connue. D'après (163) on en déduit la valeur de T_p/T_1 pour une intensité pompante I_p quelconque par la relation

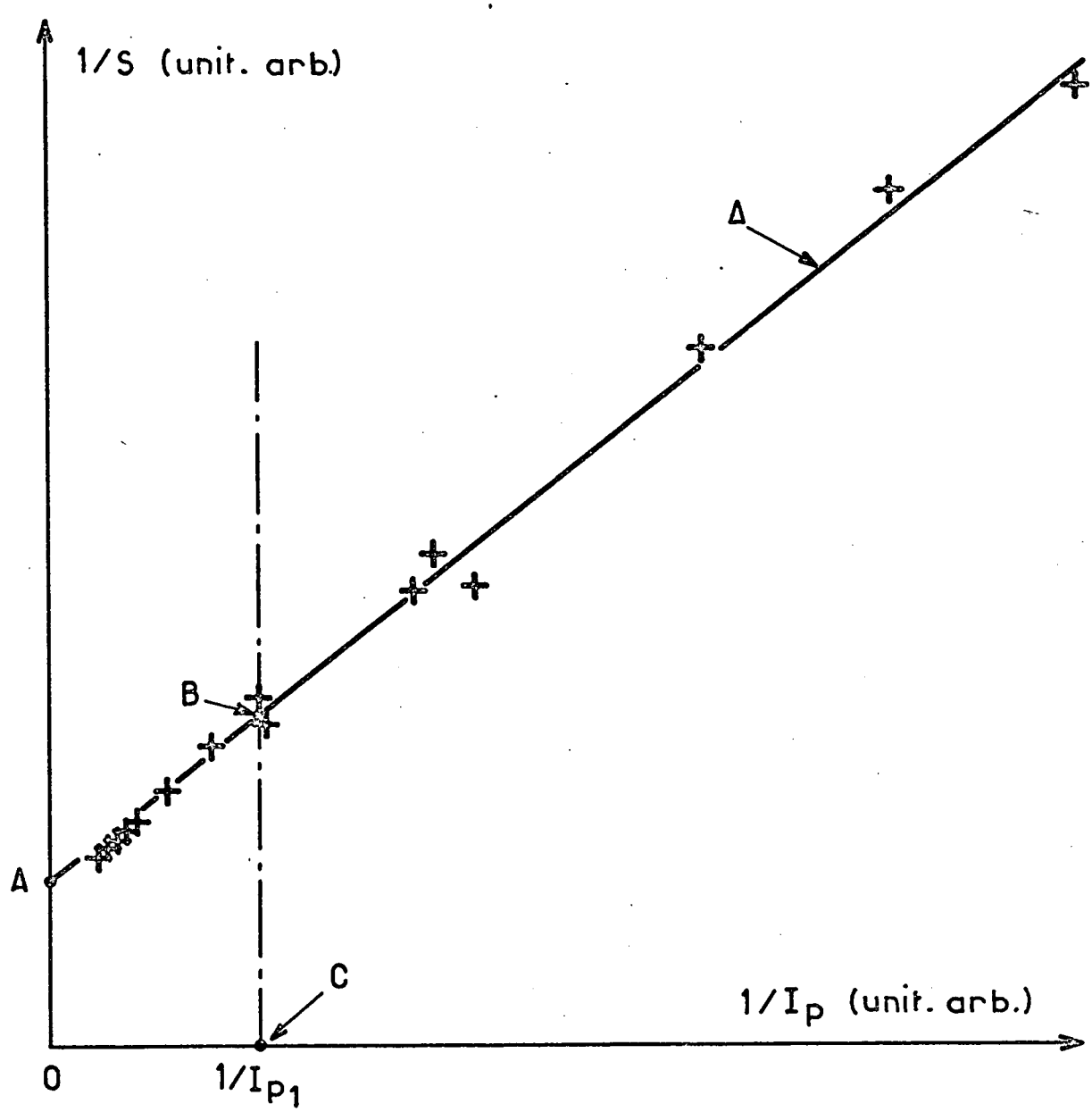


Fig. 41

$$\frac{T_p}{T_1} = \frac{I_{p_1}}{I_p} \quad . \qquad (168)$$

Afin de respecter, dans la mesure du possible, la condition (167) nous avons construit la droite Δ (par moindres carrés) uniquement à partir des points expérimentaux correspondant à des valeurs $T_p/T_1 \geq 1$, c'est-à-dire d'après (168) $1/I_p \geq 1/I_{p_1}$, donc à partir des points expérimentaux situés à droite du point B sur la figure 41. On constate que pour les valeurs $T_p/T_1 < 1$, c'est-à-dire dans la région de "pompage fort" située à gauche de la droite CB sur la figure 41, les points expérimentaux semblent effectivement présenter une déviation systématique (vers le bas) par rapport à la droite Δ. Cette déviation reste cependant très faible.

4) Exploitation de la relation (158) :

Retournons un instant au § IV.1. Nous avons justifié les relations (157), (163) et (164) et montré comment on peut mesurer la quantité T_p/T_1 en fonction de I_p.

Admettons provisoirement la suite du raisonnement du § IV.1, c'est-à-dire la relation (158). On voit alors que si l'on mesure la variation d'orientation ΔS/S pour plusieurs valeurs de l'intensité pompante I_p et que l'on porte les valeurs de ΔS/S en fonction de celles de la quantité $(T_p/T_1) / [1+(T_p/T_1)]$ —que nous savons mesurer en fonction de I_p , puisque nous savons mesurer T_p/T_1 en fonction de I_p— on doit obtenir une droite passant par l'origine, de pente égale à

$$p = - \frac{T_S^{-1}}{T_1^{-1}} \cdot \frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} \quad . \qquad (169)$$

Les quantités T_1^{-1} (vitesse totale de relaxation longitudinale, en pratique τ_n^{-1} —cf. § IV.2) et T_S^{-1} (contribution des collisions liantes) sont mesurées séparément par les méthodes déjà décrites dans la première partie de l'exposé; elles sont donc connues. Par conséquent <u>la pente p de cette droite fournit finalement $\Delta(T_S^{-1}) / T_S^{-1}$</u>.

Il faut cependant rappeler maintenant que pour établir la relation (158) nous avons admis (cf. § IV.1) que l'application du champ oscillant a pour seul effet de modifier la vitesse de relaxation par collisions liantes T_S^{-1}. En d'autres termes, nous avons négligé les divers effets parasites du champ oscillant sur les atomes libres étudiés dans le chapitre VI. La relation (158) n'est donc en réalité valable que dans le cas où l'on a pu annuler rigoureusement ces effets. C'est ce problème que nous allons maintenant étudier de façon plus détaillée.

5) Elimination des effets du champ oscillant sur les atomes libres :

Les considérations théoriques du ch. VI, §§ IV et V montrent que pour annuler les effets du champ oscillant sur les atomes libres il faut

a) opérer à une valeur convenable du champ statique ω_0 (> 0,1 G dans le cas "haute-fréquence", > ω_1' dans le cas "basse-fréquence"). Ceci ne pose pas de difficulté pratique.

b) assurer un parallélisme aussi parfait que possible entre le champ statique $\vec{\omega}_0$ et la direction $\vec{\omega}_1'$ du champ oscillant. Nous allons développer un peu ce point.

Le faisceau de pompage et le faisceau de détection, qui se coupent au centre de la cellule, déterminent un plan, sensiblement horizontal sur notre montage et que nous appellerons donc dans la suite "plan horizontal". Par raison de symétrie, les écarts du champ statique et du champ oscillant par rapport à ce plan, s'ils sont petits, n'interviennent qu'au second ordre et peuvent en pratique être négligés.

Le champ oscillant est produit par une paire de bobines d'Helmholtz montées sur un support orientable qui permet d'ajuster la direction de leur axe. Initialement on oriente (à vue d'oeil) cet axe dans une direction sensiblement parallèle à celle du faisceau pompant (on peut donc considérer, à des infiniment petits du second ordre près, que le champ oscillant est dans le plan horizontal).

Le champ statique $\vec{\omega}_0$ est la somme du champ terrestre et du champ appliqué. Celui-ci est produit par 3 systèmes de bobines alimentés indépendamment :

* le premier, d'axe sensiblement vertical;
* le second, d'axe sensiblement longitudinal, c'est-à-dire parallèle au faisceau de pompage;
* le troisième, d'axe sensiblement transversal, c'est-à-dire horizontal et perpendiculaire au faisceau pompant.

Pour régler le parallélisme des champs on procède alors comme suit.

• Initialement, on n'applique aucun champ : le champ oscillant est donc nul et le champ statique se réduit au champ terrestre. Celui-ci possède une composante horizontale d'environ 0,2 gauss approximativement parallèle au faisceau pompant (par construction du montage) et une composante verticale du même ordre de grandeur.

• On applique alors un champ vertical pour compenser la composante verticale du champ terrestre. Ceci est obtenu lorsque l'orientation détectée est maximum. Le champ statique est donc maintenant horizontal.

• On applique ensuite à l'aide des bobines longitudinales le champ désiré (plus exactement, c'est la somme de la composante appliquée et de la composante horizontale du champ terrestre qui doit être égale à la valeur ω_0 désirée). A ce stade les deux champs statique et oscillant sont <u>approximativement</u> longitudinaux; on peut considérer, à des erreurs du second ordre près, que tous deux sont dans le plan horizontal.

• Il reste maintenant à annuler l'angle que font entre eux le champ statique et le champ oscillant supposés tous deux dans le plan horizontal (c'est là la phase cruciale de l'opération, car on sait que cet angle engendre un effet du <u>premier ordre</u> sur les atomes libres). Ceci est réalisé par application d'une composante transversale de champ statique. Cette composante est très faible ($\lesssim$ 10 milligauss), on peut donc considérer qu'elle ne modifie pas le module ω_0 déjà choisi pour le champ statique. Pour ajuster convenablement la valeur de cette composante transversale on a le choix entre deux techniques voisines, mais présentant des avantages distincts, que nous allons maintenant examiner.

La première technique consiste à opérer <u>sur une cellule sans gaz</u> (ou à hélium). L'intérêt de cette technique est que le signal $\Delta S/S$ observé lorsqu'on ap-

plique le champ oscillant est uniquement dû à l'effet de celui-ci sur les atomes libres. On peut alors vérifier expérimentalement que cet effet possède bien les propriétés prévues théoriquement (éq. (153) et (156)). Nous avons vérifié qu'en effet il s'annule et change de signe lorsqu'on fait varier la composante transversale du champ statique. Nous avons également vérifié qu'il est effectivement indépendant du temps de pompage T_p, c'est-à-dire de l'intensité du faisceau pompant. Ce point s'avèrera important dans la suite.

La seconde technique consiste à opérer sur la cellule à étudier, c'est-à-dire sur la cellule contenant le gaz rare G et les molécules RbG à étudier. Le signal $\Delta S/S$ observé est alors la somme du signal dû aux molécules (donné par (158)) et du signal parasite dû aux atomes libres. Cependant, on voit sur la relation (158) que si le pompage est très intense ($T_p/T_1 \ll 1$; "pompage saturé") le signal dû aux molécules disparaît et il reste seulement le signal parasite dû aux atomes libres ☆) : on peut alors ajuster la composante transversale de façon à annuler celui-ci. L'intérêt de cette seconde technique est qu'on règle le parallélisme des champs directement sur la cellule étudiée : on évite ainsi des manipulations au cours desquelles on risque toujours de déplacer ou de déformer les bobines de radiofréquence, ce qui détruirait le parallélisme des champs.

En pratique il est délicat et surtout assez long d'annuler exactement le signal dû aux atomes libres. Nous nous sommes souvent contenté de le rendre suffisamment petit : ceci est licite, puisque nous avons vérifié qu'il ne dépend pas de T_p. L'expression du signal $\Delta S/S$ observé n'est alors plus donnée par (158) mais par

$$\frac{\Delta S}{S} = \left(\frac{\Delta S}{S}\right)_\ell - \frac{T_p/T_1}{1 + T_p/T_1} \cdot \frac{T_S^{-1}}{T_1^{-1}} \cdot \frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} , \qquad (170)$$

où la quantité $(\Delta S/S)_\ell$ indépendante de T_p représente l'effet résiduel du champ oscillant sur les atomes libres.

☆) *En toute rigueur nous ne pouvons faire usage de (158) lorsque $T_p / T_1 \ll 1$. Cependant il est clair que lorsque le pompage est beaucoup plus rapide que la relaxation, quelle que soit la forme exacte du pompage et de la relaxation l'orientation du système est insensible à la faible perturbation de la relaxation par le champ oscillant.*

Si l'on porte $\Delta S/S$ en fonction de la quantité $(T_p/T_1)/[1+(T_p/T_1)]$ on obtient donc une droite, mais celle-ci ne passe en général pas par l'origine. Cependant sa pente p est toujours donnée par (169) et on en déduit $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ comme il a été expliqué plus haut (§ IV.3). La figure 42 montre une droite expérimentale de ce type (celle-ci a été obtenue avec ^{87}Rb en présence d'argon à une pression de 2,15 torrs; fréquence rf 6,50 MHz; amplitude rf 0,865 gauss).

Nous avons vérifié que la variation d'orientation $(\Delta S/S)_\ell$ mesurée en pompage saturé a bien l'ordre de grandeur et les caractéristiques attendues pour l'effet sur les atomes libres d'après (153) et (156).

Indiquons enfin que pour les mesures les plus délicates, c'est-à-dire celles où l'effet qu'on cherche à mesurer est très petit ($\lesssim$ quelques 10^{-3}) ☆), il a été nécessaire de mettre au point un système électronique compensant automatiquement les instabilités de la composante transversale du champ statique dues aux fluctuations du champ dans le laboratoire ☆☆).

6) Résumé de la séquence de mesure :

Pour plus de clarté, nous allons résumer brièvement l'ensemble de la séquence de mesure. Nous supposons déjà fait l'étalonnage des bobines rf utilisées. Nous supposons également que l'étude de $1/T_1$ en fonction de ω_0 pour la cellule considérée est déjà faite : pour chaque valeur de ω_0 les deux quantités T_1^{-1} et T_S^{-1} sont donc déjà connues.

Lors de chaque mesure d'une valeur de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ on doit alors effectuer la série d'opérations suivante :

- réglage de l'amplitude ω_1' du champ oscillant à la valeur désirée (par simple lecture du courant ou de la tension).
- à intensité pompante maximum, réglage de la composante transversale du champ statique de façon à annuler approximativement l'effet sur les atomes libres.

☆) *Il s'agit essentiellement des mesures à 6,5 MHz (§ V.1), pour lesquelles le champ oscillant n'était que de 0,85 gauss.*

☆☆) *Ces fluctuations proviennent principalement des autres équipements en fonctionnement dans le laboratoire : électroaimants, ascenseurs, chariots, etc...*

- tracé expérimental de la droite $1/S = f(1/I_p)$ et détermination de l'intensité pompante caractéristique I_{p_1}.
- mesure de $\Delta S/S$ à diverses intensités pompantes; tracé de la droite (170), dont la pente p donne finalement $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ par la relation (169).

Remarquons pour finir que d'après (170) si la quantité T_S^{-1}/T_1^{-1} est très petite, il en sera de même de la quantité $\Delta S/S$ à mesurer, par suite la mesure sera difficile et peu précise. Tel est le cas en particulier lorsque la pression de gaz est si faible que la relaxation par collisions liantes est en grande partie masquée par la relaxation sur la paroi ($T_1^{*-1} \gtrsim T_S^{-1}$; cf. (164)).

V - *RESULTATS EXPERIMENTAUX; CAS "HAUTE-FREQUENCE"* :

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats des mesures effectuées à 6,55 MHz et à 0,96 MHz. Ces mesures ont été faites en champ "nul" (c'est-à-dire égal à 0,2 gauss; cf. ch. VI, § IV.2) sur l'isotope ^{87}Rb (I=3/2) en présence d'argon ou de krypton.

1) Mesures à 6,55 MHz :

Les résultats théoriques et expérimentaux relatifs aux mesures à 6,55 MHz sont rassemblés dans la table IV, que nous allons maintenant décrire et commenter.

pression (torr)	$\omega'\tau$ (rd)	Théor. ⌒	Théor. |	Exp.
Kr 0,27	8,7	$+(8,32\pm0,83).10^{-3}$	$+(3,50\pm0,35).10^{-2}$	$+(7,81\pm0,66).10^{-3}$
Kr 0,61	3,8	$+(2,88\pm0,29).10^{-3}$	$+(7,07\pm0,71).10^{-3}$	$+(3,42\pm0,20).10^{-3}$
Kr 0,91	2,6	$+(1,33\pm0,13).10^{-3}$	$+(2,81\pm0,28).10^{-3}$	$+(1,26\pm0,08).10^{-3}$
Ar 2,15	0,95	$-(1,91\pm0,11).10^{-3}$	$-(1,91\pm0,11).10^{-3}$	$-(1,45\pm0,24).10^{-3}$
Ar 4,85	0,42	$-(5,90\pm0,54).10^{-4}$	$-(5,90\pm0,54).10^{-4}$	$-(4,01\pm1,19).10^{-4}$

TABLE IV - Valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ à 6,55 MHz.
Amplitude rf : $\omega'_1 = 0,85 \pm 0,042$ gauss.

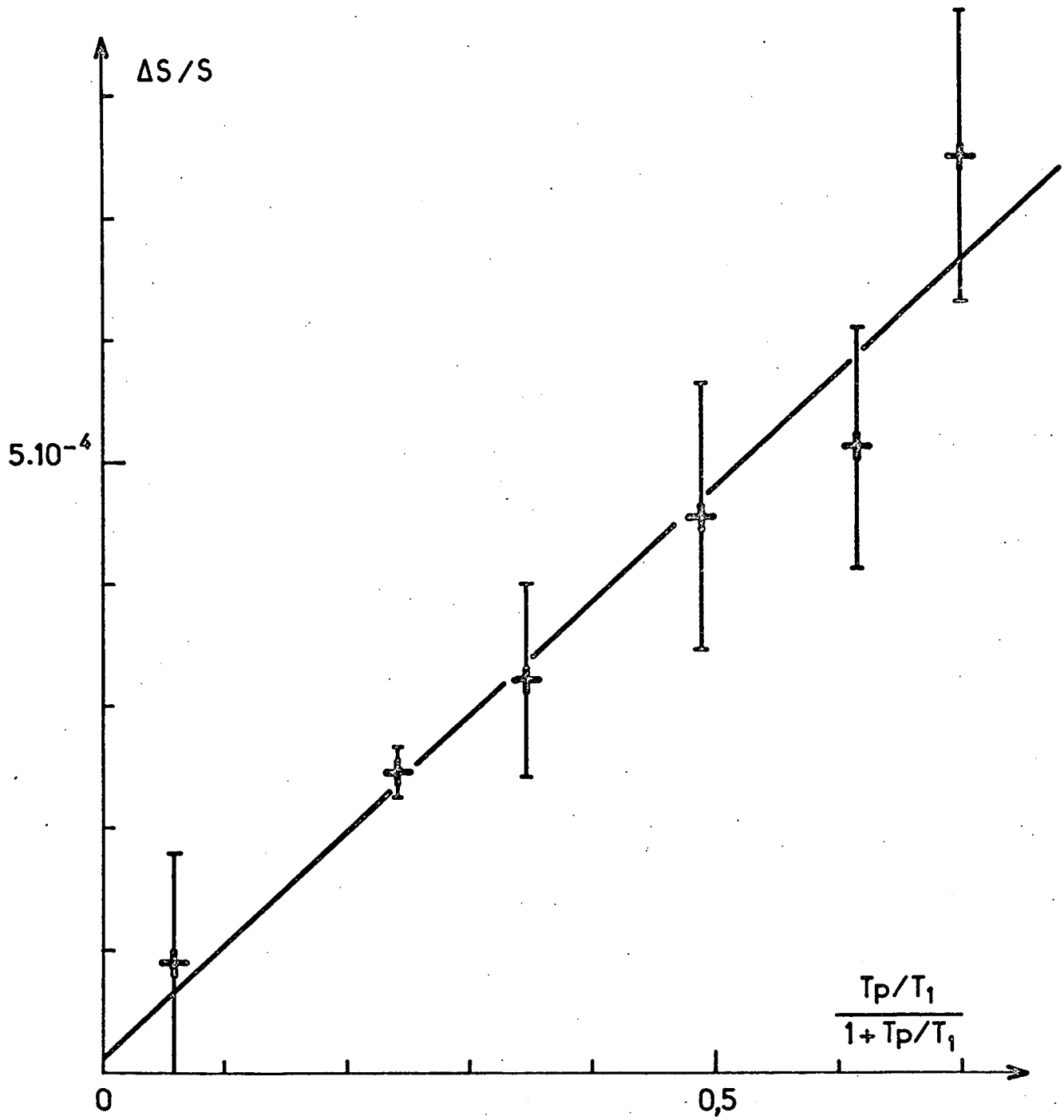


Fig_42

Rappelons que la valeur théorique de l'accroissement $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ de la vitesse de relaxation par collisions liantes a pour expression (cf. (126), (127)) :

$$\frac{\Delta(T_S^{-1})}{T_S^{-1}} = - \frac{\Delta s}{1 - s}$$

où

$$s = \vec{k} . < \mathcal{R}(\vec{\omega}_1, T, \phi_0; \omega_1', \omega') >_{T,\phi_0,\theta,\omega_1} . \vec{k} .$$

Cette valeur dépend donc en principe de la distribution $\pi(\omega_1)$ du champ moléculaire. Afin de tester la sensibilité du résultat à la distribution $\pi(\omega_1)$ utilisée, nous avons calculé pour chaque mesure, par la méthode exposée au ch. V, § VIII, deux valeurs théoriques, l'une correspondant à la distribution parabolique précédemment introduite (rel. (51) et fig. 5), l'autre correspondant à une distribution $\delta(\omega_1-\omega_1^*)$, c'est-à-dire au cas où toutes les molécules auraient le même champ moléculaire égal à ω_1^* ☆); ces deux valeurs sont tabulées respectivement dans les colonnes "Théor. ⌒" et "Théor. | " de la table IV (l'incertitude ☆☆) sur les valeurs théoriques a pour origine l'incertitude sur l'amplitude ω_1' du champ de radiofréquence). Les résultats obtenus appellent un certain nombre de remarques :

a) On constate que pour les deux dernières cellules (argon à 2,15 et 4,85 torrs) les résultats théoriques obtenus avec les deux distributions de champ moléculaire sont identiques. Ceci n'est pas surprenant : on sait en effet (cf. ch. V, § II) qu'à pression $P >> P^*$, où les collisions sont faibles, la distribution intervient uniquement par sa valeur quadratique moyenne ω_1^* et non par sa forme. Or les pressions considérées ici sont très supérieures à la pression caractéristique P^* (environ 0,25 torr pour la molécule ^{87}RbAr; cf. table I) et les deux distributions utilisées ont par hypothèse même valeur quadratique moyenne.

b) En ce qui concerne les trois premières cellules (krypton à 0,27; 0,61 et 0,91 torr), la pression est nettement inférieure à la pression caractéristique P^*, qui est de 2,4 torrs pour la molécule ^{87}RbKr (cf. table I). On voit sur la table IV que les valeurs théoriques de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ sont alors très sensibles à la

---

☆) *Dans les deux cas on a pris pour valeur du champ moléculaire quadratique moyen la valeur mesurée antérieurement (cf. Table I).*

☆☆) *On rappelle que la barre d'erreur donnée avec chaque résultat représente la valeur quadratique moyenne de l'incertitude supposée gaussienne.*

forme de la distribution : à 0,27 torr, la valeur théorique correspondant à la distribution δ est 4 fois supérieure à la valeur correspondant à la distribution parabolique. Dans les mêmes conditions les valeurs théoriques de T_S^{-1} diffèrent de moins de 5%. Ceci prouve bien que la seconde méthode (mesure différentielle de l'accroissement $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ dû au champ oscillant) est effectivement beaucoup plus sensible que la première (mesure de T_S^{-1}) à la forme de la distribution $\pi(\omega_l)$ du champ moléculaire.

c) Nous avons comparé entre elles les deux valeurs théoriques; comparons-les maintenant à la valeur expérimentale. La table IV montre que dans tous les cas le résultat théorique relatif à la distribution parabolique est, aux incertitudes près, en bon accord avec la valeur expérimentale; au contraire le résultat relatif à la distribution δ, lorsqu'il est différent du précédent, est trop grand par un facteur de 2,5 à 4. On voit donc que la sensibilité du résultat théorique à la forme de la distribution $\pi(\omega_l)$ est suffisamment grande (comparée aux incertitudes expérimentales) pour qu'on puisse tirer des résultats une information significative concernant la forme de cette distribution. La compatibilité entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques relatifs à la distribution parabolique est en accord excellent avec l'ensemble des deux hypothèses suivantes :

- le champ moléculaire est d'origine spin-orbite;
- le coefficient de couplage spin-orbite $\gamma(v,N)$ varie peu d'un état de vibration-rotation à l'autre.

(Rappelons que c'est en effet dans l'hypothèse γ = constante qu'on obtient pour le champ moléculaire ω_l la distribution parabolique (51)).

d) Les signes des résultats de la table IV sont bien ceux que l'on pouvait attendre d'après les considérations physiques du ch. V, §§ V et VI. En effet :

* les trois premiers cas (krypton à 0,27; 0,61 et 0,91 torr) se rapprochent du cas où l'approximation résonnante est applicable : la fréquence ω' appliquée ($\omega'/2\pi$ = 6,55 MHz) est très voisine de la fréquence centrale de la distribution ($\omega_l^*/2\pi$ = 6,7 MHz), et la durée de vie moléculaire τ permet au caractère oscillant du champ de radiofréquence de se manifester : les valeurs de $\omega'\tau$ sont respectivement de 8,7; 3,8 et 2,6 radians (ces valeurs, surtout les deux dernières, sont cependant un peu trop faibles pour que l'approximation résonnante soit vraiment applicable). Or on sait que dans l'approximation résonnante l'effet du champ oscillant correspond à une désorientation, soit $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1} > 0$.

* inversement les deux derniers cas (argon à 2,15 et 4,85 torrs) se rapprochent plutôt du cas quasistatique : les valeurs de $\omega'\tau$ sont respectivement égales à 0,95 et 0,42 (ces valeurs, surtout la première, sont cependant un peu trop fortes pour que le traitement quasistatique soit vraiment applicable). Or on sait que dans ce cas l'application du champ oscillant équivaut à remplacer le champ statique pratiquement nul (ω_0 = 0,2 G) par un champ statique fini, donc conduit à un ralentissement de la relaxation : $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1} < 0$.

e) Rappelons enfin que les données numériques à partir desquelles est fait le calcul théorique, c'est-à-dire les valeurs numériques de la durée de vie τ et du champ moléculaire quadratique moyen ω_1^*, sont les résultats des mesures de relaxation décrites dans les chapitres antérieurs (cf. Table I), sans aucun raffinement supplémentaire ☆). Ainsi se trouve établie la cohérence entre les deux méthodes.

2) Mesures à 0,96 MHz :

La table V présente les résultats relatifs à une série de mesures effectuées à 0,96 MHz, que nous allons maintenant décrire et commenter.

pression (torr)	ω'_1 G	Théor.	Exp.	ξ
Kr 0,61	0,85±0,05	$-(1,00\pm0,10).10^{-3}$	$-(2,43\pm0,09).10^{-3}$	-10,6
	4,175±0,21	$-(2,47\pm0,27).10^{-2}$	$-(3,08\pm0,16).10^{-2}$	-1,9
Kr 0,91	0,85±0,05	$-(1,56\pm0,16).10^{-3}$	$-(2,55\pm0,13).10^{-3}$	-4,75
	4,50±0,23	$-(4,07\pm0,41).10^{-2}$	$-(2,88\pm0,13).10^{-2}$	+2,8
Ar 2,15	0,85±0,05	$-(3,50\pm0,35).10^{-3}$	$-(4,17\pm0,56).10^{-3}$	-1,0
	4,50±0,23	$-(8,50\pm0,85).10^{-2}$	$-(8,68\pm1,05).10^{-2}$	-0,14
Ar 4,85	0,85±0,05	$-(7,00\pm0,70).10^{-4}$	$-(0,12\pm3,03).10^{-4}$	+2,22
	4,50±0,23	$-(1,98\pm0,20).10^{-2}$	$-(2,99\pm0,46).10^{-2}$	-2,0

TABLE V - Valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ à 0,96 MHz. ξ est un paramètre de test statistique (cf. texte).

☆) *La valeur admise pour l'amplitude ω'_1 du champ oscillant, ω'_1 = 0,85 ± 0,042 G, est également le résultat d'une mesure directe; cf. ch. VII, § III.2).*

Pour diverses valeurs de la pression (de krypton ou d'argon) et de l'amplitude ω_1' du champ oscillant la table V donne la valeur théorique (calculée avec la distribution parabolique (51) du champ moléculaire) et la valeur expérimentale de la quantité $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$, en champ statique pratiquement nul (ω_0 = 0,2 gauss) pour une fréquence rf de 0,96 MHz (la signification du paramètre ξ tabulé dans la colonne de droite sera donnée plus loin).

On remarque que cette fois le signe est partout celui d'un ralentissement de la relaxation. Ceci est naturel : à cause de la fréquence plus basse que dans le cas précédent, la situation est toujours assez voisine du cas quasi-statique.

On constate que l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est nettement moins bon que dans le cas des mesures à 6,55 MHz. Ceci est indiqué de façon quantitative par le paramètre ξ, qui est défini comme suit : la valeur théorique étant $a \pm \sigma_a$ et la valeur expérimentale $b \pm \sigma_b$, on pose

$$\xi = \frac{b - a}{\sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2}} .$$

Il est clair que si $|\xi|$ est très petit l'accord entre théorie et expérience est très bon, et que si $|\xi|$ est très grand il y a désaccord. On montre (ceci fait l'objet de l'appendice E) que tant que $|\xi| < 1,96$ on peut considérer qu'il y a accord, et que lorsque $|\xi| > 2,58$ on doit considérer qu'il y a désaccord; les valeurs $1,96 < |\xi| < 2,58$ constituent des cas douteux dans lesquels il est difficile de se prononcer. On voit que selon ce critère les 8 cas de la table V se répartissent en 3 cas d'accord, 2 cas douteux et 3 cas de désaccord (ces derniers relatifs au krypton).

Ces désaccords demeurent pour l'instant inexpliqués. On peut se demander s'ils ne révèlent pas un écart entre la distribution parabolique (51) et la vraie distribution du champ moléculaire ω_1. Dans le cas de l'argon, où les pressions sont grandes devant la pression caractéristique $P^\star$ (qui est d'environ 0,25 torr), on constate que les valeurs théoriques de la quantité $\Delta(T_S^{-1})/T_S^{-1}$ sont effectivement à peu près insensibles à la forme de la distribution du champ moléculaire. Par contre, les résultats théoriques relatifs au krypton, pour lesquels

la pression est nettement inférieure à $P^{\star}$ (qui est d'environ 2,4 torrs) sont très sensibles à la forme de cette distribution. Cependant il est clair que l'étude de cette question requiert davantage de points expérimentaux.

Remarquons malgré tout que le désaccord n'excède jamais un facteur 2,5 alors que les valeurs extrêmes rapportées dans la table V sont dans un rapport de plus de 40 : l'ordre de grandeur calculé théoriquement est donc toujours correct.

VI - *RESULTATS EXPERIMENTAUX; CAS "BASSE-FREQUENCE"* :

Nous allons maintenant présenter des résultats relatifs à une série de mesures effectuées dans une cellule enduite contenant du ^{87}Rb et du krypton à une pression de 0,25 torr. Cette pression est environ 10 fois inférieure à la pression caractéristique $P^{\star}$ (qui est d'environ 2,4 torrs), c'est-à-dire que les collisions liantes sont fortes : on doit donc s'attendre à ce que les résultats obtenus soient sensibles à la forme de la distribution $\pi(\omega_1)$ du champ moléculaire.

La fréquence du champ oscillant est de 500 Hz. On est donc tout à fait dans le cas quasistatique ($\omega'\tau \simeq 6.10^{-4} << 1$) ☆).

Le travail effectué est le suivant :

- du point de vue expérimental, nous avons d'abord mesuré la variation de la vitesse de relaxation $1/T_1 = 1/\tau_n$ en fonction du champ statique H_0; les points expérimentaux obtenus sont portés sur la figure 43 (nous préciserons dans la suite comment les courbes théoriques ont été tracées). Puis nous avons étudié la variation $\Delta(T_1^{-1}) / T_1^{-1}$ de cette vitesse de relaxation sous l'effet d'un champ oscillant, d'amplitude $\omega_1' = 5,26$ gauss et de fréquence $\omega'/2\pi = 500$ Hz, en fonction du champ statique H_0. Les points expérimentaux obtenus ☆☆) sont portés sur les figures 44 et 47 (ce sont les mêmes points expérimentaux sur les deux figures; ils sont connus avec une précision d'environ 15%. Nous donnerons dans la suite toutes indications

---

☆) *Cette fréquence est cependant suffisamment élevée pour satisfaire la condition $\omega' >> 1/T_p$, afin d'éviter une éventuelle modulation du pompage optique par le champ oscillant (cf. ch. VI, § V.2).*

☆☆) *Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec A. NOËL, Agrégé-Préparateur à l'E.N.S., que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.*

concernant les courbes théoriques). Rappelons (cf. ch. V, fin du § IV) que le champ statique H_0 doit ici rester sensiblement supérieur à l'amplitude du champ oscillant, laquelle est de 5,26 gauss; nous avons décidé de ne pas descendre à moins de 8 gauss de champ statique.

° du point de vue théorique, nous avons essayé de déduire des résultats précédents des informations concernant la distribution $\pi(\omega_1)$ du champ moléculaire. Dans ce qui suit nous expliquerons d'abord la méthode suivie, puis nous examinerons les résultats obtenus.

1) Dépouillement des résultats expérimentaux avec une forme de distribution donnée :

Rappelons d'abord qu'en l'absence de champ oscillant la vitesse de relaxation longitudinale par collisions liantes $1/T_S$ est donné par

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} < \frac{\omega_1^2\tau^2 \sin^2\theta}{1+(\omega_0^2+\omega_1^2+2\omega_0\omega_1 \cos\theta)\tau^2} >_{\omega_1,\ \theta} . \qquad (67)$$

Lorsque la pression devient très faible, c'est-à-dire lorsque les collisions liantes deviennent très fortes ($\omega_1^\star \tau >> 1$), on peut négliger le 1 qui figure au dénominateur, d'où

$$\frac{1}{T_S}\ (P<<P^\star) \ \# \ \frac{1}{T_f} \ . < \frac{\omega_1^2 \ \sin^2\theta}{\omega_0^2+\omega_1^2+2\omega_0\omega_1 \cos\theta} >_{\omega_1,\ \theta} . \qquad (171)$$

Nous opérons à 0,25 torr et $P^\star$ vaut 2,4 torrs (cf. table I), d'où $P/P^\star \# 10^{-1}$. Le lecteur se convaincra sans peine qu'en remplaçant (67) par (171) on commet seulement une erreur de l'ordre de $(P/P^\star)^2$, soit 1%. Dans la suite nous utiliserons donc la forme (171).

Supposons que nous ayons choisi une certaine distribution $\pi(\omega_1)$ de champ moléculaire. L'expression (171) ne dépend que du rapport ω_0/ω_1; par suite, la forme de la variation de $1/T_S$ avec H_0 dépend seulement de la forme de $\pi(\omega_1)$. En d'autres termes, si l'on travaille en unités réduites, en posant par exemple

$$\pi(\omega_1)\, d\omega_1 = \mathcal{P}\left(\frac{\omega_1}{\omega_1^\star}\right) d\left(\frac{\omega_1}{\omega_1^\star}\right)$$

et

$$\frac{1}{T_S} = \mathcal{A} \cdot g\left(\frac{H_0}{\Delta H_0}\right) ,$$

dès qu'on a choisi la fonction $\mathcal{P}(x)$ la fonction $g(y)$ est déterminée et ne dépend absolument pas des quantités $\omega_1^\star$, $\mathcal{A}$ et ΔH_0.

Nous fondant sur les remarques précédentes, nous avons alors procédé comme suit ☆) :

★ ayant choisi une forme de distribution $\mathcal{P}(x)$, on détermine la forme $g(y)$ correspondante.

★ on calcule par moindres carrés les valeurs des coefficients $\mathcal{A}$, ΔH_0 et $1/T_1^\star$ conduisant au meilleur accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de la vitesse de relaxation

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^\star} + \mathcal{A}\, g\left(\frac{H_0}{\Delta H_0}\right) .$$

★ on calcule enfin l'effet du champ oscillant par la relation (132), c'est-à-dire

$$\frac{1}{T_1'} = \frac{1}{T_1^\star} + \mathcal{A} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} g\left(\frac{H_0 + H_1' \cos\psi}{\Delta H_0}\right) d\psi .$$

2) Etude des résultats obtenus :

Afin de tester la sensibilité de la méthode à la forme $\mathcal{P}(x)$ de la distribution du champ moléculaire nous avons d'abord calculé les courbes théoriques correspondant à la distribution (51) —c'est-à-dire à la <u>forme parabolique</u> qu'en unités réduites on peut écrire par exemple $x(1-x)$— et à une <u>distribution δ</u>. La figure 43 montre les courbes théoriques optimales correspondantes. L'accord est certes un peu moins bon dans le cas de la distribution δ, mais cependant on est loin d'un désaccord criant : conformément aux considérations du ch. V, § II, la mesure de la <u>vitesse de relaxation</u> elle-même n'apporte guère d'information

---

☆) *En pratique toutes les opérations décrites sont effectuées numériquement sur ordinateur.*

sur la distribution du champ moléculaire. La figure 44 montre les courbes (déduites des précédentes) relatives à l'accroissement de la vitesse de relaxation sous l'effet du champ oscillant. On peut faire immédiatement plusieurs constatations :

* alors que les deux courbes théoriques de la figure 43 sont très voisines, il y a entre celles de la figure 44 une différence frappante. Ceci prouve que la technique expérimentale mise en oeuvre ici est effectivement sensible à la forme locale des courbes de la figure 43 et permet de les distinguer clairement bien qu'elles soient de forme d'ensemble similaire. Remarquons qu'il s'agit là d'un point de pure technique expérimentale absolument indépendant de la nature physique (collisions liantes) du problème considéré : on peut donc appliquer cette même technique à l'étude de problèmes physiques tout à fait différents.

* en ce qui concerne le problème physique étudié ici, il est clair que la comparaison des courbes théoriques et des points expérimentaux de la figure 44 exclut la distribution δ. Quoique imparfait, l'accord obtenu dans le cas de la distribution parabolique est acceptable, ce qui montre que l'hypothèse γ = constante est raisonnable.

Au vu de ces résultats on peut se demander s'il ne serait pas possible de trouver pour la distribution du champ moléculaire une forme $\mathcal{P}(x)$ conduisant à un meilleur accord que la forme parabolique $x(1-x)$.

Pour traiter cette question, on peut procéder de la manière suivante : On se donne une famille de formes $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ dépendant d'un certain nombre de paramètres —disons pour fixer les idées 2 paramètres α et β. A chaque valeur du couple (α, β) correspond donc une forme $\mathcal{P}_{\alpha\beta}(x)$ et, par suite, une courbe théorique du type de celles de la figure 44. Soit

$$S(\alpha, \beta) = \sum_i \left[\phi_{ex}^{(i)} - \phi_{th}^{(i)} \right]^2$$

l'écart —au sens des moindres carrés— entre cette courbe théorique et les points expérimentaux ($\phi_{ex}^{(i)}$ désigne l'ordonnée $\Delta(T_1^{-1})/T_1^{-1}$ du $i^{ème}$ point expérimental; $\phi_{th}^{(i)}$ est la valeur théorique correspondante, calculée à partir de la forme de distribution $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$). Le calcul consiste à chercher le couple (α, β) qui rend

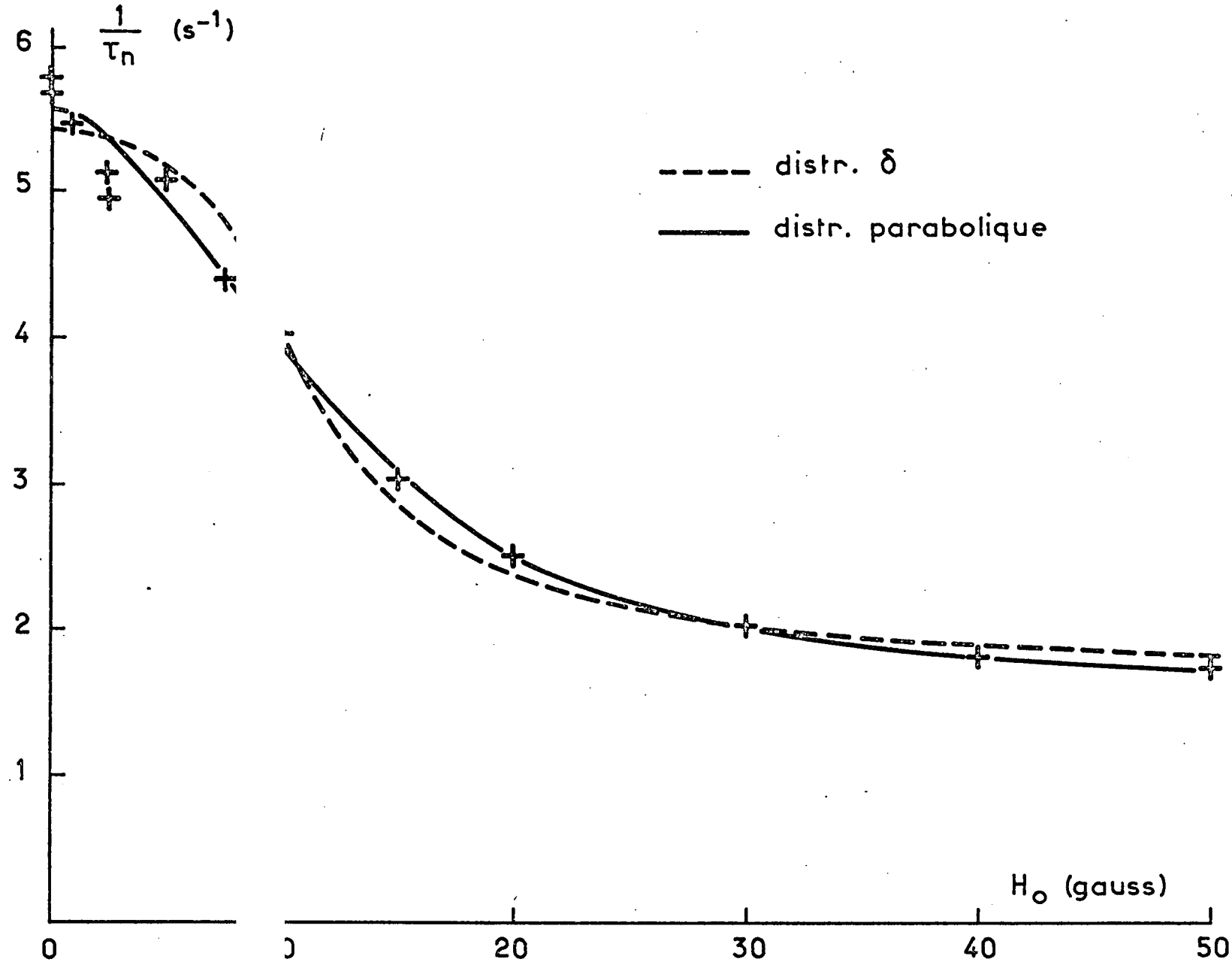

$\frac{1}{\tau_n}$ (s^{-1})
6
5
4
3
2
1
0
20
30
40
50
H_o (gauss)
distr. δ
distr. parabolique

Fig. 43

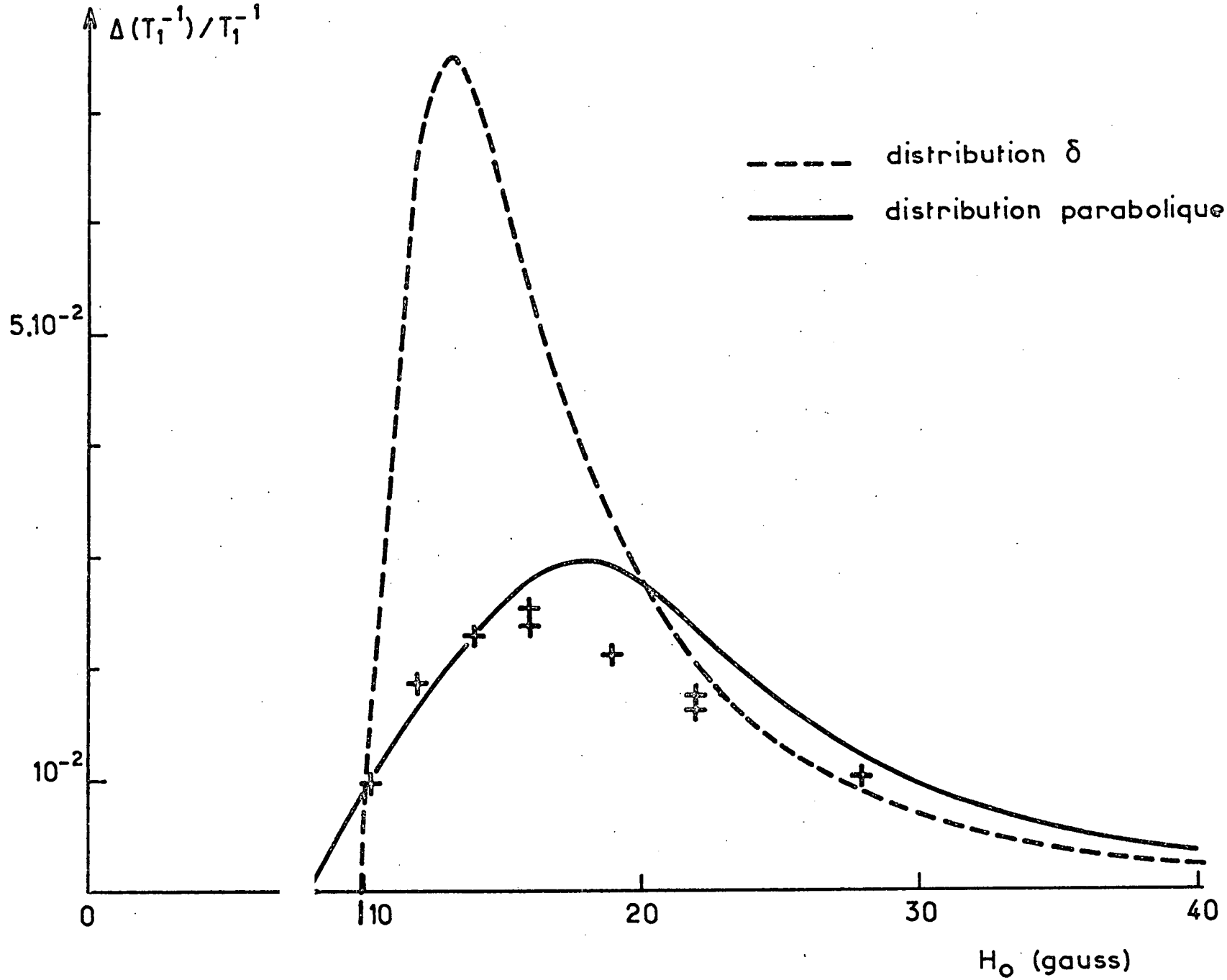

$\Delta(T_1^{-1})/T_1^{-1}$
5.10^{-2}
10^{-2}
0
10
20
30
40
H_o (gauss)
distribution δ
distribution parabolique

Fig - 44

minimum la quantité $S(\alpha, \beta)$ (optimisation au sens des moindres carrés).

Pour que le résultat obtenu soit vraiment intéressant, il faut que la famille $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ contienne la forme parabolique $x(1-x)$: ainsi on pourra affirmer que la forme optimale obtenue est meilleure que la forme parabolique $x(1-x)$ utilisée jusqu'ici.

Nous avons choisi la famille de formes

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{\alpha\beta}(x) = x^{\alpha}\,(1-x)^{\beta} \\ 0 \leq x \leq 1 \qquad \alpha,\ \beta > 0\ . \end{cases} \tag{172}$$

Les avantages de ce choix sont les suivants :

* On sait physiquement que ω_1 ne peut prendre de valeurs qu'entre 0 et une certain valeur finie $\omega_m = g_F\,\gamma_S\,N_m/\hbar$ (que l'on peut poser égale à 1 en unités réduites).
* Pour toutes les valeurs intermédiaires la fonction $\mathcal{P}_{\alpha\beta}(x)$ doit être positive, puisque c'est une densité de probabilité. La famille (172) satisfait ce critère et le précédent.
* La famille (172) contient la distribution parabolique (obtenue pour $\alpha = \beta = 1$).
* De plus, cette famille offre une assez grande diversité de formes. On se convaincra facilement que la fonction $\mathcal{P}_{\alpha\beta}(x)$ présente un maximum et un seul pour la valeur

$$X = \alpha/(\alpha+\beta)\ . \tag{173-a}$$

Posons alors

$$\alpha + \beta = S\ . \tag{173-b}$$

Inversant les relations (173), on peut mettre (172) sous la forme :

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{\alpha\beta}(x) = \left[\, x^{X}\,(1-x)^{(1-X)}\,\right]^{S} \\ 0 < X < 1 \qquad S > 0\ . \end{cases} \tag{174}$$

Dans ces expressions, X est l'abscisse du maximum, que l'on peut choisir n'importe où entre 0 et 1 (on peut ainsi jouer sur la dissymétrie de la courbe). Le paramètre S représente physiquement la "finesse" de la distribution : plus S est grand, plus la distribution est étroite et inversement (pour toute valeur fixée de X, à la limite $S \to +\infty$ on trouve la distribution δ —infiniment étroite— qui fait donc elle aussi partie de la famille (172)). La figure 45 représente quelques courbes de cette famille ☆). La courbe 1 (X = 0,5; S = 2) est la forme parabolique. La courbe 2 (X = 0,5; S = 10) correspond à une valeur de S plus élevée et est, par suite, plus étroite. La courbe 3 (X = 0,5; S = 1/10) correspond à une valeur de S plus faible, elle est donc plus large (pour toute valeur fixée de X, à la limite $S \to 0$ on obtient la distribution plate, qui fait donc elle aussi partie de la famille choisie). La courbe 4 (X = 0,25; S = 2) possède même "finesse" S que la parabole mais son maximum est en X = 0,25. On peut évidemment jouer sur X et S simultanément et obtenir ainsi une grande variété de formes.

Le calcul de moindres carrés expliqué plus haut donne pour valeurs optimales des paramètres

$$\alpha = 0{,}875 \quad ; \quad \beta = 1{,}31 \quad ,$$

soit encore

$$X = 0{,}40 \quad ; \quad S = 2{,}185 \ .$$

La forme de distribution correspondante est représentée sur la figure 46 ainsi que la forme parabolique x(1-x). On constate que la différence est assez faible. La figure 47 donne les valeurs théoriques obtenues pour $\Delta(T_1^{-1})/T_1^{-1}$. L'accord est dans l'ensemble un peu meilleur avec la nouvelle distribution, mais l'amélioration reste faible; d'ailleurs la valeur théorique du champ statique H_0 pour laquelle l'effet s'annule (laquelle valeur a été mesurée expérimentalement avec précision) est incorrecte avec la nouvelle distribution, alors qu'avec la distribution parabolique elle était très bonne.

☆) *Pour chaque courbe l'unité en abscisses est choisie de façon que la fonction prenne des valeurs non nulles sur l'intervalle [0,1] et sur cet intervalle seulement. Les normalisations en ordonnées sont choisies de façon que toutes les courbes aient même intégrale. Ces choix sont arbitraires —seule la* <u>*forme*</u> *de ces courbes nous intéresse ici.*

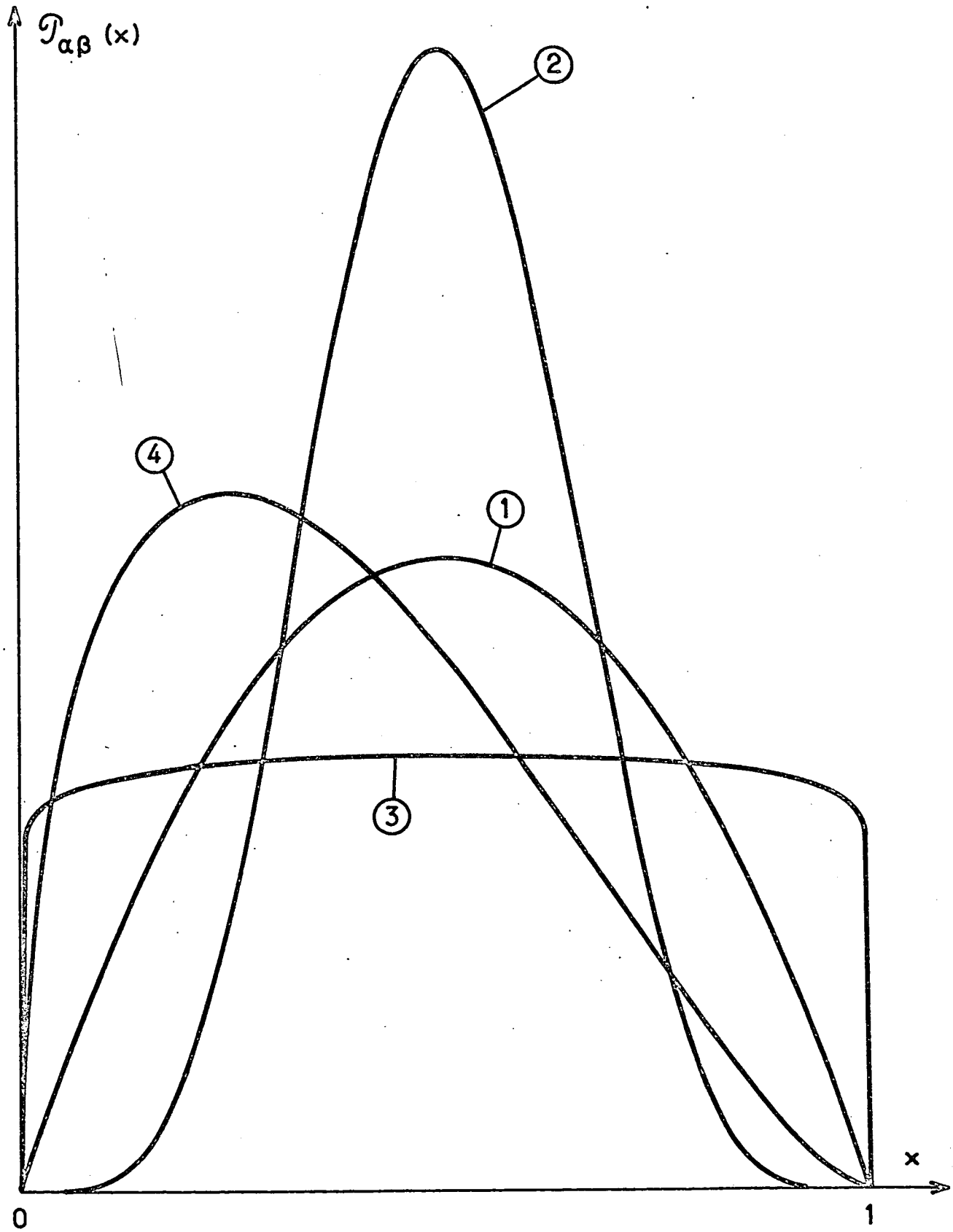


Fig_45

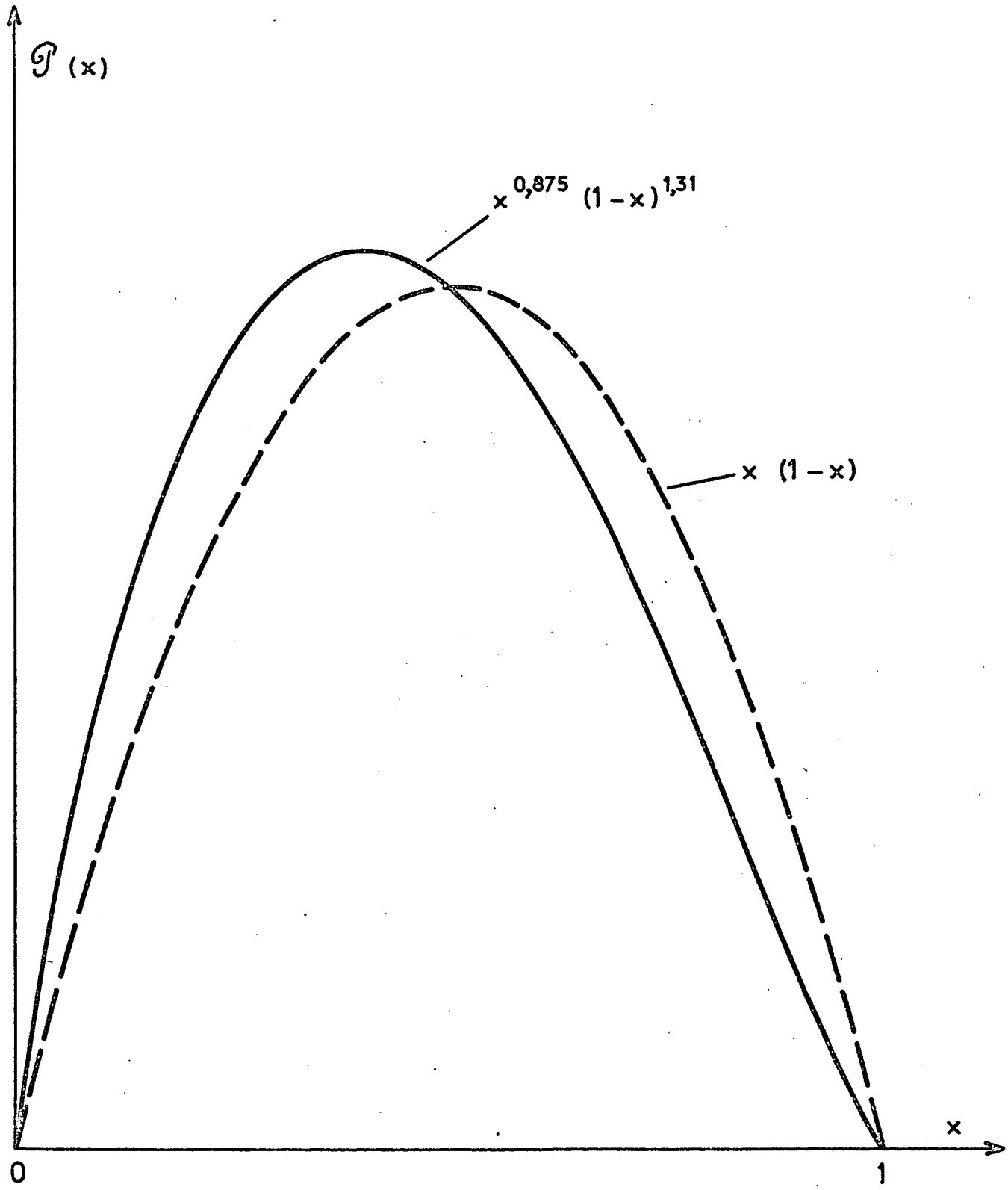


Fig. 46

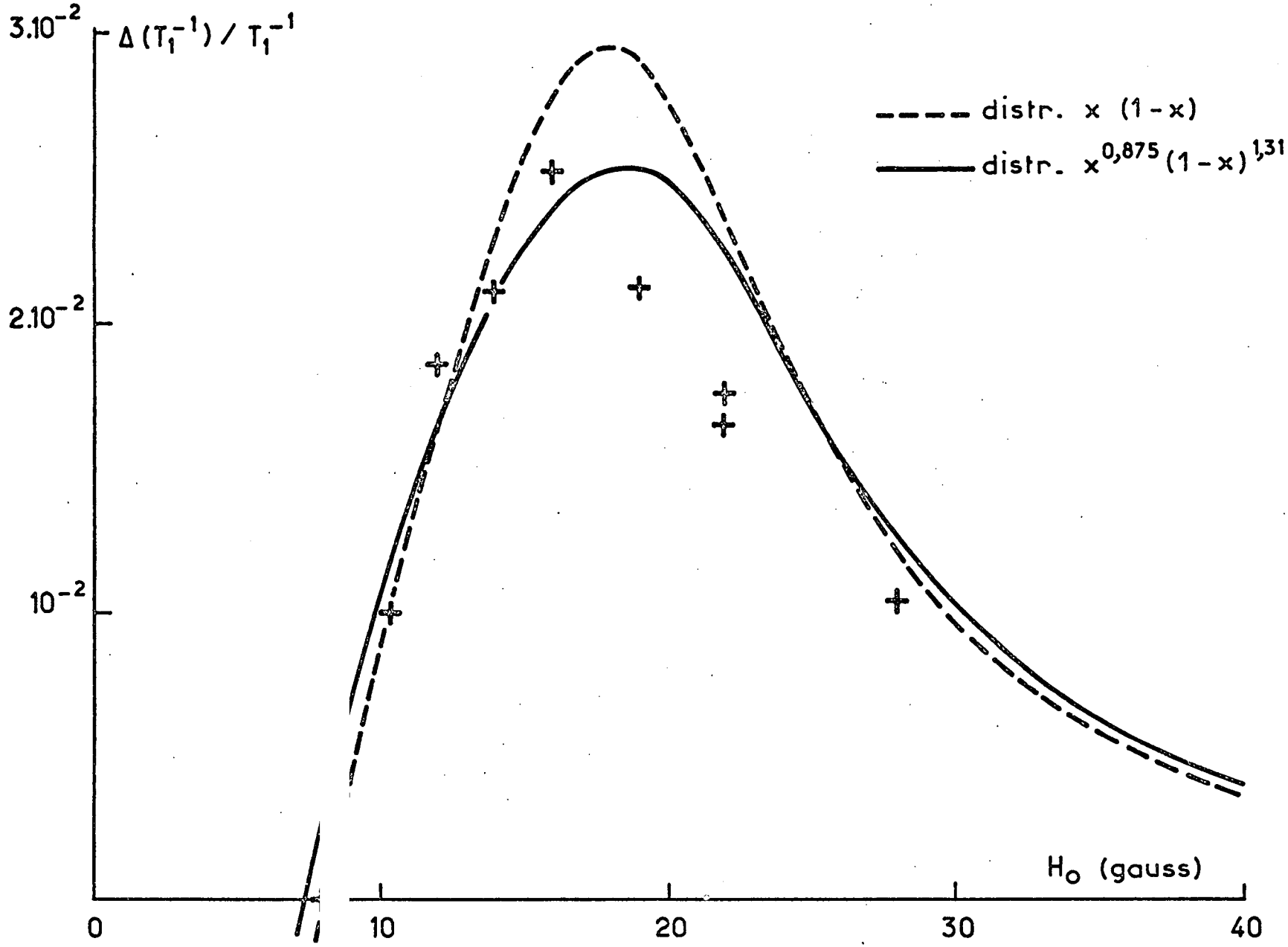

3.10⁻²
Δ (T₁⁻¹) / T₁⁻¹
2.10⁻²
10⁻²
distr. x (1 - x)
distr. x^0,875 (1 - x)^1,31
H₀ (gauss)
0
10
20
30
40

Fig. 47

On voit finalement que les mesures à "basse fréquence" rapportées ici conduisent elles aussi à la conclusion que la distribution parabolique de champ moléculaire s'avère fort raisonnable. Ici encore la comptabilité entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques relatifs à la distribution parabolique est en accord excellent avec l'ensemble des deux hypothèses suivantes :

- le champ moléculaire est d'origine spin-orbite;
- le coefficient de couplage spin-orbite varie peu d'un état de vibration-rotation à l'autre.

VII - *CONCLUSION* :

A partir des résultats expérimentaux rapportés dans ce chapitre, on peut conclure que l'application d'un champ oscillant permet effectivement, par les modifications que celui-ci apporte à la relaxation, d'explorer la structure fine moléculaire.

Nous avons rencontré deux cas extrêmes nettement distincts :

- le cas résonnant $\omega' \approx \omega_1^{\star}$
- et le cas quasi-statique $\omega' \ll 1/\tau$,

qui sont tous deux capables de donner des informations sur la distribution du champ moléculaire, à condition toutefois que les collisions liantes soient fortes ($P \ll P^{\star}$).

Puisqu'il est prouvé que ces méthodes sont assez fines pour apporter des résultats nouveaux, elles méritent d'être dans l'avenir exploitées systématiquement en opérant à d'autres fréquences, à d'autres pressions et sur d'autres gaz.

∘ *C O N C L U S I O N* ∘

Nous avons décrit dans ce travail la relaxation d'atomes de rubidium en présence d'un gaz rare. Le résultat essentiel obtenu est la mise en évidence de molécules de Van der Waals Rb-gaz-rare : RbAr, RbKr et RbXe.

Nous avons montré que le couplage spin-orbite qui s'exerce sur le spin électronique de l'atome alcalin dans la molécule constitue une cause importante, et souvent même prédominante, de relaxation. Le champ magnétique et la pression du gaz rare affectent cette relaxation de façon tout à fait inhabituelle; nous avons montré que la cause de cette situation est double : d'une part, la nécessité d'une interaction à trois corps lors de la formation et lors de la destruction de la molécule implique des effets non-linéaires de la pression; d'autre part, la durée de l'interaction désorientatrice peut être assez longue pour qu'une seule interaction suffise à désorienter l'atome.

Cette dernière constatation entraîne que la théorie traditionnelle de la relaxation, essentiellement basée sur un calcul de perturbation, n'est en général pas applicable à ce problème. Aussi avons-nous construit un modèle théorique simple permettant de calculer la relaxation quelle que soit la "force" de l'interaction. Les prévisions théoriques correspondantes sont en bon accord avec les résultats des mesures et permettent de déduire de ceux-ci les valeurs des principaux paramètres moléculaires : durée de vie, vitesse de formation, constante d'action de masse, constante de couplage spin-orbite, etc... La constante d'action de masse mesurée est en excellent accord avec la valeur obtenue à partir du potentiel interatomique par un raisonnement simple de mécanique statistique; la durée de vie moyenne est en bon accord avec une évaluation théorique d'ordre de grandeur. La faiblesse de la constante de couplage spin-orbite ($\gamma/h \simeq 0{,}65$ MHz pour RbKr) distingue ces molécules alcalin-gaz-rare d'autres types de molécules $^2\Sigma$.

Nous avons ensuite expliqué l'intérêt que présente l'étude des modifications apportées à la relaxation longitudinale par l'application d'un champ oscillant.

Le rôle de ce champ oscillant est d'altérer le processus de désorientation qui se déroule pendant la durée de vie moléculaire. Nous avons montré que le fait que l'interaction puisse être tantôt faible, tantôt forte, donne lieu à une très grande variété d'effets possibles. Les plus intéressants et les plus originaux sont ceux qui ont lieu à basse pression, lorsque les collisions sont fortes, car ils sont capables de révéler la distribution du champ moléculaire. Nous en avons distingué deux types extrêmes : nous avons vu que si le champ rf a le temps d'osciller plusieurs fois pendant la durée de vie moléculaire, il a pour effet d'induire des transitions résonnantes entre les niveaux moléculaires de structure fine, permettant ainsi une étude sélective de la distribution du champ spin-orbite moléculaire; dans le cas opposé il intervient comme un "champ statique modulé" mais permet encore, par un processus très différent et assez indirect, l'étude de la distribution du champ moléculaire.

Nous avons étendu le modèle théorique au cas de la relaxation en présence d'un champ oscillant. Ceci nous a en pratique amené à imaginer une méthode numérique "physiquement" bien adaptée au calcul de l'évolution d'un spin sous l'effet simultané d'un champ statique et d'un champ de radiofréquence (méthode qu'on pourrait généraliser au cas d'un nombre quelconque de champs rf simultanés, de polarisations et de fréquences également quelconques).

Du point de vue expérimental nous avons mis au point une méthode très sensible de mesure de la variation du temps de relaxation produite par le champ oscillant. Nous avons montré que grâce à cette technique il est effectivement possible d'explorer la structure fine moléculaire.

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions théoriques. On peut considérer que ceci apporte une confirmation de la nature spin-orbite de l'interaction qui désoriente l'atome alcalin dans la molécule. Dans l'état actuel des recherches, ces résultats semblent de plus indiquer que la constante de couplage spin-orbite γ varie peu d'un état de vibration-rotation à l'autre.

Le travail que nous venons de présenter peut être prolongé dans plusieurs directions :

- en premier lieu, l'étude de la relaxation en présence d'un champ oscillant, dont la technique paraît maintenant au point, demande à être poursuivie, notamment en vue d'accumuler davantage de résultats expérimentaux.
- il est clair, d'autre part, que la méthode (avec ou sans champ oscillant) présentée ici peut être appliquée à l'étude de toutes les molécules alcalin-gaz-rare, ou du moins de celles constituées de deux atomes assez lourds pour que le champ moléculaire spin-orbite ne soit pas trop faible. L'étude de la paire Cs-Kr, entreprise récemment par d'autres auteurs [31][32], a d'ores et déjà permis l'observation des molécules CsKr.
- nous avons étudié l'effet des collisions liantes sur la relaxation longitudinale de l'alcalin. On peut évidemment s'intéresser aux autres effets qu'elles engendrent. Nous avons déjà mentionné leur récente observation dans l'élargissement "anormal" de la transition hyperfine 0 - 0 du rubidium en présence de krypton [33]. Indiquons également qu'une expérience de relaxation transversale de Rb en présence de gaz rare est actuellement en préparation dans notre laboratoire.
- enfin la relaxation d'un alcalin en présence simultanée d'un gaz rare lourd et d'hélium (cf. l'expérience rapportée au ch. IV, § V dans le cas Rb-Kr-He) offre une situation nouvelle dans laquelle la molécule subit, avant d'être détruite, de nombreuses collisions qui modifient appréciablement son état interne; ce cas paraît pouvoir faire l'objet d'une étude intéressante.

En conclusion, nous disposons d'un procédé original permettant l'étude de molécules dont l'énergie de liaison peut être inférieure à kT. Ce procédé permet d'étudier la structure fine moléculaire dans des cas où son énergie caractéristique est extrêmement faible ($\lesssim 10^{-7}$ eV). Il n'est pas limité aux seules molécules alcalin-gaz-rare mais peut être étendu à des espèces moléculaires variées. Il serait intéressant d'envisager le cas où un gaz moléculaire remplace le gaz rare. Par ailleurs, de nombreux éléments autres que les alcalins peuvent être orientés par pompage optique; l'étude de leur relaxation en présence d'un gaz

mériterait dans bien des cas d'être reprise en détail. En orientant des électrons libres par pompage optique on pourrait peut-être étudier la formation de certains ions négatifs. Enfin, en faisant jouer aux méthodes de résonance magnétique nucléaire le rôle tenu ici par celles du pompage optique, on peut envisager que l'étude de la relaxation nucléaire de certains gaz (H_2, gaz rares, etc...) se révèle sensible à la formation de molécules de Van der Waals fort diverses.

• *APPENDICE A* •

NATURE DE L'INTERACTION RELAXANTE

Nous avons indiqué dans l'introduction du présent exposé que l'on peut raisonnablement s'attendre a priori à ce que l'interaction responsable de la relaxation par collisions avec le gaz soit l'une des trois interactions suivantes :

- interaction spin-orbite
- interaction nucléaire quadrupolaire
- interaction hyperfine anisotrope.

L'objet de cet appendice est de calculer, pour chacune de ces interactions, les vitesses de relaxation des observables $< \vec{S}.\vec{I} >$ et $< S_z >$ afin de les comparer aux valeurs expérimentales. Nous nous limiterons ici au cas où le champ statique est suffisamment faible pour ne pas découpler $\vec{S}$ et $\vec{I}$ ($\omega_0 << \omega_H$) puisque c'est dans ce cas que toutes nos mesures ont été faites. Nous supposerons de plus que les interactions sont faibles : les résultats du calcul pourront donc être appliqués d'une part aux collisions soudaines, d'autre part aux collisions liantes lorsque la pression est suffisamment élevée pour que celles-ci soient faibles.

Nous verrons que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats théoriques relatifs à l'interaction spin-orbite et qu'ils sont, par contre, incompatibles avec ceux relatifs aux deux autres interactions.

I - *CAS DE L'INTERACTION SPIN-ORBITE* :

Le hamiltonien d'interaction spin-orbite est

$$\mathcal{H} = \gamma \vec{S}.\vec{K} .$$

Désignant par θ, ϕ les angles polaires du moment cinétique $\vec{K}$, on peut mettre ce hamiltonien sous la forme

$$\mathcal{H} = \gamma K \sum_{r=-1}^{+1} (-)^r S_r Y_{-r}^{(1)} (\theta,\phi) .$$

Le calcul de la relaxation d'atomes alcalins sous l'effet d'une telle interaction a été effectué par M.A.BOUCHIAT [8]. Nous nous bornerons à en rappeler ici les résultats relatifs à la relaxation de $< S_z >$ et $< \vec{S}.\vec{I} >$ (résultats que nous avons déjà donnés dans le ch. III, § I). On pose

$$j(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_c^{\,2}} \quad ,$$

(τ_c = temps de corrélation; $1/\tau_v$ = fréquence moyenne des interactions).

On trouve que $< \vec{S}.\vec{I} >$ est observable propre et que $< S_z >$ est combinaison de deux observables propres, $< I_z >$ et

$$< Q_e > = < S_z > - \frac{2}{(2I+1)^2 - 2} < I_z > .$$

Les vitesses de relaxation de $< \vec{S}.\vec{I} >$, $< I_z >$ et $< Q_e >$ sont données respectivement par

$$\frac{1}{T_H} = C.\ j(\omega_H) \ , \qquad \text{(A.1-a)}$$

$$\frac{1}{T_n} = \frac{C}{(2I+1)^2} \cdot \left[j(\omega_0) + j(\omega_H) \right] \ , \qquad \text{(A.1-b)}$$

$$\frac{1}{T_e} = C \left[\frac{j(\omega_0) - j(\omega_H)}{(2I+1)^2} + j(\omega_H) \right] \ . \qquad \text{(A.1-c)}$$

II - *CAS DE L'INTERACTION QUADRUPOLAIRE NUCLEAIRE* :

Considérons maintenant l'interaction entre le moment électrique quadrupolaire nucléaire $\mathcal{Q}$ et le gradient de champ électrique $\mathcal{G}$ créé au niveau du noyau de rubidium par l'atome de gaz rare voisin. Le hamiltonien d'interaction s'écrit ☆) :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{6}\ \mathcal{Q} \cdot \mathcal{G} \ , \qquad \text{(A.2)}$$

☆) *$\mathcal{Q}$ et $\mathcal{G}$ sont des opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre 2. Le gradient de champ électrique $\mathcal{G}$ est défini en coordonnées cartésiennes par*

$$\mathcal{G}_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \ ,$$

où V est le potentiel électrostatique créé par l'atome de gaz rare.

c'est-à-dire encore, sous forme explicite en coordonnées sphériques standard :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{6} \sum_{r=-2}^{+2} (-)^r \mathcal{Q}_r \mathcal{G}_{-r} \quad . \tag{A.3}$$

D'après le théorème de Wigner-Eckart, à l'intérieur de l'état nucléaire fondamental (multiplicité de spin I) les éléments de matrice de $\mathcal{Q}$ sont proportionnels à ceux de l'opérateur tensoriel irréductible A défini par

$$A_0 = 3\, I_z^{\,2} - \vec{I}^2 \quad ,$$

$$A_{\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{6}}{2} (I_z\, I_\pm + I_\pm\, I_z) \ ,$$

$$A_{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{2}\, I_\pm^{\,2} \ .$$

Pour définir la constante de proportionnalité on pose habituellement

$$< I,\, m_I = I \mid \mathcal{Q}_{zz} \mid I,\, m_I = I > = eQ \ ,$$

où e est la charge de l'électron. La quantité Q, qui a donc les dimensions d'une surface, est appelée simplement "moment quadrupolaire nucléaire". Il résulte de cette définition que

$$\mathcal{Q} = \frac{3eQ}{\sqrt{6}\, I(2I-1)}\, A \ . \tag{A.4}$$

D'autre part, à cause de la symétrie de révolution du champ électrostatique autour de l'axe internucléaire Oz', les composantes standard du gradient de champ $\mathcal{G}$ sont égales à

$$\mathcal{G}_r = w \sqrt{\frac{6\pi}{5}}\; Y_r^{(2)}(\theta,\phi) \ , \tag{A.5}$$

où θ et ϕ sont les angles polaires de l'axe internucléaire Oz' et où l'on a posé

$$w = \mathcal{G}_{z'z'} = \frac{\partial^2 V}{\partial z'^2} \quad .$$

Compte tenu de (A.4) et (A.5), on peut récrire le hamiltonien (A.3) sous la forme plus commode

$$\mathcal{H} = \frac{e\,w\,Q}{2I(2I-1)} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{r=-2}^{+2} (-)^r A_r Y_{-r}^{(2)} (\theta,\phi) \ . \qquad (A.6)$$

Le calcul se déroule selon un schéma analogue à celui de la référence [8]. On trouve que $< \vec{S}.\vec{I} >$ relaxe avec une constante de temps unique T_H, donnée par

$$\frac{1}{T_H} = C. \frac{3(2I+3)}{I^2(2I-1)} \ . \ j(\omega_H) \ , \qquad (A.7)$$

où l'on a posé

$$C = \frac{\pi}{10} \ . \ \frac{\tau_c^{\,2}}{\tau_c + \tau_v} \ . \ e^2 \ Q^2 \ \ w^2 . \qquad (A.8)$$

On trouve aussi que dans le cas général l'évolution de $< S_z >$ est couplée à celle de $< S_z^{\,3} >$ et fait intervenir non seulement la quantité $j(\omega_0)$ mais également $j(2\omega_0)$. Ce dernier point n'est pas surprenant : en effet le hamiltonien (A.6) est capable d'induire des transitions $\Delta m_F = 0, \pm 1, \pm 2$.

On constate que le couplage entre $< S_z >$ et $< S_z^{\,3} >$ disparaît lorsqu'est satisfaite la condition

$$j(\omega_0) \ \# \ j(2\omega_0) \ , \qquad (A.9)$$

c'est-à-dire dans le cas où

$$\omega_0 \ \tau_c << 1 \qquad (A.10)$$

(on a alors

$$j(\omega_0) \ \# \ j(2\omega_0) \ \# \ 1 \ . \ )$$

Ceci non plus n'est pas surprenant : la condition (A.10) signifie en effet que le champ statique n'a pas le temps d'agir pendant la durée de l'interaction relaxante; en ce qui concerne la relaxation il apparaît donc comme nul. Le système possède alors la symétrie sphérique et, par suite, les observables d'ordre tensoriel différent évoluent de façon indépendante.

Dans ce cas on obtient pour l'évolution de $< S_z >$ les équations suivantes :

$$\frac{d < S_z >_+}{dt} = -12C . \frac{I+2}{I(2I+1)^2} \left[1 - j(\omega_H) \right] < S_z >_+$$

$$-3C \frac{j(\omega_H)}{I(2I-1)(2I+1)^2} \left[(12I^2 + 20I - 5) < S_z >_+ + \right.$$

$$\left. + \frac{(I+1)(2I+3)(4I^2+4I-11)}{I(2I-1)} < S_z >_- \right] , \qquad (A.11)$$

$$\frac{d < S_z >_-}{dt} = -12C \frac{(I-1)(I+1)(2I+3)^2}{I^2(2I-1)^2(2I+1)^2} \left[1 - j(\omega_H) \right] < S_z >_-$$

$$-3C . \frac{j(\omega_H)}{I(2I-1)(2I+1)^2} \left[(4I^2 + 4I - 11) < S_z >_+ + \right.$$

$$\left. + \frac{(I+1)(2I+3)(12I^2 + 4I - 13)}{I(2I-1)} < S_z >_- \right] , \qquad (A.12)$$

où $< S_{z+} >$ et $< S_{z-} >$ désignent les projections de $< S_z >$ sur les sous-espaces hyperfins $F_+ = I + 1/2$ et $F_- = I - 1/2$ ☆). Remarquons que, d'après (A.8), la constante C qui figure dans les relations (A.7), (A.11) et (A.12) dépend de l'isotope par l'intermédiaire du moment quadrupolaire Q. Celui-ci est égal à ☆☆)

$$^{85}Q = 0,25.10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ pour } ^{85}Rb ,$$
$$^{87}Q = 0,12.10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ pour } ^{87}Rb ,$$

d'où il résulte que

$$^{87}C / {}^{85}C \# 0,23 . \qquad (A.13)$$

III - *CAS DE L'INTERACTION HYPERFINE ANISOTROPE* :

A cause de la proximité de l'atome de gaz rare, pendant la collision la symétrie sphérique de l'atome de rubidium est détruite; il reste seulement la

---

☆) *Rappelons que $< S_z > = < S_z >_+ + < S_z >_-$ puisqu'on suppose dans ce calcul qu'il n'y a pas de cohérences hyperfines (cf. [8]).*

☆☆) *C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERLMAN : "Table of Isotopes", 6e édition, Wiley (1968).*

symétrie de révolution autour de la direction internucléaire Oz'. Ceci se traduit sur le couplage hyperfin par un hamiltonien d'interaction de la forme

$$\mathcal{H} = b(t) \left[3(\vec{S}.\vec{u})(\vec{I}.\vec{u}) - \vec{S}.\vec{I} \right] , \qquad (A.14)$$

où $\vec{u}$ désigne le vecteur unitaire de Oz'.

Posant

$$\begin{cases} A_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} (S_1 I_{-1} + 2S_0 I_0 + S_{-1} I_1) , \\ A_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_0 I_{\pm 1} + S_{\pm 1} I_0) , \\ A_{\pm 2} = S_{\pm 1} I_{\pm 1} , \end{cases}$$

on récrit ce hamiltonien sous la forme

$$\mathcal{H} = 2 \sqrt{\frac{6\pi}{5}} b(t) \sum_{r=-2}^{+2} (-)^r A_r Y_{-r}^{(2)}(\theta,\phi) , \qquad (A.15)$$

où θ et ϕ sont les angles polaires de la direction internucléaire Oz'.

Ici encore le calcul se déroule selon un schéma analogue à celui de la réf. [[8]].

On trouve que $< \vec{S}.\vec{I} >$ relaxe avec une constante de temps unique T_H donnée par

$$\frac{1}{T_H} = C. \frac{(2I-1)(2I+3)}{4} j(\omega_H) , \qquad (A.16)$$

où l'on a posé

$$C = \frac{6}{5} . \frac{\tau_c^2}{\tau_c + \tau_v} . < b^2(t) > \qquad (A.17)$$

Cette fois encore on trouve que dans le cas général l'évolution de $< S_z >$ est couplée à celle de $< S_z^3 >$ mais que ce couplage disparaît lorsque la relation (A.10) est vérifiée. Dans ce dernier cas, on obtient pour l'évolution de

$< S_z >$ les équations suivantes :

$$\frac{d < S_z >_+}{dt} = -C. \frac{4I(I+2)}{(2I+1)} \left[1 - j(\omega_H) \right] < S_z >_+$$

$$- \frac{C}{4(2I+1)^2} j(\omega_H) \left[I(8I^3 + 12I^2 + 14I + 29) < S_z >_+ \right.$$

$$\left. + (I+1)(8I^3 + 20I^2 - 10I - 33) < S_z >_- \right] , \qquad (A.18)$$

$$\frac{d < S_z >_-}{dt} = -C. \frac{4(I-1)(I+1)}{(2I+1)^2} \left[1 - j(\omega_H) \right] < S_z >_-$$

$$-C. \frac{j(\omega_H)}{4(2I+1)^2} \left[I (8I^3 + 4I^2 - 26I + 11) < S_z >_+ \right.$$

$$\left. + (I+1)(8I^3 + 12I^2 + 14I - 19) < S_z >_- \right] . \qquad (A.19)$$

IV - *DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS* :

Nous allons maintenant appliquer les résultats précédents au cas particulier des collisions soudaines, de durée très courte, puis à celui des collisions liantes, de durée très longue —lorsque cependant cette durée est suffisamment courte pour que les collisions liantes soient faibles. Nous verrons que dans le cas des collisions soudaines les résultats expérimentaux sont compatibles avec les prévisions théoriques relatives à l'interaction spin-orbite et excluent au contraire la possibilité d'une relaxation par interaction nucléaire quadrupolaire ou par anisotropie de la structure hyperfine. Dans le cas des collisions liantes, la comparaison avec l'expérience n'est simple que dans le seul cas de l'interaction spin-orbite : dans les autres cas, en effet, la relaxation par collisions soudaines et celle par collisions liantes ne possèdent pas de base d'observables propres commune ; il faudrait alors reprendre l'ensemble du problème en diagonalisant d'emblée la relaxation sous l'effet simultané de tous les processus. Nous ne le ferons pas ici.

1) Cas des collisions soudaines :

A cause de la durée extrêmement courte des collisions soudaines ($\tau_c \approx 10^{-12}$ s) il faut faire $j(\omega_0) = j(\omega_H) = 1$ dans les relations obtenues. Nous avons rassemblé dans la table A.I les valeurs théoriques des rapports des diverses constantes de temps calculées pour chacune des trois interactions considérées, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes. Dans tous les cas, nous avons désigné par T_n et T_e ($T_n > T_e$) les deux constantes de temps de $< S_z >$; rappelons que ce n'est que dans le cas de l'interaction spin-orbite que ces deux constantes de temps s'interprètent comme étant les temps de relaxation respectifs de $< I_z >$ et $< Q_e >$.

		val. exp.	Valeurs théoriques		
			S.O.	Quad.	Hyp. anis.
^{85}Rb	T_e/T_H	0,96 ± 0,27	1	0,5283	1,0355
	T_n/T_H	18,2 ± 1,5	18	1,1125	3,7951
^{87}Rb	T_e/T_H	1,01 ± 0,15	1	0,6298	1,0909
	T_n/T_H	8,93 ± 1,59	8	1,2702	1,6000
$^{85}T_n / {}^{87}T_n$		2,24 ± 0,18	2,25	# 0,84	0,8895

TABLE A.I

Il est clair que les valeurs expérimentales sont compatibles avec les valeurs théoriques calculées pour l'interaction spin-orbite et incompatibles avec les valeurs théoriques calculées pour l'interaction nucléaire quadrupolaire et l'interaction hyperfine anisotrope.

2) Cas des collisions liantes :

Dans le cas des collisions liantes, on a $\tau_c = \tau$ (durée de vie moléculaire) $\approx 10^{-8}$ s, d'où $j(\omega_H) = 0$. Nous nous limiterons au cas du champ statique nul, afin que la condition (A.10) soit satisfaite.

Les résultats obtenus montrent que pour les trois interactions, la relaxation possède les deux propriétés suivantes :

- $< \vec{S}.\vec{I} >$ ne relaxe pas.
- en champ nul $< S_z >_+$ et $< S_z >_-$ sont observables propres.

Ces deux propriétés s'expliquent aisément : le fait que $< \vec{S}.\vec{I} >$ ne relaxe pas est dû à la longue durée de l'interaction, qui est suffisante pour que $\vec{S}$ et $\vec{I}$ se couplent (en d'autres termes, on a $\omega_H \tau_c >> 1$, c'est-à-dire $j(\omega_H) = 0$). La relaxation se fait donc séparément dans chacun des deux états hyperfins. De plus, la relaxation en champ nul ne peut coupler entre elles des observables d'ordre tensoriel différent : par suite $< F_z >_+$ et $< F_{z-} >$ sont observables propres, c'est-à-dire encore $< S_z >_+$ et $< S_z >_-$ (théorème de Wigner-Eckart); la deuxième propriété est ainsi établie.

Remarquons que les observables propres ne sont donc en général pas les mêmes que pour la relaxation par collisions soudaines : on ne peut donc pas traiter la relaxation sous l'effet simultané de tous les processus en ajoutant simplement les vitesses de relaxation relatives à chaque processus supposé seul, excepté dans le cas de l'interaction spin-orbite : dans ce cas, en effet, par suite de l'égalité des modules des deux facteurs de Landé, les vitesses de relaxation de $< S_z >_+$ et $< S_z >_-$ sont égales : à cause de cette dégénérescence, on peut alors diagonaliser simultanément la relaxation par les collisions soudaines et les collisions liantes.

• *APPENDICE B* •

RELAXATION PAR COLLISIONS SOUDAINES CORRELEES

Dans l'introduction de cet exposé nous avons déclaré que l'hypothèse (fort peu vraisemblable) d'une corrélation entre les moments cinétiques $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$ relatifs à deux collisions soudaines successives ne permet pas d'expliquer quantitativement la variation des vitesses de relaxation en fonction du champ magnétique. Le but du présent appendice est de justifier cette assertion.

I - *DEFINITION DU MODELE* :

Nous supposons donc ici que l'atome de Rb n'effectue avec les atomes de gaz rare que des collisions soudaines (collisions binaires), de durée moyenne τ_c et de fréquence moyenne $1/\tau_v$. Pendant chacune d'elles, il est soumis au couplage spin-orbite $\vec{S}.\vec{K}$. Le moment cinétique $\vec{K}$ est une variable aléatoire, de moyenne quadratique k définie par

$$< \vec{K}^2 > = k^2 \quad ; \qquad (B.1)$$

mais bien entendu durant chaque collision $\vec{K}$ est une constante du mouvement.

Nous faisons de plus l'hypothèse que les moments cinétiques $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$ relatifs à deux collisions successives effectuées par un même atome de rubidium sont corrélés, c'est-à-dire que

$$< \vec{K}_1 . \vec{K}_2 > = \varepsilon k^2 \ . \qquad (B.2)$$

On a évidemment

$$0 < < (\vec{K}_1 - \vec{K}_2)^2 > = < \vec{K}_1{}^2 > - 2 < \vec{K}_1 . \vec{K}_2 > + < \vec{K}_2{}^2 > ,$$

c'est-à-dire, d'après (B.1) et (B.2),

$$0 < 2k^2 - 2k^2\varepsilon \quad ,$$

donc

$$\varepsilon < 1.$$

De même, l'inégalité

$$0 < \langle (\vec{K}_1 + \vec{K}_2)^2 \rangle$$

entraîne

$$\varepsilon > -1.$$

Donc finalement

$$-1 < \varepsilon < 1. \qquad (B.3)$$

Enfin, nous admettons que les corrélations avec les collisions ultérieures sont négligeables, c'est-à-dire que

$$\langle \vec{K}_1 . \vec{K}_i \rangle = 0 \quad \text{pour } i > 2 .$$

II - *CALCUL DES VITESSES DE RELAXATION* :

Les collisions soudaines étant des collisions faibles, les résultats du chapitre III, § I sont applicables, les vitesses de relaxation sont donc données par les relations (90). Rappelons que dans ces relations la fonction $j(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $g(t)$ définie par

$$\langle \vec{K}(0) \vec{K}(t) \rangle = g(t) .$$

Tout se ramène donc au calcul de cette fonction, que nous allons maintenant effectuer.

La probabilité pour que $\vec{K}(0)$ soit non nul, c'est-à-dire pour que l'atome considéré soit en collision à l'instant 0, est égale à

$$\frac{\tau_c}{\tau_v + \tau_c} .$$

Sachant qu'à l'instant $t = 0$ une collision est en cours, la probabilité pour qu'à l'instant $t > 0$ elle dure encore est égale à

$$P_1 (t) = e^{-t/\tau_c} .$$

Supposant qu'à un certain instant θ_1 l'atome n'est pas en collision, la probabilité pour qu'il ne subisse aucune collision entre θ_1 et θ_2 est

$$\overline{P}(\theta_1,\theta_2) = e^{-\frac{\theta_2-\theta_1}{\tau_V}} .$$

Quelle est la probabilité $P_2(t)$ pour qu'à l'instant t la collision n° 2 soit en cours, sachant qu'à l'instant t = 0 la collision n° 1 était en cours ? Pour qu'il en soit ainsi il faut que se réalise la succession d'évènements suivante :

- ★ la collision n° 1 dure de t = 0 jusqu'à un certain instant θ_1;
- ★ à l'instant θ_1 elle cesse ;
- ★ entre θ_1 et un certain instant ultérieur θ_2 aucune collision ne survient;
- ★ à θ_2 la collision n° 2 commence;
- ★ et elle dure encore à l'instant t.

La probabilité $P_2(t)$ est donc égale à

$$P_2(t) = \int_{\theta_1=0}^{t} \int_{\theta_2=\theta_1}^{t} P_1(\theta_1) \frac{d\theta_1}{\tau_c} \overline{P}(\theta_1,\theta_2) \frac{d\theta_2}{\tau_V} P_1(t-\theta_2).$$

Les intégrales se calculent sans difficulté. On trouve :

$$P_2(t) = \frac{\tau_c\tau_V}{(\tau_V-\tau_c)^2} \left(e^{-t/\tau_V} - e^{-t/\tau_c} \right) - \frac{t\, e^{-t/\tau_c}}{\tau_V - \tau_c} .$$

La fonction de corrélation est donc finalement égale à

$$g(t) = <\vec{K}(0)\, \vec{K}(t)> = \frac{\tau_c}{\tau_V+\tau_c} \left\{ <\vec{K}_1{}^2> P_1(t) + <\vec{K}_1.\vec{K}_2> P_2(t) \right\}$$

$$= k^2 . \frac{\tau_c}{\tau_V+\tau_c} \left\{ e^{-\frac{|t|}{\tau_c}} + \varepsilon \left[\frac{\tau_c\tau_V}{(\tau_V-\tau_c)^2} \left(e^{-\frac{|t|}{\tau_V}} - e^{-\frac{|t|}{\tau_c}} \right) - \frac{|t|\, e^{-\frac{|t|}{\tau_c}}}{\tau_V-\tau_c} \right] \right\} .$$

(Nous avons écrit $|t|$ au lieu de t afin de rendre l'expression valable également pour $t < 0$). La transformée de Fourier $J(\omega)$ de $g(t)$, définie par

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)\, e^{i\omega t}\, dt ,$$

est égale, à un coefficient de proportionnalité près, à

$$J(\omega) \propto \frac{1}{1+\omega^2\tau_c^{\,2}} + \varepsilon \left[\frac{\tau_v}{(\tau_v-\tau_c)^2} \left(\frac{\tau_v}{1+\omega^2\tau_v^{\,2}} - \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^{\,2}} \right) - \frac{\tau_c}{\tau_v - \tau_c} \cdot \frac{1 - \omega^2\tau_c^{\,2}}{(1+\omega^2\tau_c^{\,2})^2} \right] . \qquad (B.6)$$

Avant de porter (B.6) dans les relations (90), remarquons que τ_c (durée d'une collision) est de l'ordre de 10^{-12} seconde; τ_v (temps de vol entre deux collisions) est de l'ordre de 10^{-8} à 5.10^{-7} seconde aux pressions où nous opérons; ω_H (fréquence circulaire hyperfine) est de l'ordre de 3.10^{10} rd/s ; ω_0 (fréquence circulaire Zeeman) est de l'ordre de 0 à $1,2.10^{9}$ rd/s. On a donc les relations

$$\frac{\tau_c}{\tau_v} \ll 1 ,$$

$$\omega_H\, \tau_c \ll 1 ,$$

$$\omega_0\, \tau_c \ll 1 ,$$

$$\omega_H\, \tau_v \gg 1 .$$

Compte tenu de ces relations, on obtient

$$J(\omega_H) \propto 1,$$

$$J(\omega_0) \propto 1 + \frac{\varepsilon}{1+\omega_0^{\,2}\tau_v^{\,2}} .$$

Portant ces valeurs dans (90) on obtient finalement ☆) :

☆) *Rappelons que les vitesses de relaxation calculées ici tiennent compte seulement des collisions avec le gaz mais non avec la paroi.*

$$\frac{1}{\tau_H} = C \quad , \tag{B.7}$$

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{C}{(2I+1)^2} \cdot \left(2 + \frac{\varepsilon}{1+\omega_0{}^2\tau_v{}^2}\right) \quad , \tag{B.8}$$

$$\frac{1}{\tau_e} = C \cdot \left[\frac{1}{(2I+1)^2} \cdot \frac{\varepsilon}{1+\omega_0{}^2\tau_v{}^2} + 1\right] . \tag{B.9}$$

Ces résultats présentent plusieurs caractères corrects, en particulier les suivants :

- $\frac{1}{\tau_n}$ et $\frac{1}{\tau_e}$ ont même variation en fonction du champ statique ω_0 (Cette variation est lorentzienne à toute pression : ceci ne serait pas en bon accord avec les résultats obtenus en présence de champ oscillant, mais le désaccord resterait tolérable).
- $\frac{1}{\tau_H}$ ne dépend pas de ω_0 dans la gamme considérée.
- les vitesses de relaxation en "champ fort" ($\omega_0\ \tau_v >> 1$) sont dans les rapports corrects

$$\frac{1}{\tau_H} = \frac{1}{\tau_e^{\star}} = \frac{(2I+1)^2}{2} \cdot \frac{1}{\tau_n^{\star}} \quad .$$

Par contre les relations (B.8) et (B.9) contredisent l'expérience de façon flagrante sur les deux points suivants :

♦ D'une part la largeur $\Delta\omega_0$ de la variation de $1/\tau_n$ et $1/\tau_e$ en fonction de ω_0 est, d'après (B.8) et (B.9) :

$$\Delta\omega_0 = 1/\tau_v \quad .$$

Elle devrait donc <u>à toute pression</u> être proportionnelle à la pression, ce qui est contredit par l'expérience (cf. fig. 15 et 18).

♦ D'autre part, d'après (B.8) l'amplitude $\mathcal{A}$ de la variation de $1/\tau_n$ en fonction de ω_0 est liée à la valeur en champ fort $1/\tau_n^{\star}$ par la relation

$$\frac{\mathcal{A}}{(1/\tau_n^{\star})} = \varepsilon/2 \quad .$$

Il en résulte, compte tenu de (B.3), que

$$\frac{\mathcal{A}}{(1/\tau_n^{\star})} < \frac{1}{2} .$$

Ceci est contredit par l'expérience, puisque nous avons observé des valeurs de $\mathcal{A}/(1/\tau_n^{\star})$ pouvant atteindre 32 ☆).

Il est donc clair que l'hypothèse d'une corrélation entre les moments cinétiques $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$ relatifs à deux collisions successives ne permet absolument pas d'expliquer quantitativement nos résultats expérimentaux.

☆) *Cette valeur a été obtenue dans une cellule enduite contenant* ^{85}Rb *et 1,5 torr de Kr.*

• A P P E N D I C E C •

EXPRESSIONS EXPLICITES DE QUELQUES RESULTATS

I - *EXPRESSION GENERALE DE LA VITESSE DE RELAXATION LONGITUDINALE PAR COLLISIONS LIANTES EN L'ABSENCE DE CHAMP OSCILLANT* :

Dans le chapitre II la vitesse de relaxation longitudinale par collisions liantes en l'absence de champ oscillant a été obtenue sous la forme

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \cdot \left\langle \frac{\omega_1{}^2\tau^2 \sin^2\theta}{1 + (\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0\omega_1 \cos\theta)\,\tau^2} \right\rangle_{\omega_1,\,\theta} . \qquad (67)$$

La moyenne sur θ avec la distribution

$$\rho(\theta) = \frac{1}{2} \sin\theta$$

conduit à calculer l'intégrale

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T_f} \left\langle \omega_1{}^2\tau^2 \int_0^{\pi} \frac{\sin^3\theta \, d\theta}{1 + (\omega_0{}^2+\omega_1{}^2+2\omega_0\omega_1 \cos\theta)\,\tau^2} \right\rangle_{\omega_1} .$$

A cause du terme $2\omega_0\omega_1 \cos\theta$ deux cas sont à distinguer selon que ω_0 est nul ou non :

★ si $\omega_0 = 0$, on a simplement

$$\frac{1}{T_S}(\omega_0=0) = \mathcal{A} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{T_f} \left\langle \frac{\omega_1{}^2\tau^2}{1 + \omega_1{}^2\tau^2} \right\rangle_{\omega_1} . \qquad (C.1)$$

★ si $\omega_0 \neq 0$ on prend pour variable $\cos\theta$ et on est ramené à intégrer une fraction rationnelle. On trouve :

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f} \left\langle \frac{1+(\omega_0{}^2+\omega_1{}^2)\tau^2}{4\omega_0{}^2\tau^2} - \frac{\left[1+(\omega_0+\omega_1)^2\tau^2\right]\left[1+(\omega_0-\omega_1)^2\tau^2\right]}{16\omega_0{}^3\omega_1\tau^4} \right.$$

$$\left. \mathrm{Log}\, \frac{1+(\omega_0+\omega_1)^2\tau^2}{1+(\omega_0-\omega_1)^2\tau^2} \right\rangle_{\omega_1} . \qquad (C.2)$$

Il faut maintenant moyenner sur ω_1, avec la distribution (50), c'est-à-dire

$$\mathcal{P}(\omega_1) = \frac{6}{\omega_m^3}\ \omega_1(\omega_m - \omega_1)\ . \qquad (C.3)$$

(Dans ce calcul il est plus commode de prendre pour unité de champ moléculaire la valeur maximum ω_m plutôt que la valeur quadratique moyenne $\omega_1^\star$. Rappelons que

$$\omega_m = \sqrt{\frac{10}{3}}\ \omega_1^\star\ .\ )\ .$$

- dans le cas $\omega_0 = 0$, l'expression (C.1) s'écrit explicitement

$$\mathcal{A} = \frac{4}{\omega_m^3}\cdot\frac{1}{T_f}\int_0^{\omega_m}\frac{\omega_1^2\tau^2}{1+\omega_1^2\tau^2}\ \omega_1(\omega_m - \omega_1)\ d\omega_1\ .$$

On trouve

$$\mathcal{A} = \frac{4}{T_f}\left[\frac{1}{6} + \frac{1}{\omega_m^2\tau^2} - \frac{1}{2\omega_m^2\tau^2}\ \mathrm{Log}\ (1+\omega_m^2\tau^2) - \frac{1}{\omega_m^3\tau^3}\ \mathrm{Arc\ tg}\ \omega_m\ \tau\right]\ .$$

Pour expliciter la dépendance en pression, posons

$$\omega_m\tau = P_0/P\ , \qquad (C.4)$$

c'est-à-dire

$$P_0 = \sqrt{10/3}\ P^\star\ , \qquad (C.5)$$

et, d'après (72),

$$\frac{1}{T_f} = 5\,\mathcal{A}^\star.(P/P_0)^2.$$

On obtient finalement

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\star.\left\{\frac{10}{3}\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + 20\left(\frac{P}{P_0}\right)^4 - 10\left(\frac{P}{P_0}\right)^4\ \mathrm{Log}\left[1+\left(\frac{P_0}{P}\right)^2\right]\right.$$
$$\left. -20\left(\frac{P}{P_0}\right)^5\ \mathrm{Arc\ tg}\ \frac{P_0}{P}\right\}\ . \qquad (C.6)$$

La courbe correspondante est représentée sur la figure 9.

• dans le cas $\omega_0 \neq 0$, l'expression (C.2) s'écrit explicitement, compte tenu de (C.3) :

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T_f}\cdot\frac{6}{\omega_m^{\,3}} \int_0^{\omega_m} \left\{ \frac{1+(\omega_0^{\,2}+\omega_1^{\,2})\tau^2}{4\omega_1^{\,2}\tau^2} - \frac{\left[1+(\omega_0+\omega_1)^2\tau^2\right]\left[1+(\omega_0-\omega_1)^2\tau^2\right]}{16\omega_0^{\,3}\omega_1\tau^4} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \operatorname{Log} \frac{1+(\omega_0+\omega_1)^2\tau^2}{1+(\omega_0-\omega_1)^2\tau^2} \right\} \omega_1(\omega_m - \omega_1)\, d\omega_1 \quad . \qquad (C.7)$$

Cette intégrale n'est calculable que numériquement.

II - *CAS LIMITES : PRESSION TRES FORTE OU TRES FAIBLE* :

1) Pression très forte : $\omega_1^{\star}\tau \ll 1$:

Lorsque la pression est très forte ($P \gg P^{\star}$, $\omega_1^{\star}\tau \ll 1$), on peut négliger devant 1 les termes en $\omega_1\tau$ et $\omega_1^{\,2}\tau^2$ dans le dénominateur de (67). On obtient alors :

$$\frac{1}{T_S}(P \gg P^{\star}) = \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{T_f}\cdot\frac{\omega_1^{\star 2}\tau^2}{1+\omega_0^{\,2}\tau^2} \quad , \qquad (70)$$

résultat déjà obtenu au chapitre II. La variation de $1/T_S$ en fonction de ω_0 est alors lorentzienne.

2) Pression très faible : $\omega_1^{\star}\tau \gg 1$:

Lorsque la pression est très faible ($P \ll P^{\star}$, $\omega_1^{\star}\tau \gg 1$) on peut au contraire négliger 1 devant les termes en $\omega_1\tau$ et $\omega_1^{\,2}\tau^2$ dans le dénominateur de (67). L'intégration sur θ conduit alors à l'expression

$$\frac{1}{T_S}(P \ll P^{\star}) = \frac{1}{T_f} < \frac{1}{4} + \frac{\omega_1^{\,2}}{\omega_0^{\,2}} - \frac{(\omega_0^{\,2}-\omega_1^{\,2})^2}{8\omega_0^{\,3}\omega_1} \operatorname{Log}\left|\frac{\omega_0+\omega_1}{\omega_0-\omega_1}\right| >_{\omega_1} \quad . \qquad (C.8)$$

La moyenne sur ω_1 est à prendre numériquement.

La forme de la variation de $1/T_S$ en fonction de ω_0 est représentée en unités réduites ($\Delta\omega_0$, $\mathcal{A}$) sur la figure 48 dans les deux cas limites considérés.

III - *VARIATION DE LA LARGEUR $\Delta\omega_0$ EN FONCTION DE LA PRESSION* :

Pour calculer à une pression P donnée la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_0$ de la variation de $1/T_S$ avec ω_0 il faut résoudre par rapport à l'inconnue ω_0 l'équation

$$\frac{1}{T_S}(\omega_0, P) = \frac{1}{2}\mathcal{A}(P) , \qquad (C.9)$$

où $1/T_S$ (ω_0, P) est donné par (C.7) et $\mathcal{A}$ (P) par (C.6). Cette résolution ne peut être faite que numériquement. Elle conduit à la courbe de la figure 10.

La fonction $\Delta\omega_0(P)$ est définie par (C.9) de façon malcommode parce qu'implicite et nécessitant un temps de calcul non négligeable. Aussi avons-nous cherché à l'approximer par une expression analytique simple. Celle-ci doit en particulier donner correctement :

* la valeur limite pour $P \to 0$:

$$\Delta\omega_0(P = 0) = 0{,}644\ \omega_m .$$

* la forme asymptotique pour $P \to \infty$:

$$\Delta\omega_0 = \frac{1}{\tau} = \omega_m \frac{P}{P_0} .$$

On se convaincra sans peine que la représentation empirique définie par

$$\begin{cases} \Delta\omega_0 \ \# \ \omega_m \left[0{,}644^{n(x)} + x^{n(x)} \right]^{\frac{1}{n(x)}} , \\ n(x) = 1{,}42 + 0{,}20\ x , \\ x = P/P_0 , \end{cases}$$

satisfait aux deux critères précédents. Nous avons de plus vérifié que l'écart relatif entre la valeur approchée ainsi définie et la valeur exacte solution de (C.9) n'excède jamais 1,6 %.

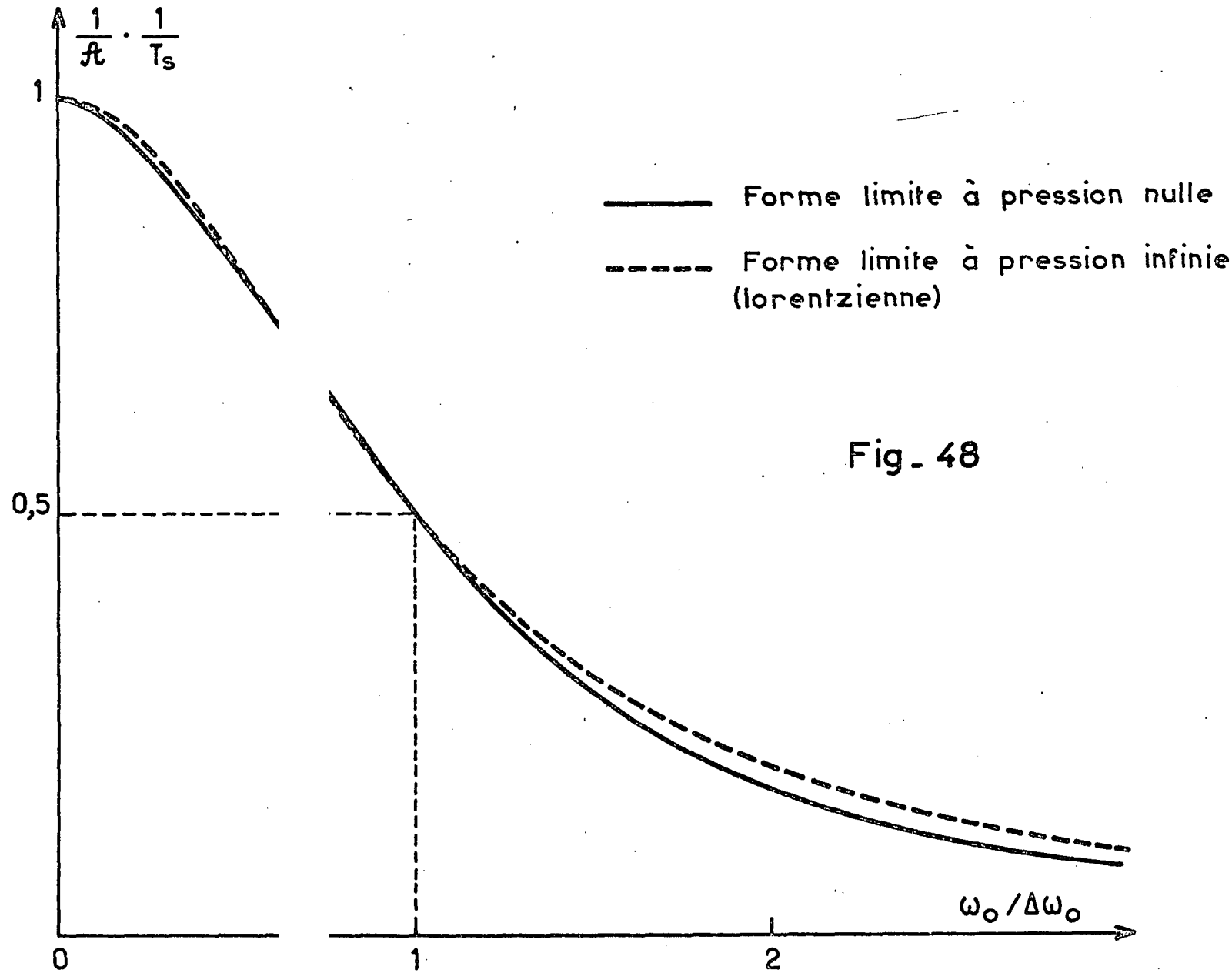

$\frac{1}{\mathcal{A}} \cdot \frac{1}{T_s}$
1
0,5
0
1
2
$\omega_o / \Delta\omega_o$
Forme limite à pression nulle
Forme limite à pression infinie (lorentzienne)

Fig. 48

∘ *A P P E N D I C E D* ∘

CALCUL NUMERIQUE DE L'EVOLUTION D'UN SPIN EN PRESENCE SIMULTANEE D' UN CHAMP STATIQUE ET D'UN CHAMP OSCILLANT

I - *POSITION DU PROBLEME* :

Il a été établi (ch. V, § IV) que le calcul du temps de relaxation T'_S par collisions liantes en présence d'un champ oscillant se ramène à l'intégration de l'équation différentielle

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}'_1 \cos\omega' t) \times \vec{F} \,. \qquad (D.1)$$

Dans cette équation, $\vec{\omega}'_1$ est constant, ainsi que $\vec{\omega}_1$ (qui représente physiquement le champ moléculaire, que nous avons supposé constant pendant la durée de vie de la molécule).

L'équation vectorielle (D.1) équivaut à un système de 3 équations différentielles du premier ordre, que l'on pourrait intégrer numériquement par des méthodes classiques (méthodes de Runge-Kutta, méthodes de prédiction-correction, etc...). Il faut cependant rappeler que lors de l'intégration numérique d'un système différentiel il se pose deux problème :

1) le problème de la <u>précision des calculs</u>, lié au fait qu'on travaille avec un nombre fini de chiffres significatifs, ce qui entraîne des erreurs d'arrondi qui, accumulées, peuvent devenir prépondérantes. On peut toujours réduire celles-ci autant qu'on veut en travaillant avec un nombre de chiffres suffisant.
2) un problème beaucoup plus délicat est celui de la <u>stabilité de la solution</u>, qui peut être formulé comme suit : l'intégration numérique consiste à remplacer l'algorithme initial $\mathcal{A}$ (défini par le système à intégrer) par un algorithme approché $\mathcal{A}'$, que l'on sait résoudre de façon en principe exacte (en travaillant avec un nombre infini de chiffres significatifs). On détermine donc exactement la solution $\mathcal{S}'$ de l'algorithme $\mathcal{A}'$. On dit que la solution $\mathcal{S}'$ est <u>stable</u> si elle reste en tout point "voisine" de la solution $\mathcal{S}$ de l'algorithme $\mathcal{A}$. En d'autres termes, on rencontre fréquemment des cas (dits <u>instables</u>) où

les petits écarts qui apparaissent nécessairement entre $\mathcal{S}$ et $\mathcal{S}'$ "font boule de neige", de sorte que la solution numérique $\mathcal{S}'$ n'a rapidement plus rien à voir avec la vraie solution $\mathcal{S}$.

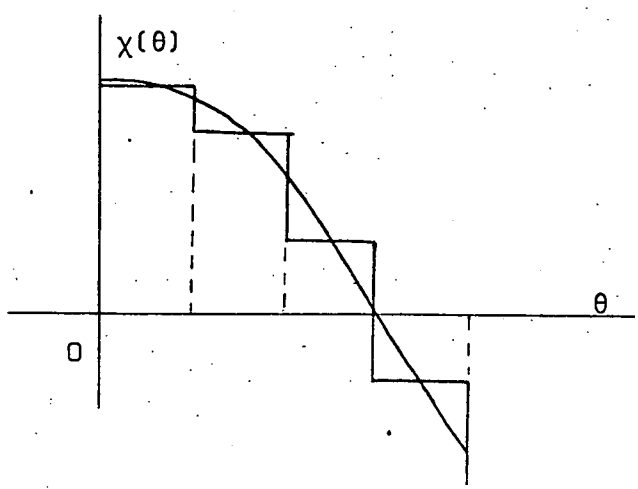
Nous proposons ci-dessous une méthode d'intégration numérique adaptée à la forme particulière de l'équation (D.1). Son avantage réside en ce qu'on voit de façon très claire et très "physique" quelle approximation on fait en la mettant en oeuvre. On peut ainsi être sûr que la solution obtenue est physiquement acceptable. De plus, le choix du pas d'intégration est rendu très aisé.

II - *LA METHODE DE LA "SINUSOÏDE EN ESCALIER"* :

Lorsque le champ $\vec{\omega}$ est constant, la solution de l'équation différentielle

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{F}$$

est connue exactement : l'extrémité du spin $\vec{F}$ est animée d'un mouvement circulaire uniforme d'axe $\vec{\omega}$ et de vitesse angulaire ω (précession de Larmor). Par suite, si dans l'équation (D.1) on substitue à la fonction cos θ une fonction en escalier $\chi(\theta)$ telle que celle du schéma ci-desous,



on obtient l'équation "approchée"

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \left[\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_1' \, \chi\,(\omega' t) \right] \times \vec{F} \qquad (D.2)$$

que l'on sait résoudre exactement : le mouvement de $\vec{F}$ se compose d'une succession de rotations finies aisément calculables (sur ordinateur).

La question est maintenant : le mouvement ainsi obtenu est-il "voisin" de la solution de (D.1) ? Il est clair que la "sinusoïde en escalier" $\chi(\theta)$ possède en général des composantes de Fourier à des fréquences autres que la fréquence fondamentale. Celles-ci peuvent engendrer des effets spurieux (résonances parasites, etc...). Aussi convient-il de choisir la fonction $\chi(\theta)$ (c'est-à-dire les hauteurs des diverses marches, ainsi que leur longueur $\delta\theta$) de façon à rendre négligeables toutes les composantes de Fourier autres que la composante fondamentale.

III - *CONSTRUCTION D'UNE FONCTION "COSINUS EN ESCALIER" $\chi(\theta)$* :

Nous allons maintenant, par une démarche intuitive simple, construire une fonction "cosinus en escalier" $\chi(\theta)$; nous vérifierons a posteriori qu'elle est effectivement acceptable.

Il est clair qu'on a intérêt à respecter la périodicité et les symétries de la fonction cosinus; il faut donc que, pour tout θ,

$$\chi(\theta+2\pi) = \chi(\theta) , \qquad (D.3)$$

$$\chi(-\theta) = \chi(\theta) , \qquad (D.4)$$

$$\chi(\pi-\theta) = -\chi(\theta) . \qquad (D.5)$$

Le spectre de Fourier de $\chi(\theta)$ est alors discret (série de Fourier) et ne contient plus que des cosinus d'ordre impair. Il suffit donc maintenant de diviser l'intervalle $[0, \pi/2]$ en N intervalles Δ_k ($k = 1, 2, \ldots, N$) de même longueur $\pi/2N$ et de choisir la valeur χ_k de la fonction sur chaque intervalle Δ_k. Les conditions (D.3), (D.4) et (D.5) définissent alors la fonction pour toute autre valeur de θ.

Le choix des χ_k est rendu très simple grâce à l'artifice suivant :

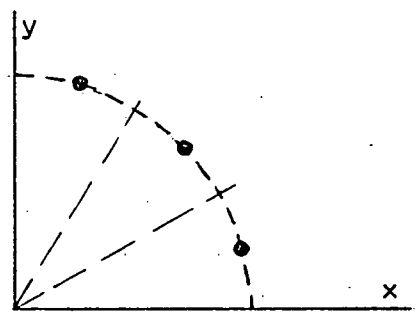
On remarque que, si $\chi(\theta)$ est une approximation en escalier de $\cos\theta$, alors la fonction

$$\sigma(\theta) = \chi(\theta - \pi/2)$$

est une approximation en escalier de sin θ, et par suite la fonction complexe

$$E(\theta) = \chi(\theta) + i\sigma(\theta)$$

est une approximation en escalier de $e^{i\theta}$. Si $E(\theta)$ est connue, alors $\chi(\theta)$ et $\sigma(\theta)$ s'en déduisent immédiatement en prenant la partie réelle et la partie imaginaire. Le problème est donc maintenant ramené à la construction d'une approximation en escalier de $e^{i\theta}$ sur l'intervalle $[\,0,\ \pi/2\,]$ divisé en N intervalles Δ_k égaux. L'idée la plus naturelle est d'approximer la fonction sur chaque intervalle Δ_k par sa valeur au milieu de l'intervalle, conformément au schéma ci-dessous



$$z = x+iy = \rho e^{i\theta}$$

On obtient ainsi une fonction

$$\mathcal{E}_N(\theta) = e^{i(k-\frac{1}{2})\frac{\pi}{2N}} \quad \text{pour} \quad (k-1)\frac{\pi}{2N} \leq \theta < k\frac{\pi}{2N}$$

$$(k = 1,\ 2,\ \ldots,\ N)\ . \qquad (D.6)$$

Développant $\mathcal{E}_N$ en série de Fourier on obtient :

$$\mathcal{E}_N(\theta) = \frac{4N}{\pi}\sin\frac{\pi}{4N}\sum_{p=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{4pN+1}\,e^{i(4pN+1)\theta}\ . \qquad (D.7)$$

On voit que tous les harmoniques sont nuls à l'exception du fondamental et des harmoniques d'ordre $4pN+1$ ($p = \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$). Par ailleurs, le rapport de l'intensité de l'ensemble des harmoniques à l'intensité du fondamental est égal à

$$\frac{I_h}{I_f} = \sum_{\substack{p=-\infty \\ p\neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{(4pN+1)^2} \approx \sum_{\substack{p=-\infty \\ p\neq 0}}^{+\infty} \frac{1}{(4pN)^2} = \frac{\pi^2}{48N^2} \approx \frac{1}{5N^2} \quad .$$

Par exemple, pour N = 50 (valeur que nous avons adoptée dans les calculs numériques), les premiers harmoniques non nuls sont ceux d'ordre -199 et +201, et l'intensité relative de l'ensemble des harmoniques est de l'ordre de $0{,}8.10^{-5}$. Ce spectre est à coup sûr beaucoup plus propre que celui de l'appareillage utilisé pour les mesures ! (A une fréquence de quelques mégahertz et une puissance de quelques watts, le taux de distorsion d'un amplificateur est typiquement de quelques pour cent.).

Afin de rendre égal à 1 le poids du fondamental, nous renormalisons les relations (D.6) et (D.7), ce qui donne finalement :

$$E_N(\theta) = \frac{\pi/4N}{\sin \pi/4N} \; e^{i(k-\frac{1}{2})\frac{\pi}{2N}}$$

$$\text{pour } (k-1)\frac{\pi}{2N} \leqslant \theta < k\frac{\pi}{2N} \; (k = 1, 2, \ldots, N) \; , \qquad (D.8)$$

d'où

$$\chi_N(\theta) = \frac{\pi/4N}{\sin \pi/4N} \cos (k-\frac{1}{2})\frac{\pi}{2N}$$

$$\text{pour } (k-1)\frac{\pi}{2N} \leqslant \theta < k\frac{\pi}{2N} \; , \qquad (D.9)$$

dont le développement de Fourier est

$$\chi_N(\theta) = \cos\theta + \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\frac{1}{4pN+1} \cos (4pN+1)\,\theta - \frac{1}{4pN-1} \cos (4pN-1)\,\theta \right] . \qquad (D.10)$$

Remarque :

Nous avons normalisé la fonction $\chi(\theta)$ de façon à ce que le terme fondamental soit exactement $\cos\theta$. On peut se demander s'il ne serait pas préférable de choisir la normalisation de façon à rendre minimum l'intégrale

$$\oint \left[\chi(\theta) - \cos\theta\right]^2 \, d\theta$$

(moindres carrés). Avec ce critère, on est alors conduit à remplacer dans (D.8) et (D.9) le facteur $(\pi/4N) / \sin(\pi/4N)$ par son inverse. Pour $N \to \infty$ les deux résultats sont donc confondus, ce à quoi on pouvait s'attendre. Pour $N = 50$ (valeur choisie dans nos calculs) ces deux quantités valent respectivement 1 ± 4.10^{-5}, elles sont donc déjà pratiquement confondues.

∘ *A P P E N D I C E E* ∘

TEST STATISTIQUE DE L'EGALITE DES MOYENNES DE DEUX POPULATIONS GAUSSIENNES D' ECARTS QUADRATIQUES MOYENS CONNUS

I - *ENONCE DU PROBLEME* :

Considérons une grandeur physique $\mathcal{G}$ dont on essaie de mesurer expérimentalement la "vraie valeur" μ. Si l'on mesure n fois cette grandeur, à cause des incertitudes expérimentales on trouve généralement n valeurs distinctes g_1, g_2, ..., g_n. Si l'on fait tendre vers l'infini le nombre n de mesures, la distribution des valeurs obtenues tend vers une distribution $\mathcal{P}$ (g) dont la valeur moyenne est μ (s'il n'y a pas d'erreurs systématiques) et dont l'éqm ☆) σ caractérise l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales. On voit donc qu'effectuer une mesure de $\mathcal{G}$ équivaut à échantillonner une valeur g d'une variable aléatoire G distribuée selon la loi $\mathcal{P}$.

Dans le chapitre VII, § V.2 il en est de même pour la valeur théorique correspondante : en effet cette valeur théorique est calculée à partir d'une donnée expérimentale (l'amplitude ω_1' du champ oscillant) qui n'est connue qu'avec une certaine incertitude.

Le problème de la comparaison de la valeur expérimentale à la valeur théorique peut donc finalement être formulé de la manière suivante. Soient deux variables aléatoires X_1 et X_2 qu'on sait être distribuées selon deux lois gaussiennes de moyennes respectives μ_1 et μ_2 inconnues (mais cependant définies) et d'éqm respectifs σ_1 et σ_2 supposés connus. Echantillonnnant une valeur de X_1 et une valeur de X_2 on a obtenu respectivement x_1 et x_2. Au vu de ces valeurs, peut-on dire que μ_1 et μ_2 sont égales ?

☆) *Pour abréger nous écrivons "éqm" pour "écart quadratique moyen".*

Il est clair qu'à cette question on ne peut répondre par oui ou par non de façon catégorique, mais seulement avec un certain "degré de confiance" : si x_1 et x_2 sont "très voisines" il paraît sensé d'admettre que $\mu_1 = \mu_2$; si au contraire x_1 et x_2 sont "très différentes" on peut penser raisonnablement que $\mu_1 \neq \mu_2$. C'est ce genre de considérations qu'il s'agit de préciser quantitativement.

II - *SOLUTION* :

On est ici en présence de ce que les statisticiens appellent un problème de "test statistique d'hypothèse" : il s'agit, à partir de l'examen d'un échantillon, de tester une hypothèse concernant la population-mère (Dans notre cas la population-mère est l'ensemble des valeurs que peut prendre la variable aléatoire à deux dimensions (X_1, X_2); l'échantillon est le couple (x_1, x_2) de valeurs obtenues; l'hypothèse à tester est "X_1 et X_2 ont même valeur moyenne".). Nous nous bornerons à donner la solution de ce problème dans le cas particulier considéré ici; pour une discussion plus générale, cf. par exemple [[79]].

La démarche suivie ressemble à une sorte de raisonnement par l'absurde, mais de caractère probabiliste.

L'hypothèse à tester est

$$\mathcal{H} \quad : \quad \mu_1 = \mu_2 \ .$$

Admettons provisoirement qu'elle est vraie. La variable aléatoire

$$\Xi = \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} = \frac{X_2 - X_1}{\sigma} \qquad (E.1)$$

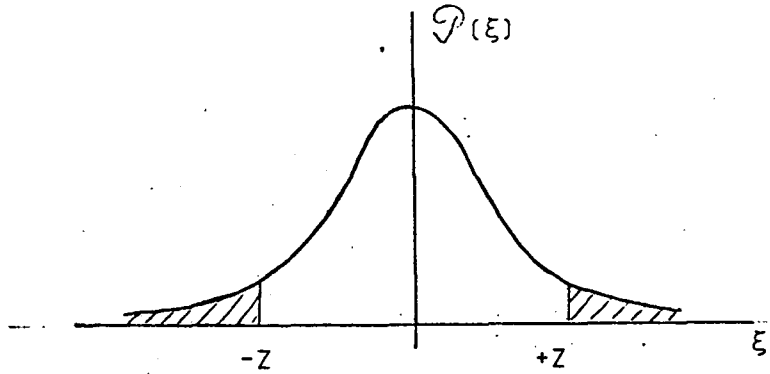
est alors une variable normale standard, c'est-à-dire une variable gaussienne de moyenne 0 et d'éqm 1; sa densité de probabilité est donc :

$$\mathcal{P}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \, e^{-\frac{\xi^2}{2}} \ . \qquad (E.2)$$

Si l'on échantillonne une valeur de Ξ , la probabilité pour que la valeur ξ obtenue soit extérieure à l'intervalle $[-Z, +Z]$ (où Z est un nombre choisi d'avance) est

égale à la valeur α de l'aire hachurée sur le schéma ci-dessous, c'est-à-dire à

$$\alpha = 2 \int_{Z}^{+\infty} \mathcal{P}(\xi)\, d\xi \,. \qquad \text{(E.3)}$$



Si α est choisi suffisamment petit, c'est-à-dire Z suffisamment grand, il est "presque impossible" —c'est-à-dire très peu probable— qu'en échantillonnant une valeur de Ξ on obtienne une valeur ξ appartenant à la région hachurée du schéma. Par suite, si c'est effectivement cette éventualité qui se réalise, on considérera que l'hypothèse de départ $\mathcal{H}$ est vraisemblablement fausse et <u>on la rejettera</u>; dans le cas contraire, on ne la rejettera pas. La zone hachurée du schéma est appelée <u>domaine de rejet</u>.

Il est clair qu'en procédant ainsi on risque de commettre deux types d'erreurs :

* d'une part, on risque de rejeter l'hypothèse $\mathcal{H}$ alors qu'en fait elle est vraie (<u>erreur de type I</u>). La probabilité d'une telle erreur est égale à l'aire α du domaine de rejet; α est appelé <u>niveau de signification</u> du test.
* d'autre part, on risque de ne pas rejeter l'hypothèse $\mathcal{H}$ alors qu'en fait elle est fausse (<u>erreur de type II</u>). La probabilité β d'une telle erreur dépend de la valeur réelle de la quantité $\mu_2 - \mu_1$. Nous ne chercherons pas à la calculer.

Remarquons cependant que plus on choisit le degré de signification α petit afin de diminuer le risque d'erreur de type I, plus on augmente le risque β d'erreur de type II.

Le choix de la valeur de α (c'est-à-dire encore de Z) est question d'appréciation. On choisit le plus souvent

$\alpha = 0{,}05$ (c'est-à-dire $Z = 1{,}960$)
ou $\alpha = 0{,}01$ (" $Z = 2{,}576$).

Personnellement nous avons décidé, dans le chapitre VII, de considérer comme "douteux" les cas dans lesquels l'hypothèse $\mu_1 = \mu_2$ est rejetée à un niveau de signification 0,05 mais non à un niveau de signification 0,01. En résumé, posant

$$\xi = \frac{x_2 - x_1}{\sigma} ,$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} ,$$

nous avons choisi de considérer qu'il y a entre la valeur expérimentale x_1 et la valeur théorique x_2

accord si $|\xi| < 1{,}960$,
désaccord si $|\xi| > 2{,}576$,
cas douteux si $1{,}960 < |\xi| < 2{,}576$.

• *REFERENCES* •

[1] J. BROSSEL, A. KASTLER, J.M. WINTER - J. Phys. Rad., 13, 668 (1952).

[2] J. BROSSEL, J.L. MOSSER, J.M. WINTER - J. Phys. Rad., 16, 814 (1955).

[3] J. BROSSEL, J. MARGERIE, A. KASTLER - C.R. Acad. Sc., 241, 865 (1955).

[4] H.G. DEHMELT - Phys. Rev., 105, 1487 (1957).

[5] M.A. BOUCHIAT, J. BROSSEL - C.R. Acad. Sc., 254, 3828 (1962).

[6] M.A. BOUCHIAT, J. BROSSEL - Phys. Rev., 147, 41 (1966).

[7] M.A. BOUCHIAT - Thèse, Paris (1965); publiée dans les Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, sous le titre "Etude par pompage optique de la relaxation d'atomes de Rb" (1965).

[8] M.A. BOUCHIAT - J. Phys. Rad., 24, 379 et 653 (1963).

[9] M.A. BOUCHIAT - J. Phys. Rad., 26, 415 (1965).

[10] M.A. BOUCHIAT, F. GROSSETÊTE - J. Phys. Rad., 27, 353 (1966).

[11] W. FRANZEN - Phys. Rev., 115, 850 (1959).

[12] cf. p. ex. A. ABRAGAM - "Les Principes du Magnétisme Nucléaire", PUF (1961), pp. 273 et suivantes, en particulier éq. (24') et (42) —Le calcul explicite dans le cas d'atomes alcalins soumis à une interaction aléatoire magnétique faible fait l'objet de la réf. [8].

[13] F. SEEUWS - Thèse de 3e cycle, Paris (1966); non publiée.

[14] F. MASNOU-SEEUWS, M.A. BOUCHIAT - J. Phys., 28, 406 (1967).

[15] M. AYMAR-FEHRENBACH - Thèse de 3e cycle, Paris (1967); non publiée.

[16] M. AYMAR, M.A. BOUCHIAT, J. BROSSEL - J. Phys., 30, 619 (1969).

[17] M. AYMAR, M.A. BOUCHIAT, J. BROSSEL - Phys. Rev. Lett., 24A, 753 (1967).

[18] A. DALGARNO, T.N.L. PATTERSON, W.B. SOMMERVILLE - Proc. Roy. Soc. (London), 259A, 100 (1960). Dans le cas considéré ici, à cause du spin $I > 1/2$ de l'alcalin, il faut tenir compte du terme en $\vec{A}^2$ de leur éq. (2).

[19] L. POTTIER - Thèse de 3e cycle, Paris (1968); non publiée.

[20] M.A. BOUCHIAT, J. BROSSEL, L.C. POTTIER - Phys. Rev. Lett., 19, 817 (1967).

[21] C.C. BOUCHIAT, M.A. BOUCHIAT, L.C. POTTIER - Phys. Rev., 181, 144 (1969).

[22] M.A. BOUCHIAT, J. BROSSEL, L.C. POTTIER - J. Chem. Phys., 56, 3703 (1972).

[23] M.A. BOUCHIAT, L.C. POTTIER - J. Phys., 33, 213 (1972).

[24] L.C. POTTIER - J. Phys., (1972), à paraître.

[25] A. KRATZER - Ann. Physik, 71, 72 (1923).

[26] F. HUND - Z. Physik, 42, 93 (1927).

[27] J.H. VAN VLECK - Phys. Rev., 33, 467 (1929).

[28] Nombreuses références dans L. VESETH - Mol. Phys., 20, 1057 (1971).

[29] S.K. LUKE - Astroph. J., 156, 761 (1969).

[30] K.B. JEFFERTS - Phys. Rev. Lett., 20, 39 (1968).

[31] N. BEVERINI, F. STRUMIA - Boll. Soc. Ital. Fis., 79, 124 (1970).

[32] N. BEVERINI, F. STRUMIA - Opt. Comm., 4, 56 (1971).

[33] F. HARTMANN, F. HARTMANN-BOUTRON - Phys. Rev. A, 2, 1885 (1970).

[34] F.Y. CHU, D. KLEPPNER, D.E. PRITCHARD - M.I.T. Quart. Prog. Rep., 100, 20 (1971).

[35] A. WATANABE, H.L. WELSH - Phys. Rev. Lett., 13, 810 (1964).

[36] R.G. GORDON, J.K. CASHION - J. Chem. Phys., 44, 1190 (1966).

[37] A. KUDIAN, H.L. WELSH, A. WATANABE - J. Chem. Phys., 43, 3397 (1965).

[38] J.K. CASHION - J. Chem. Phys., 45, 1656 (1966).

[39] S. BRATOŽ, M.L. MARTIN - J. Chem. Phys., 42, 1051 (1965), et les nombreuses références données dans cet article.

[40] Y. TANAKA, K. YOSHINO - J. Chem. Phys., 53, 2012 (1970).

[41] T. KANDA, T. MINEMOTO - J. Phys. Soc. Japan, 21, 1990 (1966).

[42] R.E. LECKENBY, E.J. ROBBINS - Proc. Roy. Soc. (London), 291A, 389 (1966).

[43] P. AUDIT - J. Phys., 30, 192 (1969).

[44] S. HAROCHE - Thèse, Paris (1971); publiée dans Ann. Physique, 6, 189 à 387 (1971).

[45] L. LANDAU, E. LIFCHITZ - "Mécanique Quantique", éd. Mir, Moscou (1966), § 89.

[46] R.B. BERNSTEIN, J.T. MUCKERMAN - dans "Advances in Chemical Physics", vol. 12 (Intermolecular Forces), p. 389; édité par J.O. HIRSCHFELDER, Interscience Publishers.

[47] F. VON BUSCH, H.J. STRUNCK, C. SCHLIER - Z. Physik, 199, 518 (1967).

[48] J.H. VAN VLECK - Rev. Mod. Phys., 23, 213 (1951), éq. (37).

[49] H.A. BETHE, E.E. SALPETER - in "Encyclopedia of Physics", vol. XXXV, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1957); p. 267 éq. (39.14).

[50] L. LANDAU, E. LIFCHITZ - "Théorie des champs", éd. Mir, Moscou (1970), p. 225, éq. (65-8).

[51] A. MESSIAH - "Mécanique Quantique", Dunod (1960), ch. XVIII sec. III.

[52] op. cit. [45], §§ 83, 84, 85.

[53] op. cit. [45], § 62.

[54] op. cit. [51], ch. II sec. III.

[55] op. cit. [45], § 132.

[56] op. cit. [51], ch. X, § 15.

[57] op. cit. [45], §§ 48 et 49. La nécessité de remplacer K(K+1) par $(K+1/2)^2$ est justifiée de façon très claire par P.M. MORSE et H. FESHBACH, "Methods of Theoretical Physics", Mc Graw-Hill (1953), p. 1101.

[58] op. cit. [21], § III F.

[59] op. cit. [21], appendice B.

[60] op. cit. [21], § III E.

[61] H.A. KRAMERS - Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, A33, 959 (1930).

[62] op. cit. [51], ch. XV, § 21.

[63] R.M. HERMAN - Phys. Rev., 136, A1576 (1964).

[64] R.A. BERNHEIM - J. Chem. Phys., 36, 135 (1962).

[65] E.R. HUNT, H.Y. CARR - Phys. Rev., 130, 2302 (1963).

[66] H.C. TORREY - ibid., p. 2306.

[67] op. cit. [21], appendice A.

[68] F. GROSSETÊTE - J. Phys., 29, 456 (1968).

[69] op. cit. [12], p. 279 éq. (33).

[70] ibid., éq. (35) et (36).

[71] op. cit. [21], sec. IV.

[72] W.E. BAYLIS - J. Chem. Phys., 51, 2665 (1969).

[73] U. BUCK, H. PAULY - Z. Physik, 208, 390 (1968).

[74] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD - "Molecular Theory of Gases and Liquids" (Wiley, 1954); p. 539 éq. (8-2-44) et pp. 1126-1127 table I-M.

[75] op. cit. [21], sec. VI C.

[76] C.C. BOUCHIAT, M.A. BOUCHIAT - Phys. Rev. A, 2, 1274 (1970).

[77] J.P. BARRAT, C. COHEN-TANNOUDJI - J. Phys. Rad., 22, 329 (1961).

[78] op. cit. [51], pp. 419 à 421.

[79] L.L. CHAO - "Statistics : methods and analyses", Mc Graw-Hill (1969).