



**HAL**  
open science

## Pompage optique de $^3\text{He}$ à basse température

René Barbé

► **To cite this version:**

René Barbé. Pompage optique de  $^3\text{He}$  à basse température. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1977. Français. NNT: . tel-00011827

**HAL Id: tel-00011827**

**<https://theses.hal.science/tel-00011827>**

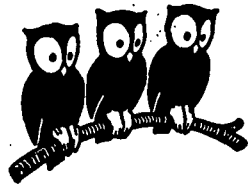
Submitted on 8 Mar 2006

**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



THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ Pierre et Marie CURIE

PARIS VI

par

René BARBE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : POMPAGE OPTIQUE DE  $^3\text{He}$  A BASSE TEMPERATURE .

Soutenue le 24 Juin 1977

Devant le Jury composé de :

MM.

J. BROSSEL

Président

M. BIENFAIT

J. MARGERIE

B. DECOMPS

B. CAGNAC

F. LALOË

Examineurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

PARIS VI

par

René BARBE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : POMPAGE OPTIQUE DE  $^3\text{He}$  A BASSE TEMPERATURE .

Soutenue le 24 Juin 1977

Devant le Jury composé de :

MM.

J. BROSSEL

Président

M. BIENFAIT

J. MARGERIE

B. DECOMPS

B. CAGNAC

F. LALOË

)  
Examineurs

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure au cours des années 1971 - 1976. Monsieur le Professeur J. BROSSEL m'a accueilli dans son groupe durant cette période et s'est chargé de la tâche délicate du remplissage des cellules d'expérience. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Ces recherches ont été commencées à l'initiative de F. LALOE, dont j'ai pu apprécier pendant ces années la très grande culture scientifique et la profonde compréhension de la physique. Beaucoup de ses idées sont à la base des expériences réalisées. Je le remercie de plus vivement pour ses conseils et son aide.

Je veux exprimer ma gratitude à tous mes collègues des équipes techniques et administratives du Laboratoire, aussi bien à l'Ecole Normale Supérieure qu'à l'Université Pierre et Marie Curie, pour leur aide dans les domaines de la mécanique, de l'électronique, de la verrerie et de la cryogénie, pour la gestion des commandes, la frappe des manuscrits et le tirage de cette thèse. Sans eux, ce travail n'aurait pu être mené à bout.

Je voudrais enfin remercier tous mes camarades chercheurs. Ils ne m'ont ménagé ni leur sympathie, ni leurs encouragements, ni leur aide. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.



## TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION :</u>	p.1
Chapitre I : <u>Etude de la relaxation sur la paroi de <math>^3\text{He}</math></u>	p.11
1) Rappel : Relaxation de l'orientation par collision des atomes sur une paroi.	p.11
A- Généralités sur la relaxation.	p.11
B- Un modèle simple de la relaxation sur la paroi.	p.16
C- Variation du temps de séjour avec la température.	p.19
D- Un exemple : l'hélium $^3\text{He}$ .	p.25
2) Montage expérimental .	p.27
A- Cryostat et support de cellule.	p.28
B- Pompage optique - Détection.	p.30
C- Dispositif de décharge.	p.31
3) Expériences préliminaires - Relaxation nucléaire sur le verre.	p.33
A- Etude de $\mathcal{P}(\sigma^+)$ en fonction de la température.	p.33
B- Etude de la relaxation nucléaire en fonction de la température.	p.36
C- Interprétation des courbes $\mathcal{P}(\sigma^+)$ en fonction de $\theta$ .	p.38
D- Prédications concernant les valeurs de $T_R$ sur le pyrex à 4,2K.	p.43
Chapitre II : <u>Relaxation sur les enduits cryogéniques</u>	p.50
1) Pompage en présence d'un enduit d'hydrogène solide.	p.51
A- Etude de $\mathcal{P}(\sigma^+)$ en présence d'un enduit d'hydrogène solide.	p.51
B- Variation de $\mathcal{P}(\sigma^+)$ et de $T_1$ en fonction de la température.	p.53
C- Comparaison du pompage optique de $^3\text{He}$ à 300K et à 4,2K avec enduit d'hydrogène.	p.55
2) Mesure de $T_R$ en l'absence de décharge.	p.59
A- Principe de la mesure.	p.60
B- Relaxation magnétique.	p.62
C- Résultats et discussion.	p.66

- 3) Discussion des résultats sur les enduits cryogéniques. p.67
- A-  $\rho(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$ . p.68
- B- Quelques remarques en vue d'une interprétation. p.73
- C- En guise de conclusion au Chapitre II. p.79

Chapitre III : Mesure de la section efficace d'échange de métastabilité à 4,2K p.81

- 1) Rappels théoriques. p.81
- A- Généralités sur l'échange de métastabilité. p.81
- B- Influence de la température. p.85
- C- Principe de la mesure. p.87
- 2) Résultats expérimentaux et discussion. p.92
- A- Mesure. p.92
- B- Résultats et discussion. p.95
- C- Conclusion au Chapitre III. p.100

Chapitre IV : Relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence p.102

- 1) Point de vue microscopique. p.102
- A-Introduction. p.102
- B-Champ de radiofréquence parfaitement inhomogène - Courbe large, p.105
- C-Champ de radiofréquence comportant une partie homogène . Courbe fine. p.110
- D-Discussion : Dans quelles conditions expérimentales la courbe large apparait-elle ? p.112
- 2) Point de vue macroscopique. p.114
- A-Equation de Bloch-Torrey. p.115
- B-Solution approchée de l'équation de Bloch-Torrey . p.117
- C-Discussion des résultats. p.123
- 3) Vérification expérimentale. p.124
- A-Principe de l'expérience. p.124
- B-Comportement résonnant de l'aimantation longitudinale. p.127
- C-Probabilité résonnante de relaxation longitudinale. p.129

Chapitre V : Mesure du coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  à 4,2K p.133

- 1) Quelques rappels sur la diffusion. p.133
- A-Mélanges binaires. p.133

B-Le problème de la self-diffusion.	p.137
2) Diffusion de l'orientation,	p.140
A- Méthode des échos de spin.	p.140
B- Section efficace de diffusion de l'orientation.	p.144
C- Modèle simple de la diffusion de l'orientation.	p.148
3) Mesure des coefficients de diffusion à 4,2K	p.152
A-Mesures de D.	p.153
B-Discussion des résultats.	p.157
C.Conclusion au Chapitre V.	p.161
<u>CONCLUSION</u> :	p.164

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

*Some like it cold*

Le travail que nous allons présenter concerne le pompage optique de  $^3\text{He}$  à basse température. Notre but était d'obtenir par cette méthode une orientation nucléaire à 4,2 K et d'utiliser cette possibilité pour l'étude de divers processus faisant intervenir l'hélium à basse température.

On peut dire que le terme de pompage optique de  $^3\text{He}$  recouvre deux classes d'expériences différentes.

•Création d'une orientation dans les deux sous-niveaux hyperfins  $F=1/2$  et  $F=3/2$  de l'état métastable  $2^3\text{S}_1$ , ou d'un alignement dans le sous-niveau  $F=3/2$  (le spin nucléaire de  $^3\text{He}$  vaut  $I=1/2$ ). Une telle expérience est à rapprocher de l'orientation ou de l'alignement du niveau  $2^3\text{S}_1$  de  $^4\text{He}$ , qui fut réalisée pour la première fois par Colegrove et Franken [1] en 1960.

•Création d'une orientation nucléaire dans l'état fondamental  $1^1\text{S}_0$  de  $^3\text{He}$ . Le pompage optique direct par la raie de résonance de cet état n'est pas possible, puisque la structure hyperfine des niveaux  $^1\text{P}$  est plus petite que la largeur naturelle [2]. Il faut donc recourir à un pompage indirect, c'est-à-dire obtenir une orientation de l'état métastable  $2^3\text{S}_1$  (à la fois nucléaire et électronique), puis transférer l'orientation nucléaire dans l'état fondamental au cours de la désexcitation de l'état métastable. Ce pompage indirect a été réalisé pour la première fois en 1962 par Walters et coll. [3] en utilisant les collisions d'échange de métastabilité.

A température ordinaire les deux étapes du pompage indirect de  $^3\text{He}$  sont en pratique inséparables, car le temps d'échange de métastabilité pour le métastable (l'inverse de la probabilité d'échange de métastabilité par unité de temps pour un métastable donné) est beaucoup plus court que les autres temps caractéristiques du cycle de pompage optique [4]. Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas de même à très basse température.

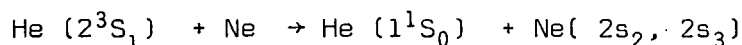
Le pompage optique de l'hélium à température ordinaire s'est révélé être une technique très intéressante dans plusieurs domaines de la physique. Nous citerons quelques expériences, en essayant de dégager l'intérêt éventuel des basses températures.

### A) Expériences utilisant le pompage optique du métastable $2^3S_1$ .

a) De nombreuses collisions du type ionisation Penning, correspondant à la réaction :



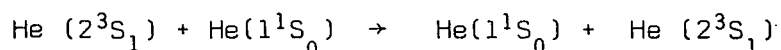
peuvent être étudiées par pompage optique du métastable  $2^3S_1$  de  $^4\text{He}$  (X peut être soit un atome, soit une molécule) [5] [6]. En général la section efficace dépend de la température, et cette étude renseigne sur la forme des courbes du potentiel d'interaction  $\text{He}(2^3S_1) - X$  et sur la présence d'éventuels croisements entre ces courbes. Les cas particulièrement intéressants pour une étude à basse température sont ceux où X représente la molécule  $\text{H}_2$ , l'atome He dans l'état  $2^3S_1$ , ou l'atome Ne dans l'état fondamental lors du transfert d'excitation quasi-résonnant :



(On sait que ce transfert d'excitation est à la base du fonctionnement du laser Hélium-Néon).

L'effet du pompage optique sur la collision  $\text{He}(2^3S_1) - \text{He}(2^3S_1)$ , c'est-à-dire de l'orientation électronique du niveau  $2^3S_1$ , a été étudié par Sevastiyarov et Zhitnikov [7] et par Scheerer et Riseberg [8]. La collision  $\text{He}(2^3S_1) - \text{Ne}$  a été étudiée par pompage optique et effet Hanle jusqu'à 77K par Barbé et coll [9], et la section efficace de dépolarisation a été comparée à la section efficace de quenching.

b) Le pompage optique du niveau  $2^3S_1$  de  $^3\text{He}$  a joué un rôle très important dans l'étude de l'échange de métastabilité symbolisé par la réaction :



C'est l'orientation du spin nucléaire de  $^3\text{He}$  qui permet de détecter l'échange des noyaux (ceci n'implique pas nécessairement l'existence d'une orientation nucléaire dans l'état fondamental pourvu que le métastable soit orienté). La section efficace

d'échange de métastabilité a été mesurée jusqu'à 63K par Colegrove et coll [10], mais les résultats obtenus doivent être multipliés par 9/4 pour tenir compte de la conservation du spin électronique au cours de l'échange. Une nouvelle valeur de la section efficace à 300K, déduite d'une théorie rigoureuse, a été donnée par Dupont-Roc et coll [11].

La section efficace d'échange de métastabilité décroît très vite lorsque la température diminue (Buckingham et Dalgarno, [12]). Le domaine des basses températures a été exploré jusqu'à 17K par Rosner et Pipkin [13]. Zhitnikov et coll [14] ont mesuré à 77K les sections efficaces d'échange  $^3\text{He}(2^3\text{S}_1) - ^4\text{He}(1^1\text{S}_0)$  et  $^3\text{He}(2^3\text{S}_1) - ^3\text{He}(1^1\text{S}_0)$  et les ont trouvés différentes (dans le rapport 0,58).

c) L'étude des mécanismes d'excitation dans une décharge a été enrichie par l'utilisation du pompage optique. Dupont-Roc et Leduc ont étudié l'excitation des niveaux  $1\text{D}$  et  $3\text{D}$  de  $^3\text{He}$  [15], en séparant la contribution de l'état fondamental d'une part, et celle de l'état  $2^3\text{S}_1$  d'autre part par destruction rapide de l'orientation de ce dernier. Le rôle de la conservation du spin électronique et du spin nucléaire a été étudiée.

Les taux d'excitation électronique ne dépendent pas de la température du gaz, car les électrons ont une température élevée (de l'ordre de plusieurs  $10^4$  K) même dans une décharge faible. En revanche on pourrait attendre, à priori, une augmentation notable de la proportion des métastables à basse température, du fait du ralentissement des processus de diffusion vers la paroi.

#### B) Expériences utilisant le pompage optique du fondamental.

a) Une des premières applications de l'orientation nucléaire de l'état fondamental de  $^3\text{He}$  a été l'étude de la relaxation de surface sur les parois du récipient. En effet, aux faibles densités utilisées pour le pompage optique, la relaxation dipolaire en volume due à l'interaction magnétique entre les atomes du gaz est négligeable (en revanche la relaxation par inhomogénéités de champ magnétique, importante pour les courts temps de diffusion, est souvent gênante). Fitzsimmons et coll [16] ont étudié l'influence sur le temps de relaxation nucléaire de la température et de la nature de la paroi pour plusieurs types de verre. Suivant le cas il existe un ou deux mécanismes de relaxation (absorption sur, ou perméation dans la paroi) dans l'intervalle de température 63-300 K. L'homogénéité de leur solénoïde et le temps de diffusion dans les cellules

utilisées ne permettaient pas à ces auteurs de mesurer des temps de relaxation longitudinale  $T_1$  supérieurs à 2 jours. Dans une autre expérience à 373 K les auteurs précédents [16] ont obtenu une valeur de  $T_1$  de l'ordre de 9 jours. Dans tous les cas,  $T_1$  décroît en dessous de 100K.

La relaxation nucléaire de  $^3\text{He}$  sur plusieurs types de verres et sur divers métaux a été étudiée par Timsit et coll [17] et Ganière [18].

b) L'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  a des applications en spectroscopie et en métrologie. Robinson et Than Myint [19] ont décrit le fonctionnement d'un maser Zeeman oscillant à 103 khz sur la transition entre les deux sous-niveaux de l'état fondamental  $1^1S_0$  de  $^3\text{He}$ , dans un champ magnétique homogène de 32 G. Il pourrait être intéressant d'abaisser la température du fonctionnement d'un tel maser, afin de réduire les fluctuations thermiques dans le circuit accordé qui entoure le réservoir de spins polarisés.

Au cours d'une autre expérience Leduc et coll [20] ont mesuré le rapport du facteur de Landé électronique de  $^4\text{He}$  ( $2^3S_1$ ) et du facteur de Landé nucléaire de  $^3\text{He}$  ( $1^1S_0$ ). Les deux gaz étaient contenus dans la même cellule à 300 K, et la largeur de raie de la résonance de  $^4\text{He}$  ( $2^3S_1$ ) était déterminée par l'échange de métastabilité avec  $^3\text{He}$ . Dans une telle expérience l'utilisation des basses températures permettrait de diviser les largeurs de raie par un facteur supérieur à 100, les inhomogénéités magnétiques et la décharge devenant les causes principales d'élargissement.

c) Le pompage optique de  $^3\text{He}$ , à la pression de vapeur saturante à une température inférieure à 1K, a été utilisé pour réaliser l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  liquide (McAdams [21]). La cellule de pompage était à température ordinaire et communiquait par un tube avec le réservoir de  $^3\text{He}$  liquide dans le cryostat. Une forte relaxation dans les parties les plus froides du tube limitait la polarisation nucléaire du liquide à une valeur de l'ordre de 0,15%. La mise au point du pompage optique de  $^3\text{He}$  aux très basses températures devrait permettre de gagner deux ordres de grandeur.

Plusieurs travaux ont eu pour but de réaliser des cibles polarisées de  $^3\text{He}$  destinées à des expériences de physique nucléaire. Citons par exemple la construction d'un système de circulation et de compression de  $^3\text{He}$  gazeux orienté (Timsit et coll [22]). Dans ce domaine aussi l'usage des basses températures pourrait apporter de grandes améliorations.

d) Les mesures du coefficient de self-diffusion d'un corps pur utilisent le spin nucléaire pour "marquer" les atomes. Beaucoup d'expériences partent de la polarisation à l'équilibre thermodynamique dans un milieu dense. Mais il est aussi possible d'opérer sur un milieu dilué, en créant l'aimantation nucléaire par pompage optique. C'est ainsi que Barbé et coll. [23] ont mesuré le coefficient de self-diffusion de  $^3\text{He}$  à 300 K par une méthode de relaxation en champ de radiofréquence inhomogène.

Il serait intéressant de refaire cette mesure au-dessous de 10K. La longueur d'onde de De Broglie des atomes d'hélium devient alors grande devant la portée du potentiel d'interaction He-He, et il peut apparaître des effets quantiques qui se manifestent sur les sections efficaces totales, même moyennées sur la répartition de Maxwell. De tels effets ont été observés sur le coefficient de viscosité et le coefficient de diffusion de la chaleur, pour lesquels on dispose de nombreuses mesures (citons par exemple Taylor et Keller [24]).

-----

Pour étendre le pompage optique de  $^3\text{He}$  aux basses températures, il est important de connaître les phénomènes qui gouvernent ce processus, et surtout leur variation avec la température. Nous allons donc maintenant exposer succinctement le principe du pompage optique de  $^3\text{He}$ , en dégageant les paramètres importants. Nous ferons ensuite le point sur l'état de la recherche, concernant ces paramètres, à la date à laquelle nous avons commencé ce travail.

Le principe du pompage optique de  $^3\text{He}$  est donné dans les références [3] [4]. Une cellule de verre contient le gaz  $^3\text{He}$  à une pression de l'ordre de 1 Torr (mesurée à 300 K), dans lequel une décharge de faible intensité entretient une proportion d'atomes métastables dans l'état  $2^3\text{S}$  de l'ordre de quelques  $10^{-6}$ . La cellule est éclairée, dans une direction parallèle au champ magnétique  $\vec{B}_0$ , par un faisceau de lumière circulairement polarisée de longueur d'onde  $1,083\mu$ , correspondant à la transition  $2^3\text{P} - 2^3\text{S}$ , émis par une lampe à hélium (Figure 1).

L'absorption de lumière circulairement polarisée donne naissance à une orientation électronique dans le niveau  $2^3\text{S}$ , accompagnée d'une orientation nucléaire à cause du couplage hyperfin. Cette orientation nucléaire est transférée à l'état fondamental au cours des collisions d'échange de métastabilité, qui créent un couplage entre l'état fondamental et l'état métastable. Dans une telle expérience, trois paramètres principaux sont susceptibles de variations importantes avec la température :



- Le temps d'échange de métastabilité, qui détermine l'intensité du couplage entre les orientations des niveaux He ( $1^1S$ ) et He( $2^3S$ ).
- Le temps de relaxation de l'orientation nucléaire dans l'état fondamental.
- Le nombre d'atomes métastables, qui détermine l'absorption du faisceau de pompage, c'est-à-dire la quantité de moment cinétique prélevée sur la lumière polarisée.

a) Pour une densité constante d'atomes  $^3\text{He}$  dans l'état fondamental correspondant à 1 Torr à 300 K, le temps d'échange de métastabilité pour le métastable passe de  $2 \cdot 10^{-7}$  s à 300 K à  $3 \cdot 10^{-6}$  s à 77K et à  $10^{-4}$  s à 17K [10][13]. On prévoit qu'il augmente encore aux températures plus basses. Il en résulte que le couplage He( $1^1S$ ) - He( $2^3S$ ) est beaucoup moins intense à basse température qu'à température ordinaire.

Une autre cause de couplage qu'il ne faut plus négliger réside dans l'excitation des atomes  $^3\text{He}$  ( $1^1S$ ) par collision électronique vers différents niveaux excités ; le couplage inverse se fait soit par émission spontanée pour les niveaux radiatifs, soit pour les métastables comme  $2^3S_1$  par destruction sur les parois de la cellule. Le temps de couplage pour le métastable est de l'ordre du temps de diffusion, soit  $10^{-2}$  s à 4.2 K. Le coefficient de diffusion de l'atome  $^4\text{He}$  ( $2^3S_1$ ) a été mesuré entre 300 K et 1 K par Fitzsimmons et coll [25]. D'autres processus sont possibles (réexcitation des métastables, échange de charge avec les ions, etc).

A température ambiante, les temps caractéristiques du pompage du niveau métastable (liés à l'absorption des photons polarisés circulairement, ou aux collisions dépolarisantes avec les électrons de la décharge) sont évalués à  $10^{-3}$  ou  $10^{-4}$  s [1].

b) A température ordinaire, et en cours de pompage, le temps de relaxation longitudinal de l'orientation nucléaire est déterminé par la présence de la décharge dans la cellule, en particulier par le couplage intense de l'état fondamental avec l'état métastable [4]. Ce temps de relaxation est de l'ordre de  $10^2$  s, conduisant à un taux d'orientation nucléaire de l'ordre de 10% et à un très bon rapport signal/bruit.

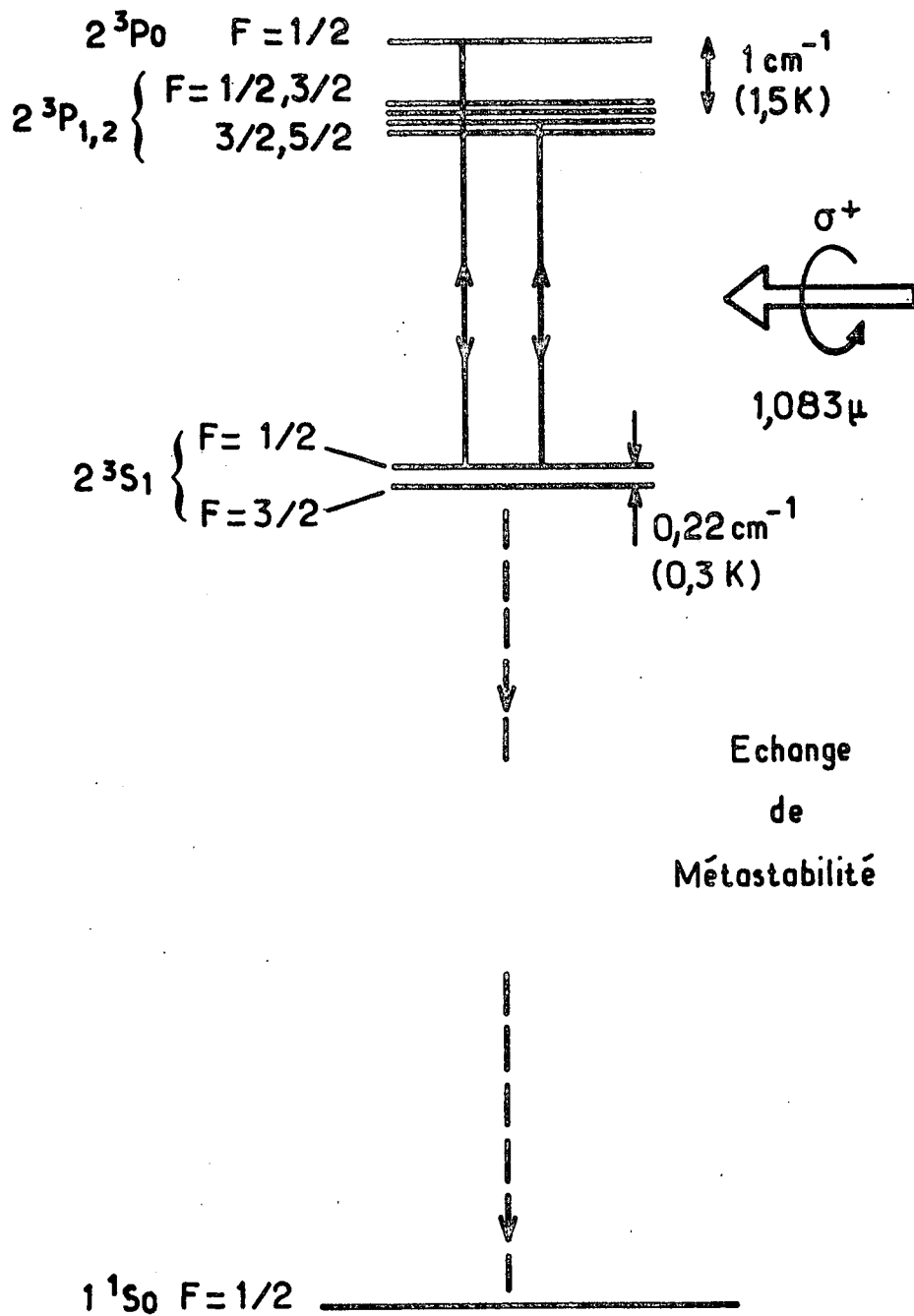


Fig - 1

Schéma du pompage optique de  $^3\text{He}$

A très basse température on peut supposer que le phénomène dominant sera la relaxation sur les parois de la cellule, à cause de l'augmentation rapide du temps de séjour des atomes sur ces parois. Au cours d'une tentative de mesure à 4,2 K, Fitzsimmons et coll [16] ont évalué à 2 minutes la limite supérieure pour le temps de relaxation sur la paroi. En revanche, l'extrapolation à 4.2 K de leurs résultats obtenus entre 100 K et 63 K donnerait un temps de l'ordre de  $10^{-7}$  s, chiffre peu encourageant mais dépourvu de signification physique puisque très inférieur au temps de diffusion dans la cellule.

Enfin Luszczynski et coll [26] ont mesuré le temps de relaxation sur la paroi, dans un récipient de nylon de 0,25 cm de diamètre intérieur, pour des densités comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$   $\text{gcm}^{-3}$  (c'est-à-dire la densité du liquide et celle du gaz sous 10 atm à 300K). A 4,2 K la limite supérieure du temps de relaxation extrapolé aux faibles densités est de l'ordre de 1 seconde. Mais ce résultat, obtenu sans précautions particulières avec une paroi de nylon non dégazée à haute température, met surtout en évidence le rôle considérable des impuretés. Des temps beaucoup plus longs ont été mesurés par Chapman et Richards [27] dans les mêmes conditions de température et de densité, mais sur une paroi de Pyrex très bien purifiée par bombardement électronique et dégazage. Extrapolés sans précaution jusqu'à une densité de  $10^{-7}$   $\text{g cm}^{-3}$  ( $\sim 1$  Torr à 300 K) ils donnent une valeur de l'ordre de 0,1 s.

c) Venons-en enfin au nombre d'atomes métastables dans la cellule. Dans le domaine des décharges de faible intensité qui est celui du pompage optique de l'hélium il existe plusieurs mesures de la densité des atomes  $^3\text{He}(2^3\text{S})$  à 300 K. Citons par exemple le travail de Greenhow [28] qui a utilisé l'absorption de la raie  $\lambda = 1,083 \mu$ ,  $2^3\text{P}_{1,2} - 2^3\text{S}_1$ , émise par une lampe à  $^4\text{He}$ . Une valeur de la section efficace d'échange de métastabilité a été déduite de cette mesure couplée à l'étude de la résonance nucléaire de l'état fondamental. Pinard et Leduc [29] ont utilisé une méthode indirecte pour mesurer la densité des atomes  $^3\text{He}(2^3\text{S})$  et des ions  $^3\text{He}^+(1^2\text{S})$ , basée sur l'étude des caractéristiques de la résonance magnétique dans le métastable et dans le niveau fondamental de l'ion.

Nous n'avons pas trouvé de données relatives à la variation de la densité des atomes métastables entre 300 K et 4.2 K, dans une décharge faible.

\*\*\*\*\*

Nous allons terminer cette introduction par un résumé de notre travail.

a) Etude de la relaxation sur la paroi.

La première partie du Chapitre I est consacrée aux rappels sur l'évolution de l'aimantation dans une cellule à la suite des collisions sur la paroi, et sur la relaxation d'un atome adsorbé (l'accent est mis sur le rôle du temps de séjour). Le montage expérimental est décrit dans la deuxième partie ; nous avons insisté bien entendu sur les servitudes imposées par les basses températures et en particulier par l'utilisation de l'hélium liquide.

La troisième partie du Chapitre I expose les résultats des premières expériences effectuées dans des cellules de verre sans enduit. Ces résultats sont la disparition de l'orientation nucléaire en dessous de 20K (elle est divisée par 100 entre 40K et 20K) et la persistance d'une forte orientation du métastable  $2^3S_1$  à 4,2K. Le premier est lié à l'augmentation du taux de relaxation sur la paroi quand la température diminue, comme l'ont montré les mesures du temps de relaxation.

Le Chapitre II est consacré à la relaxation sur les enduits cryogéniques. La première partie décrit les expériences de pompage optique à 4,2K ( et un peu en dessous) en présence d'un enduit d'hydrogène solide : l'orientation nucléaire est comparable à celle obtenue à 300K sur le pyrex nu. La région de température où l'orientation nucléaire décroît avant de disparaître est reculée jusqu'à 3,5 - 4,0 K.

Dans la deuxième partie du Chapitre II nous décrivons la mesure du temps de relaxation sur l'enduit d'hydrogène solide en l'absence de décharge. Après avoir éliminé soigneusement la relaxation magnétique, nous avons trouvé  $T_R = 60$  h (cellule  $\varnothing = 3$ cm) ce qui correspond à une probabilité de désorientation au cours d'un choc sur la paroi  $\alpha = 10^{-9}$ . La troisième partie est consacrée aux expériences relatives à d'autres enduits cryogéniques (Ne, Ar, Kr, Xe, D<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) et à une discussion des propriétés relaxantes centrée sur les cas de H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> et Ne solides. D<sub>2</sub> et Ne sont relativement efficaces aux basses températures puisqu'ils permettent une orientation nucléaire au-dessus de 5K et 8K respectivement.

b) Mesure de l'échange de métastabilité à 4,2 K.

La première partie du Chapitre III décrit l'échange de métastabilité dans l'hélium d'un point de vue théorique. Nous avons insisté d'une part sur

l'origine physique de la décroissance de la section efficace quand la température diminue, d'autre part sur la relation entre cette section efficace et les largeurs de raie de résonance magnétique dans les sous-niveaux hyperfins de l'état métastable  $2^3S$  de  $^3\text{He}$ .

La deuxième partie du Chapitre III est consacrée à la mesure et à la discussion des résultats. Nous montrons que la variation de la section efficace d'échange de métastabilité amorce un palier aux très basses températures, conformément à la théorie, et que la valeur trouvée à 4,2 K est compatible avec le puits d'énergie potentielle He-He dû aux forces de Van der Waals à grande distance.

Dans l'appendice II on trouvera le principe et les résultats d'une mesure sommaire de la densité des métastables à basse température. Cette mesure a été utile pour discuter les résultats de la mesure de l'échange de métastabilité à 4,2 K. Elle a confirmé nos prévisions : par rapport à la température ordinaire la densité des métastables à 4,2 K n'a été multipliée que par un facteur de l'ordre de 3.

c) Mesure du coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  à 4,2 K.

Le Chapitre IV expose le principe de la mesure, c'est-à-dire la théorie de la relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence. La première partie est consacrée au "point de vue microscopique" : du fait de son mouvement (type mouvement Brownien) l'atome voit dans le référentiel tournant un champ magnétique aléatoire responsable de la relaxation. Le "point de vue macroscopique" exposé dans la deuxième partie suppose par contre un milieu continu aimanté. Le gradient de radiofréquence provoque un gradient d'aimantation transversale : c'est la diffusion de l'aimantation transversale qui est la cause de la relaxation de l'aimantation longitudinale. Au premier ordre d'un calcul approché (type calcul de perturbation) le second point de vue donne les mêmes résultats que le premier.

La troisième partie du Chapitre IV décrit les vérifications expérimentales effectuées à 300K, en particulier les mesures de transitoires qui confirment la variation résonnante du temps de relaxation  $T_1$  en fonction de l'écart par rapport à la résonance. L'accord entre la théorie et l'expérience est très bon.

La première partie du Chapitre V est consacrée à des rappels sur le phénomène de diffusion, et nous avons essayé de dégager, sans toujours y parvenir,

la signification physique des caractéristiques du coefficient de diffusion. Nous sommes revenus, en particulier, sur la self-diffusion (cas d'un gaz pur). Le cas de la diffusion de l'orientation (ou diffusion de spin) a été traité dans la deuxième partie en nous limitant, sur le plan théorique, à la présentation d'un modèle extrêmement simple. Nous avons discuté l'utilisation de ce modèle dans l'interprétation de nos expériences.

Dans la troisième partie du Chapitre V, nous décrivons la mesure à 4,2 K du coefficient de diffusion  $D_S$  de  $^3\text{He}$  pur, et du coefficient de diffusion  $D_{34}$  ( $^3\text{He}$  en trace dans  $^4\text{He}$ ). Nous avons trouvé  $D_{34} = (88,5 \pm 5,0) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , en bon accord avec la théorie et avec une mesure antérieure par pont de diffusion. Par contre, la valeur mesurée dans  $^3\text{He}$  pur, c'est-à-dire  $D_S = (106 \pm 4) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  est en léger désaccord avec la théorie ( $100 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) et diffère assez sensiblement de la valeur du coefficient de diffusion de spin, soit  $D_S = 95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , mesurée dans une expérience d'échos de spin à 4,2 K. Après comparaison entre elles des deux expériences et de la théorie, nous avons discuté la signification des écarts observés.

## INTRODUCTION AUX CHAPITRES I ET II

Les Chapitres I et II sont consacrés à l'étude de la relaxation sur la paroi de  $^3\text{He}$ . Mais l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  par pompage optique à basse température (particulièrement à 4,2 K) n'a pu être obtenue que grâce à l'utilisation d'enduits cryogéniques. Les expériences correspondantes et leur discussion ont été regroupées dans le Chapitre II.

Outre la description du montage expérimental, l'exposé des expériences préliminaires et l'évaluation des paramètres du pompage optique à 4,2 K, le Chapitre I contient une première partie de rappels sur la cinétique de l'aimantation en régime de diffusion, la relaxation sur la paroi et le temps de séjour dans la phase adsorbée. D'autres rappels figurent dans l'Appendice I.

Le lecteur désireux de sauter la première partie du Chapitre I trouvera dans les pages suivantes l'essentiel des notations utilisées dans les deux premiers chapitres. Elles ne concernent pas seulement la relaxation sur la paroi, mais tous les types de relaxation intervenant dans nos expériences.

NOTATIONS UTILISEES DANS LES CHAPITRES I ET II

Cinétique des spins

$N$	Densité volumique des atomes dans la cellule
$n$	Densité superficielle des atomes adsorbés sur la paroi
$T_R$	Temps de relaxation par collision contre la paroi
$T_V$	Temps moyen entre deux collisions contre la paroi
$\alpha$	Probabilité de relaxation au cours d'une collision contre la paroi
$\lambda$	Libre parcours moyen en phase gazeuse
$\tau_d$	Temps de diffusion (mode fondamental)

Propriétés de la phase adsorbée

$\beta$	Probabilité de capture
$\tau_s$	Temps de séjour d'un atome adsorbé sur la paroi
$T_A$	Temps de relaxation de la phase adsorbée sur la paroi
$\omega_r$	Valeur quadratique moyenne de la perturbation désorientante
$\tau_c$	Temps de corrélation de la perturbation désorientante
$1/s$	Densité superficielle des sites
$E_a$	Energie d'adsorption des sites
$\lambda_q$	Longueur d'onde de de Broglie
$\beta'$	Probabilité d'échange entre un atome adsorbé et un atome du gaz
$\tau'_s$	Temps de séjour effectif, compte tenu de l'échange avec la vapeur



### Cinétique du pompage optique

$\eta$	Densité volumique d'atomes métastables $2^3S_1$
$T_p$	Temps de pompage des métastables
$T_r$	Temps de relaxation des métastables
$T_e$	Temps d'échange de métastabilité vu du métastable
$T_e$	Temps d'échange de métastabilité vu du fondamental
$T_1$	Constante de temps d'évolution du fondamental (sans pompage)
$T'_1$	Constante de temps d'évolution du fondamental (avec pompage)

### Cinétique de la relaxation dans l'état fondamental

$T_f$	Constante de temps d'évolution liée à l'échange de métastabilité [relaxation par l'intermédiaire du niveau métastable]
$T_o$	Temps de relaxation nucléaire en l'absence d'échange de métastabilité [relaxation par les produits de la décharge (ions, électrons, molécules), relaxation paroi et relaxation magnétique]
$T_d$	Constante de temps d'évolution liée à la décharge
$T'_o$	Temps de relaxation nucléaire en l'absence de décharge [relaxation paroi et relaxation magnétique]
$T_m$	Temps de relaxation nucléaire lié aux inhomogénéités du champ statique
$\tau_{ic}$	Temps moyen entre deux collisions élastiques d'atomes fondamentaux

## C H A P I T R E I

\*\*\*\*\*

### ETUDE DE LA RELAXATION SUR LA PAROI DE $^3\text{He}$

#### I) Rappels : Relaxation de l'orientation par collision des atomes sur une paroi

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, c'est l'augmentation de la vitesse de relaxation sur la paroi qui risque d'être l'obstacle principal au pompage optique de l'état fondamental de  $^3\text{He}$ . Les autres causes de relaxation correspondent à des effets en volume :

- Relaxation provoquée par la décharge (peuplement de niveaux excités, formation de molécules, diffusion multiple des raies de résonance, etc).
- Relaxation dipole-dipole au cours de la collision de deux atomes  $^3\text{He}$  ( $1^1\text{S}$ ) (négligeable aux densités utilisées en pompage optique).
- Relaxation provoquée par le mouvement des atomes dans les inhomogénéités de champ magnétique statique.

Ces trois causes de désorientation seront examinées plus loin dans le chapitre II.

#### A) GENERALITES SUR LA RELAXATION

##### a) Probabilité de relaxation

La probabilité par unité de temps  $1/T_R$  de désorientation d'un atome par collision sur la paroi dépend à la fois du mouvement de l'atome dans la cellule et de l'évolution du moment magnétique pendant la collision :

- Appelons  $1/T_V$  la fréquence moyenne des collisions sur la paroi. Si  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume et  $\bar{V}$  la vitesse moyenne on peut démontrer simplement [30] que le nombre de chocs par seconde et par unité de surface

est  $\bar{v}/4$ . Pour un atome donné la fréquence des collisions sur la paroi est égale au nombre total de collisions par seconde sur la paroi, divisé par le nombre total d'atomes présents dans la cellule. Ceci donne pour une cellule sphérique de rayon R :

$$1/T_v = 3\bar{v} / 4R \quad (I-1)$$

Ceci n'est vrai que si le nombre d'atomes adsorbés sur la paroi est très faible (pour que le nombre d'atomes présents dans la cellule soit égal au nombre d'atomes en phase gazeuse). C'est la condition de "densité volumique constante"  $\star$ ):

$$4 \pi R^2 n \ll 4 \pi R^3 N/3 \quad \text{ou } n \ll RN/3 \quad (I-2)$$

où n est la densité superficielle d'atomes adsorbés. Notons aussi que  $T_v$  ne dépend pas de la densité volumique N (nous aurons l'occasion plus bas de discuter ce point plus en détail). Il est de l'ordre de grandeur du "temps de vol" d'une paroi à une autre en régime moléculaire (ou régime de "vol libre"), ce qui explique le choix de la notation  $T_v$ .

•  $\alpha$  est la probabilité de désorientation au cours d'une collision avec la paroi. C'est ce nombre qui dépend à la fois de l'intensité des interactions désorientantes et du temps pendant lequel elles agissent sur l'atome. Connaissant  $\alpha$  et  $T_v$ , on peut calculer le temps de relaxation  $T_R$  de l'orientation longitudinale des atomes. Deux cas doivent cependant être distingués, suivant que l'on se trouve à densité faible (régime moléculaire) ou forte (régime de diffusion).

Prenons l'exemple du pompage optique des alcalins ou du mercure, sans gaz tampon. Le libre parcours moyen est plus grand que les dimensions de la cellule (régime moléculaire), et le temps entre deux collisions consécutives sur la paroi est effectivement de l'ordre de grandeur de  $T_v$  (Figure 2). Dans ces conditions :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_v} \alpha \quad (I-3)$$

---

$\star$ ) La raison de cette dénomination sera précisée dans le § 1)-C (influence de la température).

---

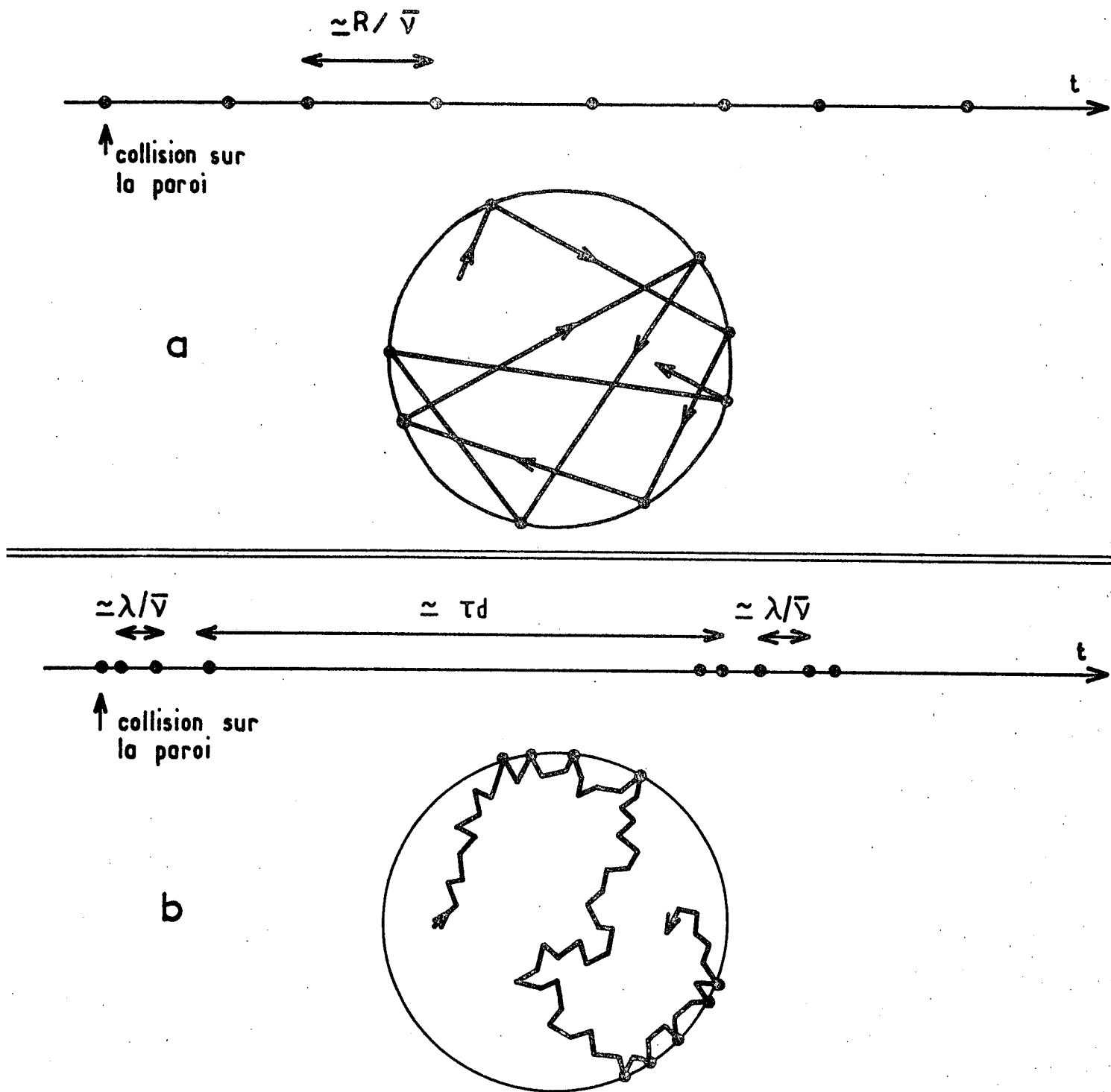


Fig - 2

Collisions d'un atome contre la paroi

a) Régime moléculaire (ou de "vol libre")

b) Régime de diffusion ( $\lambda =$  libre parcours moyen)

Dans le cas du pompage optique de  $^3\text{He}$  (ou des alcalins en présence d'un gaz tampon) le libre parcours moyen  $\lambda$  est très inférieur aux dimensions de la cellule (régime de diffusion). Comme on le voit sur la figure 2, le temps entre deux collisions consécutives sur la paroi est très mal défini, et  $T_V$  ne correspond plus qu'à une moyenne sur un temps long devant le temps de diffusion  $\tau_d$ . Qualitativement,  $\tau_d$  est le temps moyen mis par un atome pour atteindre la paroi de la cellule en partant du centre. En ordre de grandeur  $\tau_d$  est égal à  $(\frac{R}{\pi})^2 \frac{3}{V\lambda}$  [30]. Le temps  $\tau_d$  est donc beaucoup plus long que  $T_V$ , puisque l'on a  $R \gg \lambda$ .

On peut se représenter la répartition dans le temps des collisions par des séquences de collisions très rapprochées (intervalles de l'ordre de  $\lambda/\bar{V}$ ), séquences séparées par un temps de l'ordre de  $\tau_d$ . La durée d'une séquence est de l'ordre de  $R/\bar{V}$  <sup>★</sup>). Quand  $N$  augmente, le nombre de collisions de chaque séquence (de l'ordre de  $R/\lambda$ ) croît comme  $N$ . Mais c'est aussi le cas de  $\tau_d$ , et il en résulte que le temps moyen entre collisions, donc également  $T_r$ , ne varie pas.

La relaxation sur la paroi en régime de diffusion a été traitée complètement par Masnou-Seeuws et Bouchiat [31] et nous nous bornerons à rappeler les résultats dans les deux cas limites de ce problème. Le paramètre caractéristique est  $\alpha R/\lambda$ , produit de la probabilité de désorientation au cours d'une collision par le nombre de collisions dans une séquence.

★) Il est paradoxal que la durée d'une séquence de collisions dépende de  $R$ . Mais nous pouvons à ce propos faire deux remarques.

- Ce résultat repose sur l'hypothèse que l'intervalle entre deux collisions sur la paroi est de l'ordre de  $\lambda/\bar{V}$ . Il s'agit d'un modèle extrêmement sommaire.

- Considérons un atome à une distance  $r$  du centre de la cellule. L'intervalle de temps entre sa dernière collision sur la paroi et la prochaine est de l'ordre de  $(R-r)^2/D$  et en majorité ces intervalles se répartissent en longueur autour de  $\tau_d$ . Ceux qui sont beaucoup plus courts que  $\tau_d$  sont associés à des atomes très près de la paroi ( $r \sim R$ ): ils ne concernent qu'une faible proportion des atomes, ou, en d'autres termes, qu'une petite partie de "l'histoire" d'un atome. Ceci justifie le modèle des séquences de collisions rapprochées.

b) Cas  $\alpha R/\lambda \ll 1$  (ou  $\alpha \ll \lambda/R$ ).

Cette condition exprime que la probabilité de désorientation au cours d'une séquence de collisions rapprochées (lorsque l'atome est "confiné" au voisinage de la paroi) est petite devant 1. Pour être désorienté, l'atome doit diffuser de nombreuses fois à travers la cellule. On peut alors définir une fréquence moyenne de collision sur la paroi, égale à  $R/\lambda$  (nombre de collisions par séquence) multipliée par  $1/\tau_d$  (taux de répétition des séquences). En utilisant l'expression de  $\tau_d$ , on trouve que cette fréquence moyenne est de nouveau de l'ordre de :

$$\frac{R}{\lambda} \cdot \frac{1}{\tau_d} \approx \frac{\bar{V}}{R} \approx \frac{1}{T_V}$$

Ceci était prévisible, puisque l'on fait une moyenne sur un temps  $T_R \gg \tau_d$ . L'expression de  $T_R$  est :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \alpha$$

Notons que la condition  $\alpha \ll \lambda/R$  équivaut à  $\lambda \ll T_V/\tau_d$  et qu'elle est plus restrictive que  $\alpha \ll 1$ .

L'inégalité  $\alpha R/\lambda \ll 1$  peut aussi s'appeler "condition d'homogénéité de l'orientation". En effet en régime permanent l'orientation a diffusé dans toute la cellule, et la répartition résultante est uniforme (à  $\tau_d/T_R$  près) quelle que soit la forme du terme source de cette orientation.

Dans ce cas, on peut dire que  $T_R$  est proportionnel à la "qualité de la paroi"  $1/\alpha$ , et indépendant de la densité  $N$  ( $\tau_d$  ne joue aucun rôle). Nous verrons que cette situation représente la condition nécessaire, mais pas suffisante, pour la réussite d'une expérience de pompage optique de  $^3\text{He}$  aux faibles densités.

c)  $\alpha R/\lambda \gg 1$ , ou  $\alpha \gg \lambda/R$

Dans ce cas, dès que l'atome se trouve près de la paroi, il est désorienté à coup sûr durant la séquence de collisions rapprochées. Le temps de relaxation  $T_R$  est de l'ordre de  $\tau_d$  et ne dépend que peu de la valeur exacte de  $\alpha$  [31]. Par exemple pour  $\alpha = 1$ ,  $T_R$  est le temps de diffusion calculé avec comme condition

aux limites la destruction complète sur la paroi [30]. On trouve  $T_R = R^2/\pi^2 D$ , où  $D$  est le coefficient de self-diffusion de  $^3\text{He}$  ( $D$  est de l'ordre de  $\sqrt{V}\lambda/3$ ), pour le temps d'évolution le plus long ("mode fondamental"). Si le terme source du pompage n'est pas uniforme sur la cellule, l'évolution de l'aimantation fait intervenir des temps plus courts, correspondant aux modes supérieurs de la diffusion.

La condition  $\alpha \gg \lambda/R$  correspond à une répartition inhomogène de l'aimantation (celle-ci est pratiquement nulle sur les bords de la cellule). Le temps  $T_R$  est maintenant proportionnel à la densité  $N$  des atomes.

Ce qui précède s'interprète physiquement en rappelant les deux phases distinctes qui alternent dans le mouvement d'un atome à travers la cellule. Au cours de la première phase, l'atome diffuse depuis la région centrale de la cellule vers la périphérie, en un temps de l'ordre de  $\tau_d$ , sans être l'objet d'aucun phénomène de désorientation. Dans la seconde phase, l'atome subit un nombre de collisions sur la paroi de l'ordre de  $R/\lambda$  pendant un temps plus court que  $\tau_d$ , et il est complètement désorienté avant d'avoir pu s'en éloigner sensiblement.

En conclusion de ce paragraphe, nous dirons que le temps de relaxation sur la paroi est commandé par les trois quantités  $\alpha$ ,  $T_V$  et  $\tau_d$ . Nous savons que  $T_V$  varie comme  $1/\sqrt{\theta}$ , où  $\theta$  est la température absolue, et que  $\tau_d$  varie à peu près comme  $1/\sqrt{\theta}$  (dans la mesure où  $\lambda$  est indépendant de la température). Ces deux effets semblent favoriser le pompage à basse température en augmentant le temps de relaxation, mais nous allons voir que les variations en général très rapides de  $\alpha$  conduisent souvent à la conclusion inverse.

Le tableau ci-dessous rappelle les différentes conditions qui sont intervenues dans la discussion.

$4\pi R^2 n \ll 4\pi R^3 N/3$	: densité volumique constante
entraîne	: $1/T_V = 3\sqrt{V}/4R$ pour une sphère de rayon $R$
<hr/>	
$\lambda \gg R$	: régime moléculaire
entraîne	: $1/T_R = \alpha/T_V$
<hr/>	
$\lambda \ll R$	: régime de diffusion
$\alpha \ll \lambda/R$	: orientation homogène dans la cellule
entraîne	: $1/T_R = \alpha/T_V$
$\alpha \gg \lambda/R$	: orientation inhomogène
entraîne	: $1/T_R \simeq 1/\tau_d$

## B) UN MODELE SIMPLE DE LA RELAXATION SUR LA PAROI

Toute la physique de la relaxation sur la paroi est contenue dans le paramètre  $\alpha$ . Il nous faut d'abord examiner si la surface est toujours parfaitement définie, par exemple s'il ne se forme pas un film d'hélium qui aurait pour effet de modifier sensiblement l'ensemble des propriétés de la surface. Il nous faut ensuite évaluer la valeur de  $\alpha$  et l'amplitude de ses variations avec la température.

Des théories de la relaxation par adsorption sur la paroi ont été formulées par Bouchiat [32] et par Fitzsimmons et coll [16]. N'ayant fait aucune étude détaillée des phénomènes de relaxation à basse température, nous n'essayerons pas d'améliorer ces théories. Au contraire, nous utiliserons un modèle extrêmement simple, en nous contentant de revenir sur la signification physique des résultats.

### a) Hypothèses fondamentales

Il existe une phase gazeuse (densité volumique  $N$ ) et une phase adsorbée (densité superficielle  $n$ ). L'orientation de la phase gazeuse est couplée à celle de la phase adsorbée par le terme de désorption [16], et elles évoluent en général avec deux constantes de temps très différentes. Cependant il est facile de démontrer que le poids de la constante de temps courte dans l'évolution des deux orientations est négligeable si la proportion d'atomes adsorbés est très faible, c'est-à-dire si l'on a :

$$4 \pi R^2 n \ll \frac{4}{3} \pi R^3 N \quad \text{ou} \quad n \ll \frac{R}{3} N$$

On retrouve la condition (I-2) dite de "densité volumique constante". L'orientation longitudinale dans le gaz évolue alors avec une seule constante de temps, la plus longue, qui est le temps de relaxation  $T_R$  calculé précédemment (voir Appendice I).

Nous supposerons cette condition vérifiée dans toute la suite. Remarquons que l'orientation dans la phase adsorbée n'est pas détectable dans nos expériences, et qu'elle évolue en outre avec la même constante de temps.

Nous allons introduire trois nouvelles grandeurs. On appelle "probabilité de capture" la probabilité  $\beta$  pour que l'atome reste collé sur la paroi un temps plus long que le temps de collision élastique.



Le temps de séjour  $t_S$  est le temps de séjour moyen de l'atome sur la paroi. Il est relié simplement à la densité  $n$  des atomes adsorbés. Pour une cellule sphérique, nous pouvons écrire à l'équilibre :

$$4 \pi R^2 \frac{n}{t_S} = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{N}{T_V} \beta \quad \text{si} \quad 4 \pi R^2 n \ll \frac{4}{3} \pi R^3 N \quad (\text{I-5})$$

Le temps de relaxation  $T_A$  est l'inverse de la probabilité de relaxation par unité de temps dans la phase adsorbée. Pour  $n'$  atomes orientés sur la surface, et pendant le temps  $dt$  :

$$- n' \frac{dt}{T_A} \text{ atomes sont désorientés}$$

$$- n' \frac{dt}{t_S} \text{ atomes quittent la surface}$$

La probabilité de désorientation d'un atome au cours d'une interaction avec la surface est :

$$\alpha = \frac{1/T_A}{1/T_A + 1/t_S} \beta = \frac{t_S}{t_S + T_A} \beta \quad (\text{I-6})$$

En toute rigueur il faut ajouter à ce résultat la probabilité de désorientation au cours d'un choc élastique avec la paroi, multipliée par  $1-\beta$ . Ce second terme est négligeable tant que le temps de séjour  $t_S$  est long devant le temps de collision élastique, car le coefficient  $\beta$  n'est jamais très petit devant 1 [33].

Le calcul de  $\alpha$  exposé ci-dessus suppose que les propriétés de la paroi sont constantes dans l'espace et dans le temps. Ce calcul exclut par exemple le cas de deux sortes de sites sur la paroi, correspondant à des temps de séjour ou à des temps de relaxation très différents. Ce cas a été traité dans les Appendices de la thèse de A.M. Bonnot [34].

#### b) Collisions fortes et collisions faibles

Nous supposerons en général que la probabilité de capture  $\beta$  vaut 1, de manière à pouvoir négliger les collisions élastiques sur la paroi.

Le cas des collisions fortes correspond à  $\alpha \approx 1$ , c'est-à-dire :

$$T_A \lesssim t_S$$

L'atome est pratiquement désorienté au cours d'une seule interaction avec la paroi. Le temps de relaxation longitudinal est alors de l'ordre de  $\tau_d$  :

$$T_R \approx \tau_d$$

L'orientation de la phase gazeuse est inhomogène, et on peut démontrer que celle de la phase adsorbée est très faible, et de plus tend vers zéro en même temps que  $T_A/t_S$ .

Le cas des collisions faibles,  $\alpha \ll 1$ , correspond à :

$$T_A \gg t_S \quad \alpha \approx t_S/T_A \quad (\text{ou } \alpha \approx \beta t_S/T_A \text{ si } \beta \neq 1)$$

Il faut un grand nombre de collisions sur la paroi pour désorienter un atome. D'après le paragraphe A) le temps de relaxation longitudinal peut prendre deux expressions différentes.

- $1 \gg \alpha \gg \lambda/R$

L'orientation est inhomogène dans la phase gazeuse. La paroi reste "fortement relaxante" (bien que les collisions soient faibles) et le temps de relaxation longitudinal reste de l'ordre de grandeur de  $\tau_d$ .

- $\alpha \ll \lambda/R$

C'est la "condition d'homogénéité de l'orientation". La paroi est "faiblement relaxante" et puisque  $\alpha$  se réduit à  $t_S/T_A$ , on a :

$$T_R = T_V \frac{T_A}{t_S} \quad (\text{ou } T_R = T_V \frac{T_A}{t_S} \frac{1}{\beta} \text{ si } \beta \neq 1) \quad (I-7)$$

On peut démontrer que l'orientation de la phase adsorbée est la même que celle de la phase gazeuse.

### c) Relaxation dans le cas du rétrécissement par le mouvement

Soit  $\omega_r$  la valeur quadratique moyenne de la perturbation aléatoire responsable de la désorientation, et  $t_c$  son temps de corrélation. Si la condition :  $\omega_r t_c \ll 1$  (rétrécissement par le mouvement) est satisfaite, le temps de relaxation dans la phase adsorbée, en champ magnétique faible, est donné par [35] :

$$\frac{1}{T_A} = \omega^2 r t_c \quad (\text{I-8})$$

pourvu que (condition dite de "rétrécissement extrême") :

-  $\gamma B_0 = \omega_0 \ll 1/t_c$  ( $\gamma$  : rapport gyromagnétique,  $B_0$  : champ magnétique statique).

La condition de rétrécissement par le mouvement équivaut à :

$$\frac{t_c}{T_A} \ll 1$$

Elle est semblable à la condition  $t_S/T_A \ll 1$ , caractéristique des collisions faibles. Le temps de corrélation  $t_c$  peut être égal à  $t_S$ , mais il est tout à fait légitime de supposer, même dans notre modèle simple, que  $t_c$  puisse être plus court que  $t_S$ . Il peut par exemple correspondre à une période de vibration des atomes de la paroi, de l'ordre de  $10^{-11}$  à  $10^{-12}$  s.

La "condition d'orientation homogène"  $\alpha \ll \lambda/R$  (paroi peu relaxante) s'écrit aussi  $\frac{t_S}{T_A} \ll \frac{\lambda}{R}$ . Nous avons deux cas [32] :

$$- t_c = t_S, \quad \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \omega^2 r t_S^2 \quad (\text{I-9})$$

$$- t_c < t_S, \quad \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \omega^2 r t_S t_c \quad (\text{I-10})$$

La "qualité de la paroi"  $1/\alpha$  vaut  $1/\omega_r^2 t_S^2$  ou  $1/\omega_r^2 t_S t_c$  suivant le cas. La paroi est d'autant meilleure que l'intensité des perturbations désorientantes  $\omega_r$  est plus faible, et que les temps d'interaction  $t_S$  et  $t_c$  sont plus courts.

Nous allons supposer que  $\omega_r$ , et  $t_c$  dans le cas où il est distinct de  $t_S$ , varient peu avec la température et nous les prendrons constants. Il nous reste à examiner le point le plus important, la variation de  $t_S$  avec la température.

### C) VARIATION DU TEMPS DE SEJOUR AVEC LA TEMPERATURE

A l'équilibre thermodynamique les atomes se répartissent entre la phase adsorbée et la phase gazeuse suivant la loi de Boltzmann. Pour calculer  $n$  et  $N$  il faut connaître le nombre de sites sur la paroi, et leur énergie (par rapport à celle d'un atome immobile dans la phase gazeuse). La connaissance

de la probabilité de capture  $\beta$  permet de calculer le temps de séjour en écrivant le bilan des deux phases.

Une fois de plus nous allons utiliser un modèle très simple. A partir de ce modèle nous calculerons un ordre de grandeur de  $t_S$  et sa variation avec la température. Nous essayerons aussi de préciser s'il existe une température en dessous de laquelle notre modèle cesse d'être vraisemblable.

a) Hypothèse de la paroi non saturée

Il existe plusieurs calculs de  $n/N$  suivant les hypothèses utilisées. Nous allons en rappeler deux. Le premier consiste à admettre qu'il existe sur la paroi des sites identiques, d'énergie  $-E_a$ , de densité superficielle  $1/s$ . Ce type de calcul a été utilisé par exemple par Pollock et coll [36].

$$\frac{n}{N} = \frac{\frac{1}{s} \exp + \frac{E_a}{k\theta}}{\frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2Mk\theta}} p^2 dp} = \frac{h^3}{(2\pi Mk\theta)^{3/2}} \frac{1}{s} e^{+\frac{E_a}{k\theta}}$$

( $M$  : masse de l'atome,  $p$  : impulsion,  $\theta$  : température). Appelons  $\lambda_q$  la longueur d'onde de de Broglie  $\frac{h}{mv}$ . On peut aussi écrire :

$$\frac{n}{N} = \frac{8}{\pi^3} \lambda_q^3 \frac{1}{s} e^{+\frac{E_a}{k\theta}}$$

Dans le second calcul, on admet que les atomes adsorbés, qui sont toujours dans un puits de potentiel à une dimension et à un seul état d'énergie  $-E_a$ , possèdent les degrés de liberté de translation parallèlement à la surface. Ils forment donc un gaz à deux dimensions.

$$\begin{aligned} \frac{n}{N} &= \frac{\frac{2\pi}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{k\theta} \left( \frac{p^2}{2M} - E_a \right)} p dp}{\frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2Mk\theta}} p^2 dp} = \frac{h}{(2\pi Mk\theta)^{1/2}} e^{+\frac{E_a}{k\theta}} \\ &= \frac{2}{\pi} \lambda_q e^{+\frac{E_a}{k\theta}} \end{aligned}$$

Les résultats des deux calculs diffèrent dans le rapport  $\frac{4}{\pi^2} \frac{\lambda_q^2}{s}$ . A température ordinaire ce rapport est inférieur à 0,1, puisque on a  $\lambda_q \sim 1\text{\AA}$  et  $s > 10\text{\AA}^2$  [47]. En revanche il est voisin de 1 à 4,2 K. Dans la suite nous garderons les résultats du premier calcul.

En appliquant la statistique de Boltzmann, nous avons fait l'hypothèse que la densité des atomes est suffisamment faible (gaz de fermions non dégénéré), ce qui entraîne également que l'on peut négliger les interactions atome-atome. C'est toujours le cas bien sur en phase vapeur à nos pressions, mais pour la phase adsorbée sur la paroi, il faut que soit réalisée la condition :

$$ns \ll 1 \quad (\text{I-11})$$

C'est la condition dite de "paroi non saturée".

Avec  $s \simeq 10\text{\AA}^2$ , la condition s'écrit  $n \ll 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Elle est en général plus restrictive que la condition de "densité volumique constante" (I-2). Cette dernière s'écrit  $n \ll RN/3$ , soit, pour une pression de remplissage de 1 torr à 300K,  $n \ll 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Notons la signification de l'appellation "densité volumique constante": le nombre d'atomes dans la cellule reste à peu près constant pendant que la température diminue.

La situation physique est illustrée par la figure 3. L'atome adsorbé en contact avec la paroi est à l'intérieur d'un puits de potentiel formé par la partie attractive de l'interaction avec les atomes de la paroi. Le puits de potentiel peut compter plusieurs niveaux d'énergie, mais à basse température pratiquement seul le niveau le plus bas sera occupé.

Quand la condition  $ns \ll 1$  n'est plus vérifiée, on ne peut plus négliger les atomes qui participent à une seconde couche (à la distance  $R_2$  de la paroi). Il est clair que le puits de potentiel n'est pas le même si l'atome de gaz est en contact non pas avec les atomes de la paroi, mais avec d'autres atomes adsorbés. Ceci est particulièrement vrai pour l'atome d'hélium, qui n'interagit que faiblement avec ses semblables. Par exemple à 4.2 K l'énergie d'adsorption  $E_a$  sur le verre est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  (100 cal/mole) alors que la chaleur de vaporisation  $E_v$  est de l'ordre de  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  (20 cal/mole) [37].

#### b) Calcul du temps de séjour

On peut calculer le temps de relaxation  $T_R$  sans utiliser le temps de séjour  $t_S$ , à condition que  $t_S$  soit suffisamment court, c'est-à-dire que le couplage entre la phase gazeuse et la phase adsorbée soit assez rapide. Si l'hypothèse des "collisions faibles" :

$$t_S \ll T_A$$

est satisfaite , les orientations dans les deux phases sont égales, et les aimantations sont proportionnelles aux nombres d'atomes.

Par définition la vitesse de relaxation est proportionnelle à :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N \frac{1}{T_R} = 4 \pi R^2 n \frac{1}{T_A}$$

(le premier membre correspond à la définition de  $T_R$  , le second à la définition de  $T_A$  , la relaxation sur la paroi constituant la seule perte de moment cinétique). On trouve :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3}{R} \frac{n}{N} \frac{1}{T_A} \quad (I-12)$$

Si  $T_A$  ne dépend pas de la température (ce qui veut dire qu'il en est de même du temps de corrélation  $t_c$  ), on trouve que  $1/T_R$  varie comme  $n/N$  , c'est-à-dire grossièrement en  $\exp \frac{E_a}{k\theta}$  ( en négligeant la variation en  $\theta^{-1/2}$  ou  $\theta^{-3/2}$  du facteur pré-exponentiel).

Nous avons vu que la formule générale qui donne  $T_R$  fait intervenir le temps de séjour  $t_S$ . On obtient ce dernier en écrivant l'égalité du flux adsorbé et du flux désorbé par unité de surface :

$$\frac{n}{t_S} = \frac{1}{4} \beta N \bar{V} \quad \text{ou} \quad t_S = \frac{n}{N} \frac{4}{\beta \bar{V}} \quad (I-13)$$

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \frac{\frac{n}{N} \frac{4}{\beta \bar{V}}}{\frac{n}{N} \frac{4}{\beta \bar{V}} + T_A} \beta \quad (I-14)$$

Dans l'hypothèse  $t_S \ll T_A$  , on retrouve les résultats du calcul précédent, en remplaçant  $T_V$  par sa valeur  $4R/3V$  (formule I-1) :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3\bar{V}}{4R} \frac{n}{N} \frac{4}{\beta \bar{V}} \frac{1}{T_A} \beta = \frac{3}{R} \frac{n}{N} \frac{1}{T_A}$$

En utilisant la valeur de  $n/N$  déduite du premier calcul, nous retrouvons la loi de Frenkel [38] [67]

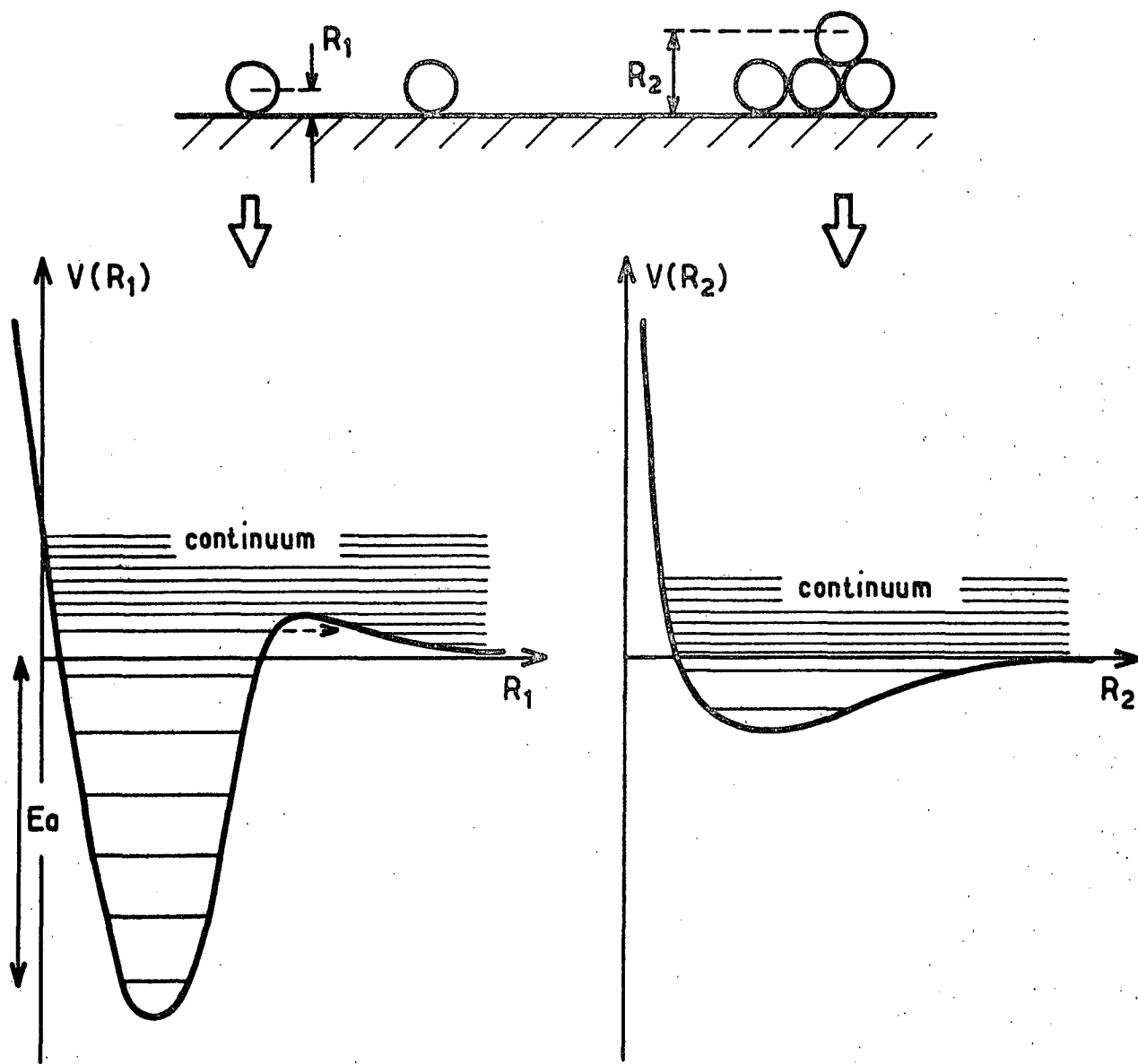


Fig . 3

Adsorption d'un atome sur une paroi

$$t_S = t_S^0 \exp \frac{E_a}{k\theta} \quad \text{avec} \quad t_S^0 = \frac{32}{\pi^3} \cdot \frac{1}{\beta} \frac{h^3}{M^3 \bar{V}^4} \frac{1}{s}$$

Le facteur pré-exponentiel varie comme  $\theta^{-2}$ , mais cette variation est lente comparée à celle de l'exponentielle dans la région  $k\theta \ll E_a$ . La constante  $t_S^0$  est de l'ordre de grandeur de  $\frac{h^3}{M^3 \bar{V}^4} \frac{1}{s} = \frac{\lambda_q^3}{\bar{V}} \frac{1}{s}$ . Aux basses températures elle vaut  $10^{-11}$  s (en prenant  $\lambda_q = 6\text{\AA}$ ,  $\bar{V} = 2 \cdot 10^2 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $s = 10 \text{\AA}^2$ ).

c) Limites de validité du calcul de  $n/N$ .

Il faut que soit satisfaite la condition de "paroi non saturée"  $ns \ll 1$  (ce qui entraîne en général que la condition de "densité volumique constante" est aussi vérifiée). D'après (I-13) la condition sur  $t_S$  est :

$$t_S \ll \frac{4}{\beta \bar{V} N s} \quad (\text{I-15})$$

Notons que  $\bar{V}Ns/4$  n'est autre que la fréquence des collisions des atomes sur un élément de la paroi de surface  $s$ .

Cette condition fait intervenir  $N$ . Pour une pression de remplissage de 1 torr à 300 K ( $N = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) on trouve à basse température :

$$t_S \ll 10^{-5} \text{ s} \quad (\text{par exemple } t_S \leq 10^{-6} \text{ s})$$

Les calculs précédents s'appliquent donc aux temps de séjour plus courts que  $10^{-6}$  s. Par rapport à la température ordinaire, pour laquelle  $t_S$  se réduit au temps de collision élastique  $10^{-12}$  s, ceci représente une variation dans un rapport  $10^6$ . Pour le temps de relaxation  $T_R$ , qui varie comme  $t_S^{-2}$  (formule I-9) ou  $t_S^{-1}$  (formule I-10), ces calculs peuvent expliquer des variations avec la température dans un rapport  $10^{14}$  ou  $10^7$  suivant le cas (et sous réserve que l'on ait  $t_S \ll T_A$ ).

Que se passe-t-il quand le produit  $ns$  n'est plus très petit par rapport à 1 ? D'abord se manifestent les forces à distance entre atomes d'hélium et l'empêchement stérique (pour  $ns \sim 1$ ), pendant que se constitue la deuxième couche d'atomes. Pour un recouvrement tel que l'on ait  $ns < 1$ , nous conserverons la probabilité de désorption par unité de temps  $1/t_S$  donnée par la loi de Frenkel <sup>☆</sup>, et nous calculerons une nouvelle valeur de  $n/N$  qui tienne compte du fait que deux atomes ne peuvent occuper le même site.

---

☆) En réalité le calcul de  $t_S$  basé sur la statistique de Boltzmann est déjà erroné, du fait de la faible distance entre les atomes sur la paroi.

---



Toujours dans le cadre de notre modèle simple nous allons faire l'hypothèse suivante : les seuls atomes qui contribuent au flux entrant de la phase adsorbée sont ceux qui heurtent la paroi nue. Les atomes qui rencontrent un atome identique déjà adsorbé repartent ou s'échangent. Il nous faut maintenant écrire une nouvelle condition d'équilibre des deux phases.

$$\frac{n}{t_S} = \frac{1}{4} \bar{V} N (1-ns) \beta$$

(1-ns représente la fraction de paroi nue).

$$n \left( \frac{1}{t_S} + \frac{1}{4} \bar{V} N s \beta \right) = \frac{1}{4} \bar{V} N \beta \quad (I-16)$$

Cette nouvelle relation appelle deux remarques.

- Maintenant n est une fonction homographique de N pour une température donnée (donc pour  $t_S$  donné) : c'est une isotherme de Langmuir [39].

- La quantité  $\frac{1}{t_S} + \frac{1}{4} \bar{V} N s \beta$  est l'inverse de la constante de temps de remplissage de la paroi. Elle diffère de  $1/t_S$  si la condition (I-15) n'est pas vérifiée, et elle tend vers  $\bar{V} N s \beta / 4$  quand  $t_S$  devient très long, c'est-à-dire vers la probabilité de capture du "site" de surface s par unité de temps. Ce dernier nombre n'est pas égal à la fréquence effective des captures sur un site de surface s donné puisque celui-ci, à priori, reste occupé pendant un temps  $t_S$  très long. Ce n'est que dans le cas particulier où  $\beta$  est aussi égal à la probabilité d'échange entre un atome adsorbé et un atome incident que  $\bar{V} N s \beta / 4$  est égal à la probabilité par unité de temps de désorption induite par collision. Mais on peut aussi envisager que la probabilité d'échange soit nulle ; on se trouve en présence de la situation toutedifférente d'un gaz d'atomes d'hélium qui rebondissent élastiquement sur une couche d'atomes d'hélium de temps de séjour très long.

Nous allons pour terminer donner le tableau des nouvelles conditions énoncées :

$T_A \lesssim t_S$	Collisions fortes } Collisions faibles }	sur la paroi
$T_A \gg t_S$		
$t_c / T_A = \omega r^2 t_c^2 \ll 1$	Rétrécissement par le mouvement	
$ns \ll 1$	} Paroi non saturée	
$t_S \ll 4 / \beta \bar{V} N s$		

## D) UN EXEMPLE : L'HELIUM $^3\text{He}$

### a) Temps de séjour de $^3\text{He}$

Au premier abord il existe trois différences entre la relaxation sur la paroi de  $^3\text{He}$  et, par exemple, celle de  $^{199}\text{Hg}$ .

- He est très inerte chimiquement et très peu polarisable. L'énergie d'adsorption doit être faible.
- Le pompage optique de  $^3\text{He}$ , en cellule de verre, se fait sans précautions particulières à des températures assez basses (jusqu'à 60K).
- La pression de  $^3\text{He}$  (mesurée à 300 K) est de l'ordre de 1 Torr, le libre parcours moyen  $\lambda$  est de l'ordre de 0,1 mm. On se trouve donc en régime de diffusion.

Nous conserverons  $s = 10\text{\AA}^2$  comme surface élémentaire associée à un atome adsorbé sur la paroi. L'inverse de la fréquence de collision sur  $s$  vaut :

$$\frac{4}{N\bar{v}s} = 10^{-6} \text{ s à } 300 \text{ K et } 10^{-5} \text{ s à } 4,2 \text{ K}$$

Le temps de séjour est très court à température ordinaire. L'énergie d'adsorption  $E_a$  sur une paroi de verre est évaluée à 0,010 eV [<sup>16</sup>], et en prenant  $t_s^0 \approx 10^{-13}$  s on trouve  $t_s \leq 10^{-12}$  s pour  $\theta \geq 60$  K. En dessous de cette température, on s'attend à une augmentation rapide du temps de séjour, qui pourrait atteindre  $10^{-5}$  s aux environs de 10 K. A cette température, la condition  $ns \ll 1$ , c'est-à-dire  $t_s \ll 4/\beta\bar{v}Ns$ , n'est plus satisfaite. Aux températures plus basses la paroi deviendrait complètement saturée.

Une telle situation correspondrait à une fraction des atomes de  $^3\text{He}$  adsorbés sur la paroi (dans le modèle simple  $ns \rightarrow 1$ ) égale à :

$$\frac{3}{R} \frac{n}{N} = \frac{3}{R} \frac{1}{Ns}, \text{ de l'ordre de } 10\% \text{ pour } R=3\text{cm et une}$$

pression de remplissage de 0,3 t. La condition de "densité volumique constante" n'est plus très bien satisfaite.

Un film mince d'hélium, comprenant plusieurs couches atomiques, est susceptible de se former aux très basses températures [<sup>40</sup>] ( $\theta < 1\text{K}$ ).

### b) Relaxation de $^3\text{He}$

Le temps de relaxation longitudinal par collisions sur la paroi, à

température ordinaire, est de l'ordre de  $10^5$  s. L'inverse de la fréquence des collisions sur la paroi  $T_V$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  s.

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \frac{t_s}{T_A} \text{ entraîne } \alpha = \frac{t_s}{T_A} \approx 10^{-10}$$

Prenons  $t_c = t_s \approx 10^{-12}$  s (à 300 K, on a  $E_a/k\theta \approx 0,4$  et  $t_s \approx t_s^*$ ) :

$$\frac{t_s}{T_A} = \omega r^2 t_s^2 \approx 10^{-10} \quad \text{et} \quad T_A \approx 10^{-2} \text{ s}$$

La condition de rétrécissement par le mouvement (hypothèse des "collisions faibles") est alors largement vérifiée. On trouve  $\omega_r \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ , soit, en terme de champ magnétique moyen,  $B_r \sim 0,1 \text{ T}$  (pour le noyau de  $^3\text{He}$ ,  $\gamma_N \sim 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$ ). C'est l'ordre de grandeur du champ créé par un magnéton de Bohr à une distance de  $2\text{Å}$ . Ce résultat paraît assez peu vraisemblable (il correspond à une surface interne de la cellule entièrement constituée d'atomes paramagnétiques) et remet en cause le modèle simple de la surface homogène.

Dans l'hypothèse la plus optimiste d'un temps de corrélation  $t_c$  ne dépendant que lentement de  $\theta$ , la vitesse de relaxation  $1/T_R$  croît comme  $t_s$  :

$$\frac{1}{T_R} \approx \frac{1}{T_V} t_s \frac{1}{T_A} \approx \frac{1}{T_V} \omega r^2 t_c t_s \exp \frac{E_a}{k\theta}$$

Elle va croître très vite en dessous de 60K, et atteindra sa limite supérieure lorsque sera réalisée l'une des deux conditions :

$$t_s \approx \frac{4}{sNv\beta} \quad \text{ou} \quad \alpha \approx \frac{t_s}{T_A} \gg \frac{\lambda}{R} \quad (\text{si } \frac{t_s}{T_A} \ll 1)$$

• La première condition signifie que la paroi commence à être saturée. Puisque la deuxième condition n'est pas vérifiée, le rapport  $t_s/T_A$  est de l'ordre ou inférieur à  $\lambda/R$ , c'est-à-dire très petit devant 1 : le temps de séjour reste assez court pour que la phase adsorbée et la phase gazeuse soient fortement couplées et que leurs orientations soient égales. D'après la formule (I-12) :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3}{R} \frac{n}{N} \frac{1}{T_A} \quad (T_R > \tau_d \text{ puisque } \alpha \ll \lambda/R)$$

Si  $t_c$  et par conséquent  $T_A$  varient peu avec la température,  $1/T_R$  cesse de croître puisque  $n/N$  tend vers une limite. Par exemple, en conservant la valeur de 0,1 pour  $3/RNs$ , on trouve :

$$T_R \rightarrow 10 T_A \approx 0,1 \text{ s}$$

Si en revanche  $t_c = t_s$ , le comportement de  $T_R$  dépend des échanges entre la phase adsorbée et la phase gazeuse. En effet  $t_s$  donc  $T_A$  dépendent de ces échanges, par l'intermédiaire par exemple de la probabilité d'échange entre un atome adsorbé et un atome incident ( voir § 3) D à la fin du chapitre ).

- La deuxième condition s'écrit, suivant le cas :

$$\omega_r^2 t_s^2 \gg 10^{-2} \quad \text{ou} \quad \omega_r^2 t_s t_c \gg 10^{-2}$$

Elle signifie que la paroi est totalement relaxante, et que le temps de relaxation est égal au temps de diffusion  $\tau_d$ . Toujours dans le cadre de notre modèle de paroi homogène, on obtient numériquement  $t_s \gg 10^{-8}$  s (cas  $t_c = t_s$ ) ou  $t_s \gg 10^{-5}$  s (cas où l'on choisit  $t_c = 10^{-11}$  s à basse température).

## II) Montage expérimental

Le choix du montage expérimental a été déterminé par trois sortes de considérations .

- L'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  avait été obtenue jusqu'à 50K. D'autre part, un grand nombre d'expériences ne sont intéressantes que dans la zone des très basses températures. En conséquence, nous avons opté pour un cryostat à hélium liquide.
- Les expériences à 4.2 K, température de l'hélium liquide sous pression normale, sont de loin les plus simples du point de vue technologique. Ce sont donc les plus intéressantes, sinon du point de vue du physicien, du moins du point de vue d'éventuelles applications.
- Les expériences prévues comportant des mesures de temps de relaxation et des mesures de précision, l'échantillon a été placé dans un champ magnétique à la fois homogène et intense pouvant atteindre 400 gauss, dans le but de diminuer la relaxation magnétique dans le cadre de la condition  $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$  [4]. Nous reviendrons sur ce point dans la 2ème partie du chapitre II.

Nous allons décrire les différentes parties du montage.

## A) CRYOSTAT ET SUPPORT DE CELLULE

### a) Le cryostat

Nous avons utilisé un cryostat classique en verre pyrex, avec immersion de la cellule dans l'hélium liquide. Le vase à hélium est représenté sur la figure 4. Sa contenance est de 7l. Le rodage sur la partie supérieure de la collerette permet d'assurer une fermeture étanche grâce à un joint torique. Un robinet permet de pomper l'enceinte à vide entre les deux parois (un pompage en vide primaire est suffisant) en cas de diffusion de l'hélium gazeux à travers le verre, diffusion qui ne se produit qu'à température ordinaire.

Le vase à hélium est entouré d'un vase à azote, de 3l de contenance. L'argenture des deux vases est interrompue pour laisser la place à des fenêtres annulaires au niveau de la cellule. Ces fenêtres autorisent une ouverture des faisceaux lumineux de l'ordre de  $f/1$ .

Nous n'avons pas évalué la dépolarisation des faisceaux lumineux par les parois cylindriques de pyrex. L'ébullition du bain d'hélium liquide est invisible à l'oeil nu. L'ébullition du bain d'azote est par contre bien visible, mais ne semble pas diminuer sensiblement le rapport signal/bruit avec notre détection. En revanche, la présence fréquente de petits cristaux de glace dans l'azote provoque de lentes fluctuations d'intensité qui s'avèrent gênantes.

### b) Support de cellule

Un schéma du support de cellule est représenté sur la figure 5. Il est constitué pour l'essentiel par deux plaques minces en Altuglas, positionnées sur deux tiges filetées de nylon. L'ensemble est fixé au couvercle du cryostat par l'intermédiaire de trois longs tubes d'acier inoxydable 18-10 de diamètres  $9,6 \times 10$ . Deux écrans anti-radiation en laiton poli diminuent les pertes thermiques du cryostat.

Le montage comporte un thermomètre sensible jusqu'à 1K. (thermomètre à résistance de couche mince "Thor Cryogenics" modèle 7010). Ce thermomètre

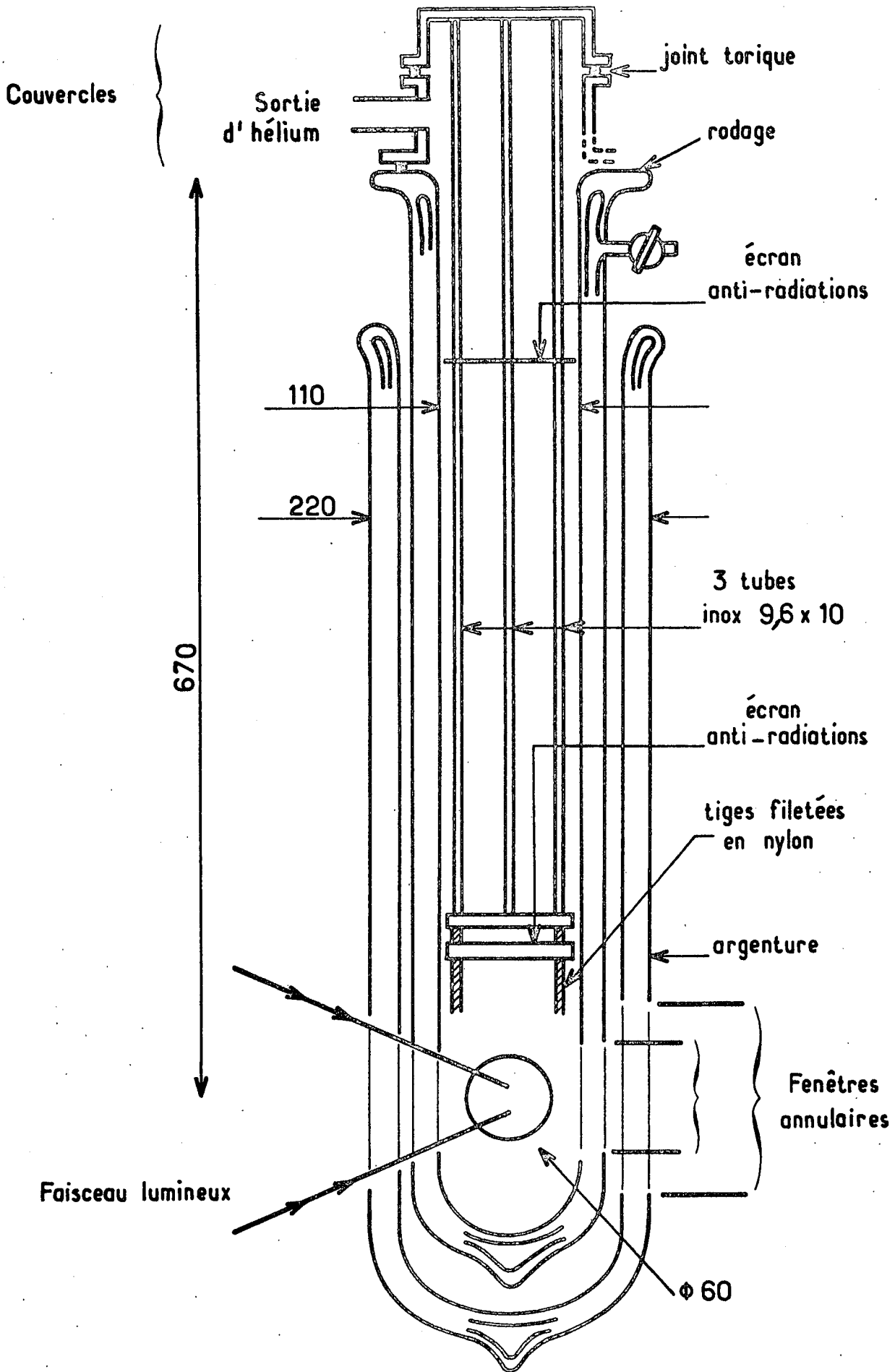


Fig. 4

Cryostat (échelle 1/4)

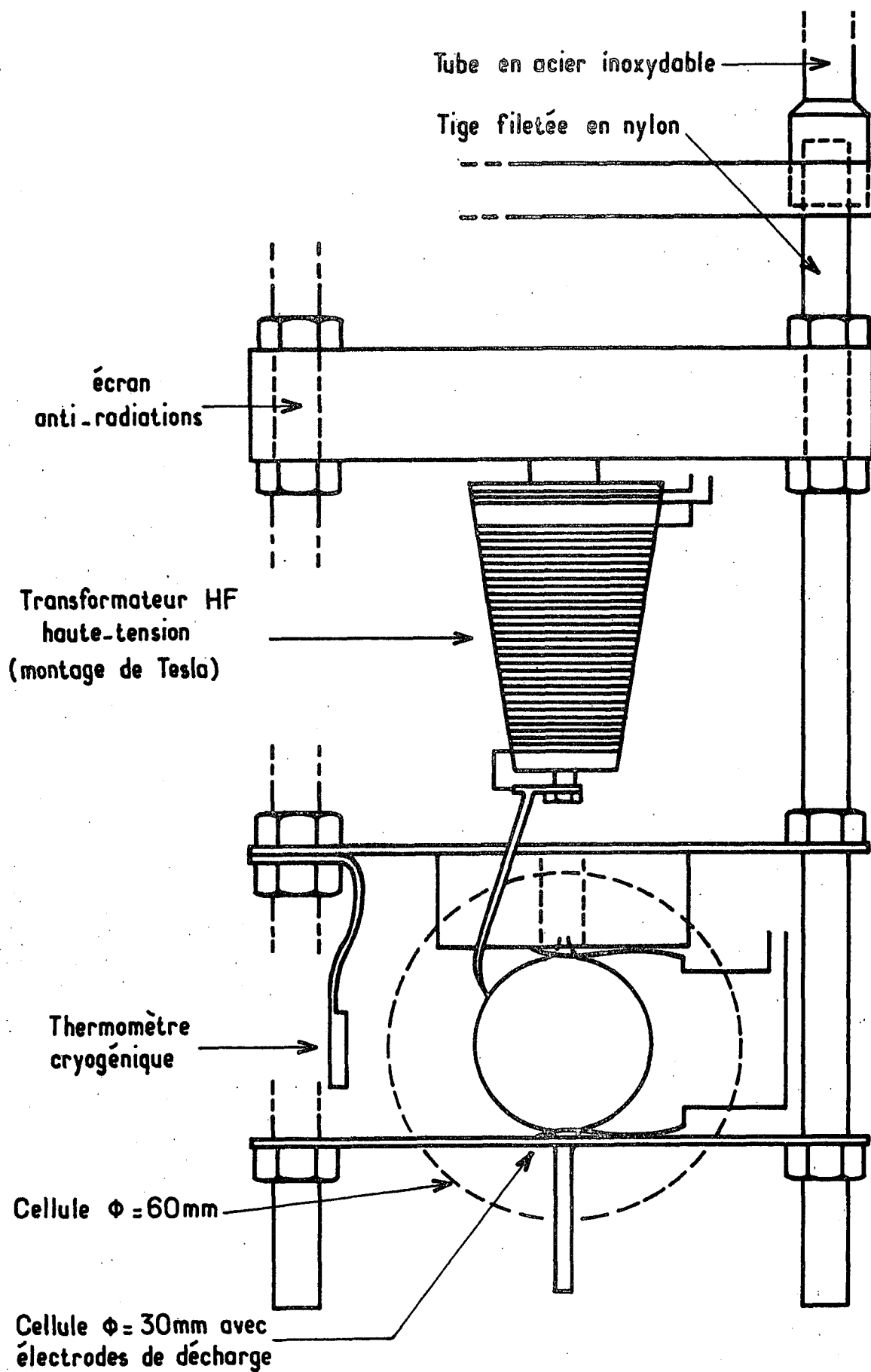


Fig. 5

Support de cellule

est légèrement magnétique et a été éloigné de la cellule lors de la mesure des temps de relaxation très longs (plus de 10 heures). Sa médiocre reproductibilité ne permettait pas d'espérer une précision meilleure que 0,5K.

Les fils de décharge qui descendent du couvercle du cryostat sont maintenus à une distance de l'ordre de 1 cm des parties métalliques. Ceci permet d'éviter l'apparition de décharges au sein de l'hélium gazeux sous pression atmosphérique (dans les parties chaudes du cryostat).

Les électrodes de la décharge sont constituées par des lames de cuivre. Il convient d'éliminer, au contact de la cellule, le cuivre étamé, la soudure à l'étain et en général tout ce qui peut être supraconducteur à 4.2 K. Il semble que ces corps puissent perturber la mesure des longs temps de relaxation en déformant les lignes magnétiques au voisinage de la cellule.

### c) Performances

Le refroidissement du vase à hélium depuis 80K exige 2l d'hélium liquide, et chaque transfert consomme au plus 9l. Le volume compris entre le haut du support de cellule et le fond du vase étant de 1l, il reste 6l d'hélium réellement utilisables.

En l'absence de faisceau lumineux et de décharge, la consommation est inférieure à 0,3l d'hélium liquide à l'heure. La taille des cellules, et l'obligation d'utiliser des faisceaux lumineux largement ouverts, imposent des fenêtres d'une dimension inhabituelle ; mais leur refroidissement à 77K limite vraisemblablement leur contribution aux pertes à moins de 0,1 l/h. L'autonomie est de 20 heures, ce qui s'est avéré utile lors de la mesure des longs temps de relaxation. En cours de pompage optique, la consommation s'élève jusqu'à 0,35 l/h, mais un transfert de 7 litres suffit pour une journée de travail.

En pompant sur le bain d'hélium liquide à l'aide d'une pompe à palette de 40 m<sup>3</sup>/h, on peut atteindre une température de 1.6 K avec une consommation d'hélium liquide inférieure à 2 litres.

Une fois le vase à hélium vide, la température remonte à raison de 7K/h (dans l'intervalle 5K-40K) pendant le réchauffement du cryostat. Il est alors possible de faire " au vol " des expériences à diverses températures,



par exemple la mesure de temps de relaxation suffisamment courts (inférieurs à 20 s).

## B) POMPAGE OPTIQUE - DETECTION

Le dispositif expérimental, schématisé sur la figure 6, a déjà été décrit dans la thèse de Doctorat d'Etat de M. LEDUC [42].

### a) Pompage optique

La lampe contient en général le même isotope que la cellule (mais sous une pression de 4 à 7 t). En effet, à 4.2 K et aux pressions auxquelles nous opérons, les collisions dépolarisantes du niveau  $2^3P$  dans la cellule restent peu nombreuses et le pompage est un "pompage Kastler". Les cellules utilisées sont en général des sphères de verre Pyrex, de diamètre 60 mm ou 30 mm.

On trouvera des renseignements plus précis sur les lampes et la procédure de remplissage des cellules dans la référence [43].

Le champ statique  $B_0$  est créé par des bobines de grand diamètre (70 cm) en position de Helmholtz. Le champ maximum est de 400 G. L'homogénéité est de plusieurs  $10^{-5}$  sur une cellule de 60 mm de diamètre, et de plusieurs  $10^{-6}$  sur une cellule de 30 mm (mesurée à 200 G à l'aide d'une sonde à résonance de protons). La composante verticale du champ terrestre est compensée.

Pour positionner la cellule exactement au centre des bobines, on déplace en bloc le vase à hélium à l'intérieur du vase à azote.

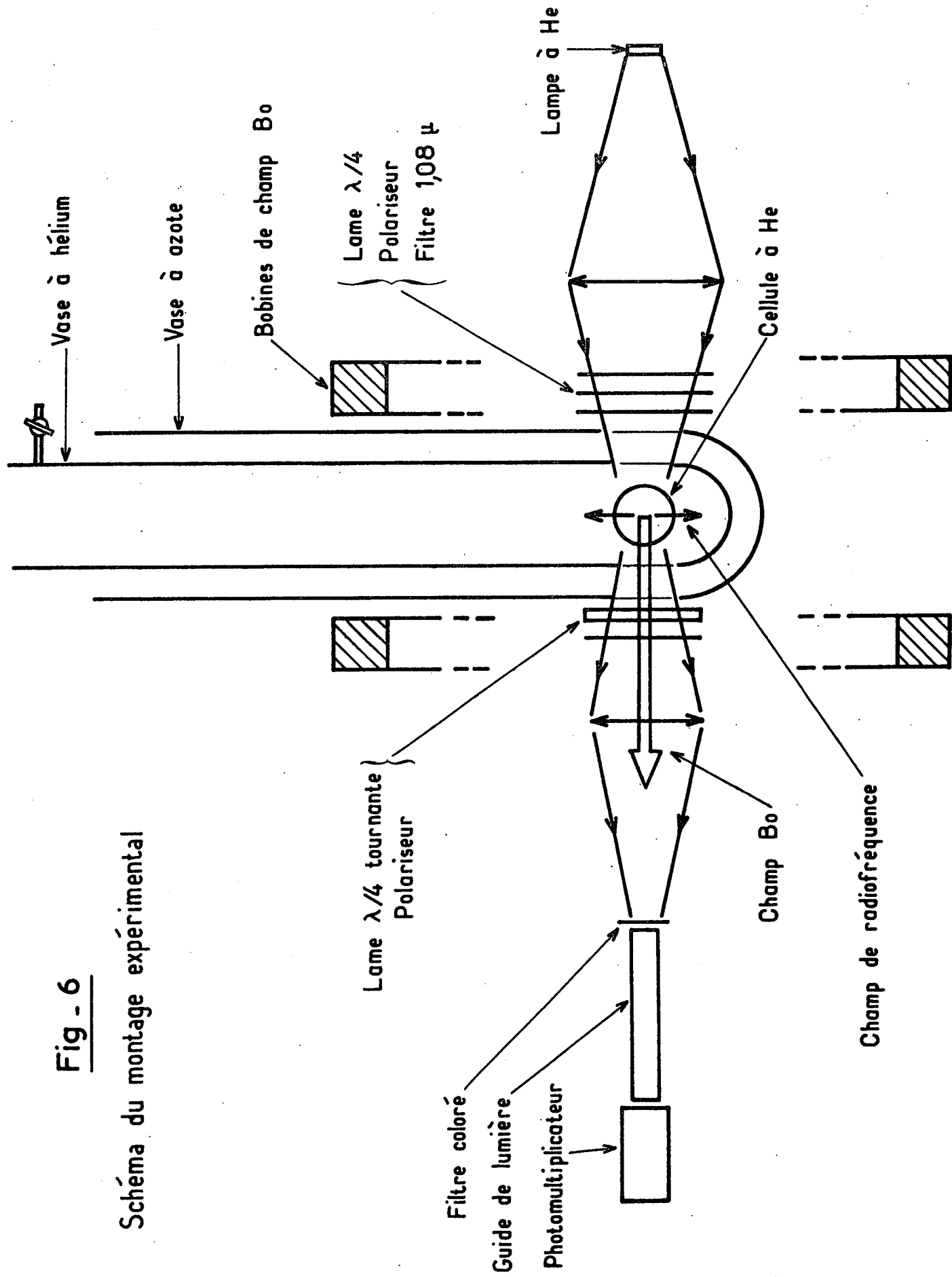
### b) Détection

L'orientation nucléaire du fondamental de  $^3He$  est détectée par voie optique, c'est-à-dire par l'intermédiaire du couplage du niveau  $1^1S_0$  avec les niveaux excités. Ce couplage peut être direct (collisions électroniques) ou passer par l'intermédiaire du niveau métastable  $2^3S_1$  (échange de métastabilité). La méthode de détection repose sur les hypothèses suivantes [44] :

- Le spin nucléaire n'est pas affecté par les diverses collisions qui excitent l'atome fondamental.
- Le couplage hyperfin a le temps d'agir pendant la durée de vie de l'état excité, et a pour effet d'orienter le moment cinétique électronique.

**Fig - 6**

**Schéma du montage expérimental**



On détecte le taux de polarisation circulaire de la lumière émise par la décharge. Puisque les différentes composantes hyperfines ne sont pas séparées, l'observable mesurée est  $\langle J_z \rangle$ . Cette méthode, mise au point par F. Laloë, est celle qui donne le meilleur rapport signal/bruit [44].

Le montage expérimental se compose d'une lame  $\lambda/4$  tournante suivie par un polariseur fixe. La composante continue du signal sert à repérer l'intensité de la décharge. La composante à la fréquence double de celle de la lame  $\lambda/4$  tournante est détectée par un amplificateur synchrone et envoyée sur un enregistreur. Sauf indication contraire, on opère sur les raies  $5877 \text{ \AA}$  ( $3^3D \rightarrow 2^3P$ ) et  $6678 \text{ \AA}$  ( $3^1D \rightarrow 2^1P$ ) qui sont faciles à isoler par un filtre coloré Kodak Wratten 22 (voir figure 7).

### C) DISPOSITIF DE DECHARGE

Les conditions d'allumage et d'entretien d'une décharge dans de l'hélium pur devraient être les mêmes à 300 K et 4,2 K. En effet la "température" des électrons dans une décharge faible est évaluée à 30.000 K et l'énergie nécessaire à l'excitation des premiers niveaux est de 20 eV (250 000 K). Pour des décharges faibles, les températures atomique et électronique sont pratiquement indépendantes, et il semble que la température du gaz ne puisse jouer aucun rôle.

Nous verrons qu'il n'en est rien. A toute température l'allumage de la décharge dans nos expériences est d'autant plus difficile que la pression dans la cellule est plus faible et que le diamètre est plus petit. Ceci s'explique en considérant la probabilité qu'a l'électron de rencontrer la paroi au cours d'une oscillation du champ électrique (pour une fréquence donnée) : elle croît rapidement au-dessous d'une certaine pression ou d'un certain rayon de la cellule. La perte d'énergie devient alors importante, et la tension d'allumage devient très grande [45]. Il semble que cet effet soit très marqué à basse température, dans la gamme des pressions que nous utilisons.

L'allumage de la décharge devenant très problématique à 4.2 K, surtout pour les cellules de 30 mm de diamètre, il a fallu installer un éclateur à demeure près de la cellule. De telles difficultés ne se manifestent pas à température ordinaire, pour des raisons que nous ne connaissons pas. Il est possible qu'à 300 K des traces d'impuretés facilement ionisables abaissent le potentiel disruptif du gaz.

### a) Dispositif de décharge

La fréquence choisie pour la décharge est de 10 Mhz , et est délivrée par un oscillateur à quartz. La puissance est fournie par un amplificateur large bande de 10 W, la tension par un transformateur avec secondaire accordé, placé près du couvercle du cryostat . Une fraction de watt suffit pour entretenir la décharge.

L'éclateur est composé des diverses pièces d'un testeur de vide HF (Edwards High Vacuum Ltd). Le transformateur secteur et le rupteur restent à l'extérieur du cryostat, pendant que le transformateur haute-fréquence du montage de Tesla prend place près de la cellule. Le secondaire est relié à une pointe de cuivre en contact avec la paroi de la cellule (figure 5).

Le rupteur fournit des impulsions de HF de l'ordre de 1500 V qu'il est facile d'amener à travers le vase à hélium jusqu'à la cellule . Le transformateur haute-fréquence fournit une tension de plusieurs dizaines de KV, directement appliquée à la cellule.

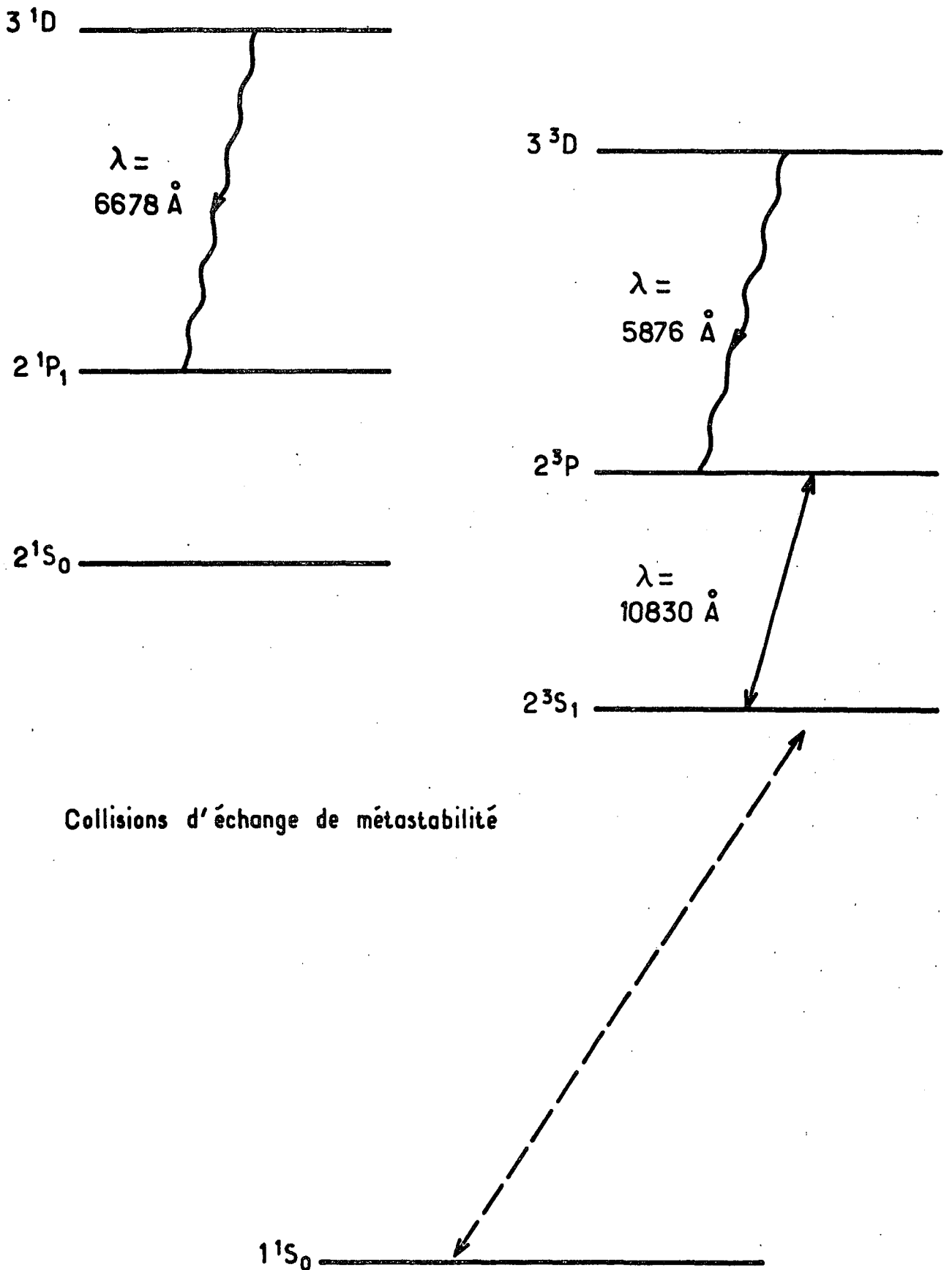
Un schéma de l'éclateur est représenté figure 8.

### b) Commande de l'éclateur

Comme nous le verrons par la suite, nous avons été obligé de chercher le système d'allumage de la décharge qui perturbe le moins possible une orientation nucléaire pré-existant dans la cellule.

Les séries d'impulsions HF délivrées par l'éclateur sont représentées sur la figure 8. L'expérience montre qu'en présence de la décharge localisée mais violente associée à ces impulsions, l'orientation nucléaire est détruite en quelques dixièmes de seconde. Ceci interdit une commande manuelle de l'éclateur.

Le problème a été résolu en interrompant l'alimentation électrique de l'éclateur à l'aide d'un triac (figure 8). Dans une première version le triac était commandé par un monostable qui arrêta l'éclateur au bout de 10 ms. Le système donne d'assez bons résultats, mais l'allumage de la cellule est aléatoire. Dans une deuxième version, c'est le photomultiplicateur qui contrôle l'intensité de la décharge qui débloque lui-même le triac, après un délai de l'ordre de la milliseconde.



Collisions d'échange de métastabilité

Fig - 7

Niveaux d'énergie de l'atome d'hélium

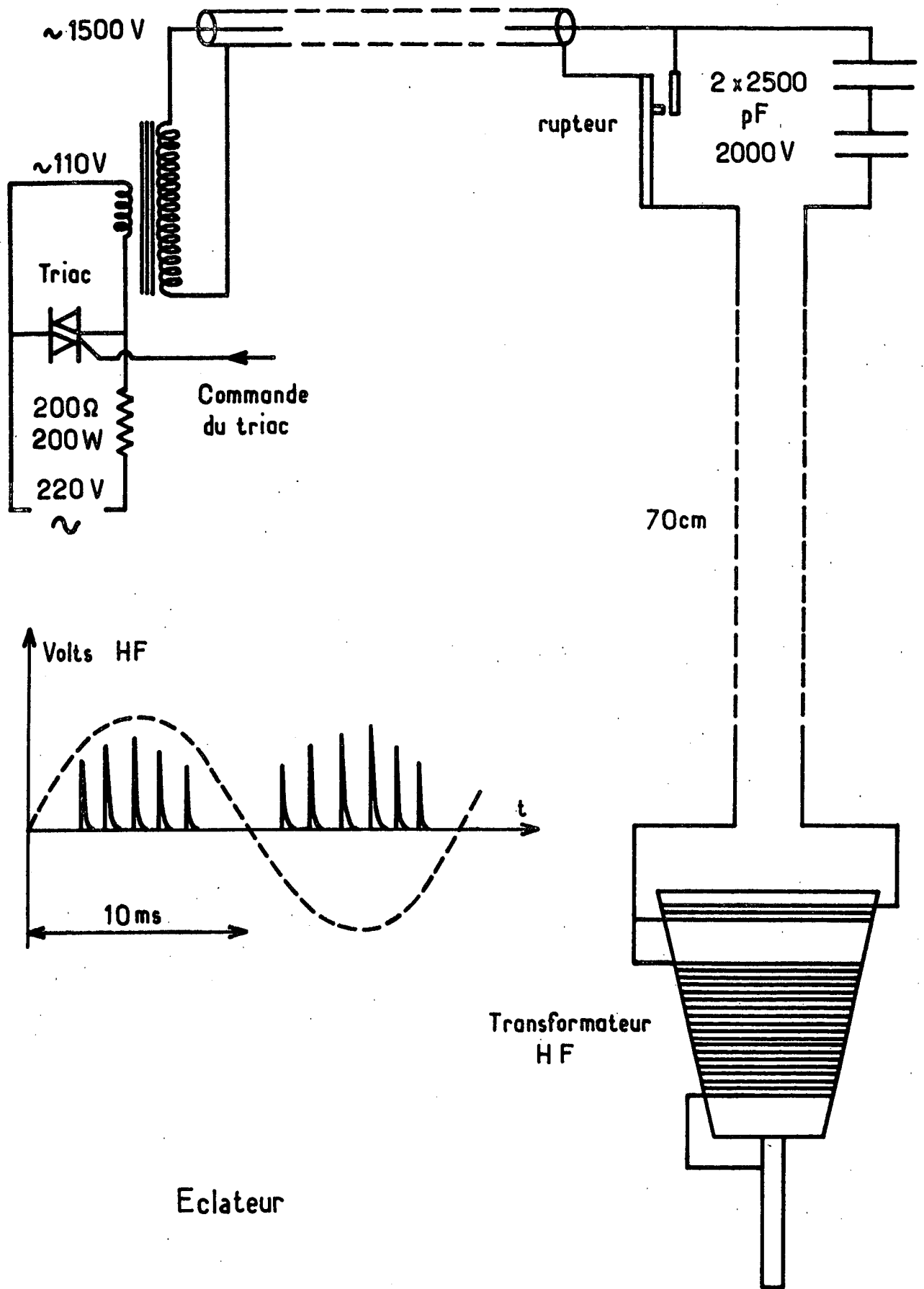


Fig . 8

### III) Expériences préliminaires . Relaxation nucléaire sur le verre.

La première expérience a consisté à immerger une cellule à  $^3\text{He}$  dans l'hélium liquide, et à mesurer le taux de polarisation circulaire  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  de la lumière émise par la décharge. On constate les faits suivants :

- La lumière émise est nettement polarisée .  $\mathcal{P}(\sigma^+) \simeq 1\%$ .
- $\mathcal{P}(\sigma^+)$  n'est pas modifié par l'action de la radiofréquence à la fréquence de résonance nucléaire de  $^3\text{He}$ .
- A la coupure du faisceau de pompage ,  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  ne manifeste aucune constante de temps autre que la constante de temps instrumentale (obturateur ou détection synchroné).

Bien entendu ,  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  s'annule lors du passage en champ  $B_0$  longitudinal nul sous l'effet d'une composante transversale assez grande , et est fortement modifié sous l'action de la radiofréquence à la fréquence de résonance électronique de  $^3\text{He}-2^3\text{S}_1$  (  $F=1/2$  ou  $F=3/2$ ).

L'orientation nucléaire est-elle effectivement nulle, ou bien est-ce notre détection optique qui est inefficace ? Comment expliquer l'existence d'une polarisation circulaire de la lumière émise ? Nous allons essayer de répondre à ces questions.

#### A) ETUDE DE $\mathcal{P}(\sigma^+)$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons fait des mesures à température variable pendant le réchauffement du vase à hélium, une fois l'hélium liquide évaporé . La température  $\theta$  était mesurée par le thermomètre cryogénique placé près de la cellule. Le gradient de température est au maximum de 3K/cm ( à 4.2K) en supposant un flux de chaleur de 50 mW entre la cellule (décharge allumé) et la paroi du cryostat.

##### a) Courbe $\mathcal{P}(\sigma^+)$ fonction de la température

La Figure 9 reproduit une courbe typique  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  . L'allure de cette courbe est la même pour toutes les cellules en verre (Pyrex ou Corning 1720). Elle est caractérisée par un minimum nettement marquée vers 20K :  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  décroît de 40K à 20K , puis croit ensuite jusqu'à

1,6K, atteignant des valeurs supérieures à celles obtenues dans la région des hautes températures.

La courbe en tirets représente  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  en présence d'une radiofréquence saturante à la fréquence de résonance nucléaire (RMN). Le comportement de la diminution relative de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  est encore plus caractéristique : elle passe de 90% à 40 K, à 0 à 20 K. Nous avons le choix entre deux hypothèses pour expliquer ces faits.

- L'orientation nucléaire décroît à partir de 40K et devient nulle pour  $\theta < 20K$ . L'orientation électronique reste différente de zéro.
- L'efficacité de la détection de l'orientation nucléaire de l'état fondamental décroît puis s'annule entre les mêmes limites de température.

La deuxième hypothèse peut faire l'objet de plusieurs critiques. Considérons d'abord le cas du couplage indirect niveau fondamental- niveaux excités par l'intermédiaire de l'état métastable. Le taux de création des niveaux excités à partir du métastable a été étudié à 300K [15] et il est, à priori, peu dépendant de la température. Le taux d'échange de métastabilité, entre 40 K et 20K, n'est divisé que par un facteur 4 [13], ce qui est insuffisant pour expliquer la disparition du signal de RMN. Si d'ailleurs le taux d'échange devenait négligeable, c'est l'orientation nucléaire elle-même qui risquerait de disparaître <sup>\*)</sup>.

En ce qui concerne le couplage direct par excitation électronique entre l'état fondamental et les états excités, il doit lui aussi peu dépendre de la température, et il n'a aucune raison de diminuer aussi rapidement entre 40K et 20K. Nous avons essayé de vérifier ce point en analysant, à 4,2K, le mécanisme de notre détection.

#### b) Taux de polarisation comparés des diverses raies de la décharge

A 4,2K, nous avons mesuré le taux de polarisation  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  pour chacune des principales raies émises par la décharge, en remplaçant le filtre coloré par un filtre interférentiel, et en limitant la divergence du faisceau lumineux. Les valeurs trouvées sont reportées dans le tableau ci-dessous pour une cellule  $^3\text{He}$  3,9t ( $\phi = 3\text{cm}$ ) :

---

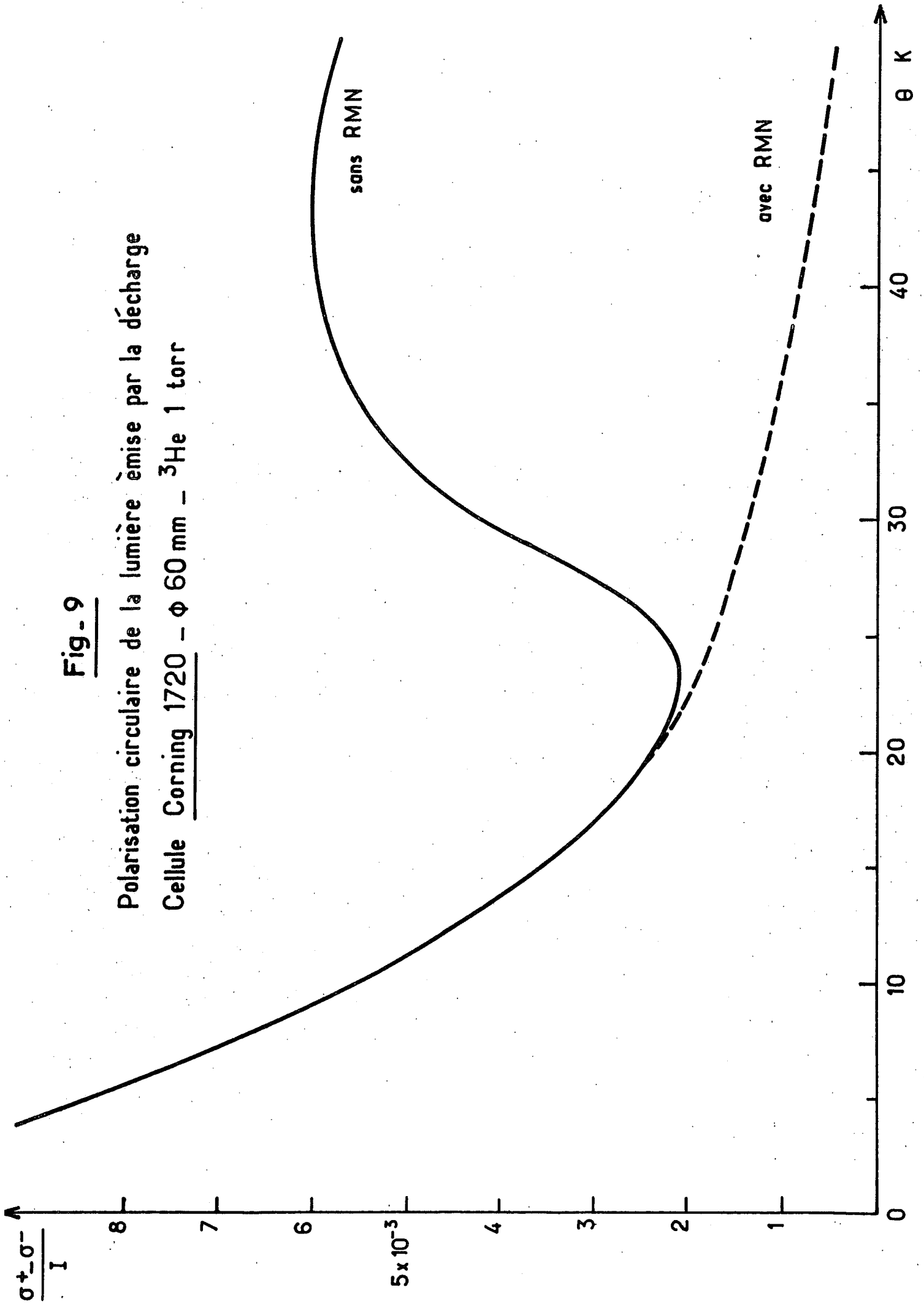
<sup>\*)</sup> Ceci n'a rien d'évident. Nous verrons dans le Chapitre II que l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  a été obtenue à 4,2K avec un taux d'échange divisé par  $10^3$  par rapport à 300K. La même orientation serait peut-être compatible avec un échange 10 fois plus faible.



**Fig. 9**

Polarisation circulaire de la lumière émise par la décharge

Cellule Corning 1720 -  $\phi$  60 mm -  $^3\text{He}$  1 torr



$\lambda(\text{\AA})$	5876	4471	6678	4923
	$3^3D \rightarrow 2^3P$	$4^3D \rightarrow 2^3P$	$3^1D \rightarrow 2^1P$	$4^1D \rightarrow 2^1P$
$\mathcal{P}(\sigma^+)$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$

Les deux résultats principaux sont :

- La polarisation de la lumière émise par la décharge est concentrée sur une seule raie, heureusement très intense. Elle correspond à une transition à partir du niveau triplet  $3^3D$ . A température ordinaire, Dupont-Roc et Leduc [15] ont montré que ce niveau était peuplé entièrement à partir du métastable  $2^3S$  pour une pression  $p > 0,8$  t.

- La polarisation de la lumière émise par les niveaux singulets est très faible. La raie la plus intense est la raie  $6678 \text{\AA}$  qui est émise par le niveau  $3^1D$  (elle donne un courant de photomultiplicateur trois fois plus faible que la raie  $5876 \text{\AA}$ ), mais sa polarisation est presque nulle. On sait qu'à température ordinaire les niveaux singulets les plus bas sont principalement peuplés à partir des niveaux  $1^1S$  et  $2^1S$  [15]. S'il en est de même à 4,2 K, on peut penser que l'orientation nucléaire est nulle dans ces niveaux.

Les chiffres obtenus ressemblent d'ailleurs beaucoup à ceux que l'on peut mesurer sur  $^4\text{He}$ , pour lequel il n'y a pas de spin nucléaire. Une cellule  $^4\text{He}$  2,05 t ( $\phi=3\text{cm}$ ) donne à 4,2 K les taux de polarisation ci-dessous :

$\lambda(\text{\AA})$	5876	4471	6678	4923
	$3^3D \rightarrow 2^3P$	$4^3D \rightarrow 2^3P$	$3^1D \rightarrow 2^1P$	$4^1D \rightarrow 2^1P$
$\mathcal{P}(\sigma^+)$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Notons pour terminer que la détection sélective de la raie  $5876 \text{\AA}$  (avec filtre interférentiel) donne un rapport signal/bruit plus mauvais par un facteur 5 que la détection avec filtre coloré. L'élimination de la raie non-polarisée  $6678 \text{\AA}$  s'accompagne d'une diminution dans un facteur 20 du nombre de photons reçus et enlève beaucoup de son intérêt à la détection

sur la lumière de la décharge.

En conclusion nous dirons que la polarisation nucléaire semble nulle à 4,2 K, et que la polarisation circulaire détectée sur la lumière émise par la décharge provient de l'orientation de l'état métastable. Nous allons obtenir des renseignements plus directs en mesurant le temps de relaxation du fondamental en fonction de la température.

#### B) ETUDE DE LA RELAXATION NUCLEAIRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Parmi tous les paramètres qui déterminent l'orientation nucléaire de l'état fondamental, c'est le temps de relaxation longitudinal sur la paroi  $T_R$  qui est susceptible de connaître la variation la plus rapide entre 40K et 20K. Nous avons donc mesuré, toujours en fonction de la température

$\theta$ , le temps d'évolution  $T_1'$  en présence de pompage de la composante longitudinale de l'aimantation.

##### a) Mesure de $T_1'$ fonction de $\theta$ .

La mesure est toujours faite au cours de la remontée de température. Après désorientation du spin nucléaire sous l'effet d'une radiofréquence saturante, on supprime cette dernière et on enregistre  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  en fonction du temps. La seule difficulté apparaît pour les temps de relaxation longs, de l'ordre de 1 minute, la détermination de l'asymptote étant rendue délicate par la dérive de la température.

La Figure 10 reproduit une courbe  $T_1'$  fonction de  $\theta$ . La plus basse température qui autorise une mesure est 21K. En dessous, le signal est trop faible et les transitoires de pompage trop déformées par la constante de temps de la détection : le plus court temps de relaxation permettant l'observation d'un signal sans utiliser les techniques de moyennage (analyseurs multicanaux) est de l'ordre de 1s.

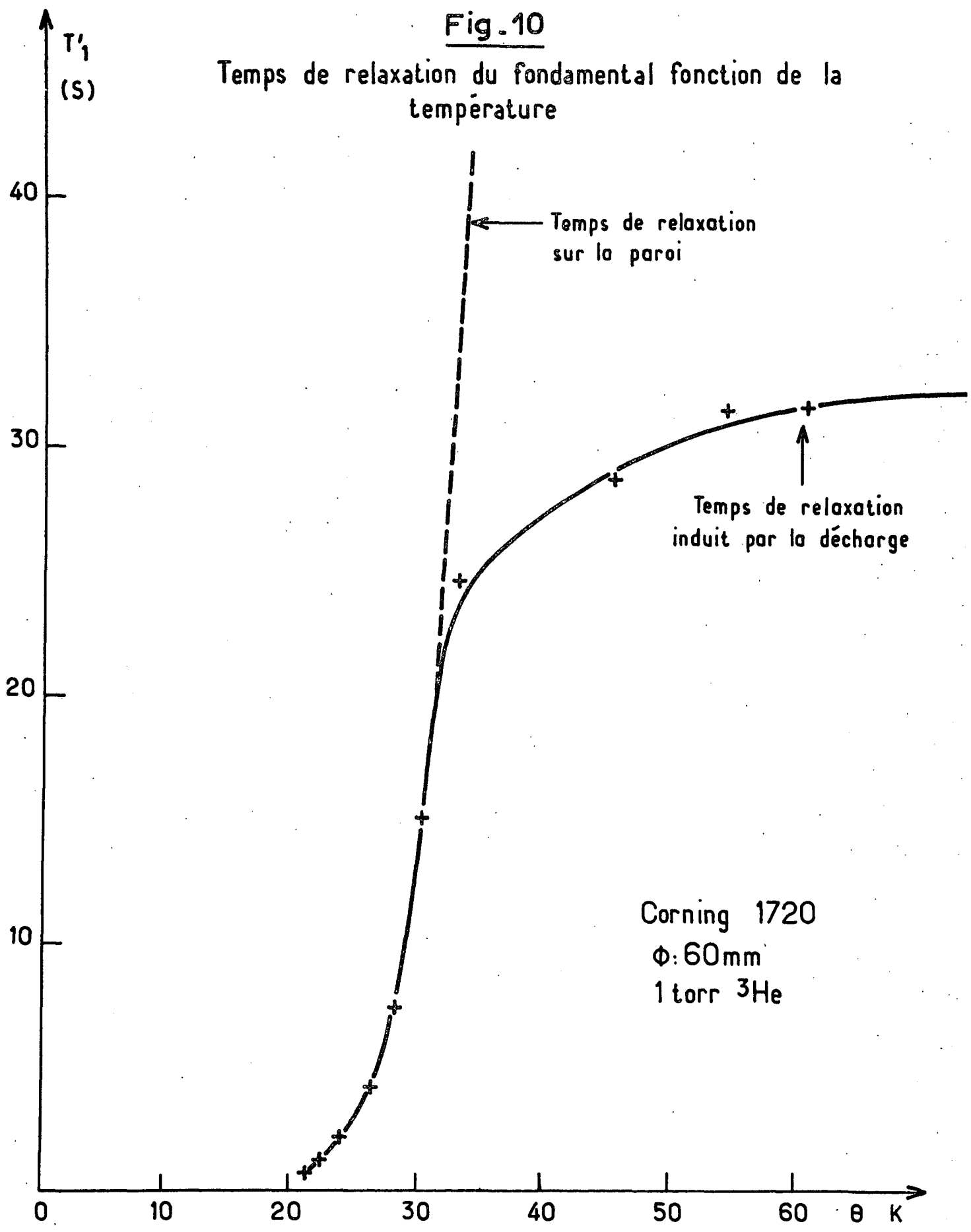
La courbe se compose de deux parties :

- Une croissance rapide de 21K à 32K.
- Une croissance lente de 40K à 70K. La courbe tend vers un palier qui dépend fortement de la décharge (170s pour la décharge la plus faible possible, 20 s pour une décharge 9 fois plus forte).

La partie de la courbe qui correspond au palier a les mêmes caractéristiques que le temps de pompage à température ordinaire. On sait qu'à 300 K et en présence de la décharge l'évolution de l'état fondamental (pompage

Fig. 10

Temps de relaxation du fondamental fonction de la temperature



Corning 1720  
 $\phi$ : 60mm  
1 torr  $^3\text{He}$

ou relaxation) est déterminée par l'interaction avec d'autres espèces atomiques, ioniques ou moléculaires, en particulier par l'échange de métastabilité [4]. La constante de temps  $T_1'$  décroît quand augmente l'intensité de la décharge, et elle est de l'ordre de 60s pour une décharge moyenne.

La partie abrupte de la courbe de la Figure 10 correspond au temps de relaxation sur la paroi  $T_R$ . Il est divisé par 20 sur un intervalle de 10K. Le temps de pompage peut se mettre sous la forme  $\frac{1}{T_1'} = \frac{1}{T_R} + \frac{1}{T_d}$ , où  $T_d$  est la constante de temps due à la décharge. Pour  $T_1'$  assez court, l'orientation nucléaire est proportionnelle à  $T_1'$ . On voit effectivement sur la figure 9 que la partie du signal  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  qui disparaît en présence de RMN suit assez fidèlement la variation de  $T_1'$ .

En conclusion, en dessous de 30K le temps de relaxation du spin nucléaire de  $^3\text{He}$  est déterminé par la relaxation sur les parois et décroît rapidement. L'orientation nucléaire n'est plus mesurable en dessous de 20K.

#### b) Energie d'adsorption sur la paroi

La mesure de  $T_R$  en fonction de  $\theta$  permet d'atteindre l'énergie d'adsorption  $E_a$ , à condition de choisir un modèle de relaxation. En général, on cherche à tracer une droite du type  $\log T_R$  fonction de  $1/\theta$ , dont la pente est proportionnelle à  $E_a$ . Il est illusoire de vouloir extraire de nos mesures autre chose qu'un ordre de grandeur de l'énergie d'adsorption. En effet :

- Nous ne disposons de courbes  $\log T_R$  fonction de  $1/\theta$  se réduisant effectivement à des droites que dans l'intervalle 25K-30K. Plus haut, le temps de relaxation est limité par la présence de la décharge. Plus bas, il n'est que de quelques secondes, et la précision des mesures est médiocre.

- La mesure de l'énergie d'adsorption est perturbée par la décharge : la pente des droites  $\log T_R$  fonction de  $1/\theta$  est divisée par un facteur voisin de 2 pour les décharges les plus intenses.

- Rappelons que la valeur de l'énergie que nous déduisons de nos mesures ne s'interprète comme une énergie d'adsorption que dans l'hypothèse simple  $t_c = t_s$ .

Il nous faut pourtant montrer la vraisemblance de notre hypothèse

sur la rapide décroissance de  $T_R$  en fonction de la température. Pour cela nous garderons la formule de Fitzsimmons et coll [16] :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \frac{t_S}{T_A} = \frac{1}{T_V} t_S (\omega_r^2 t_S) = \frac{1}{T_V} \omega_r^2 t_S^2$$

qui suppose un seul temps de séjour  $t_S$  et un temps de corrélation de la perturbation  $t_c = t_S$ .

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3\bar{V}}{4R} \omega_r^2 (t_S^0)^2 \exp \frac{2E_a}{k\theta}$$

Nous allons encore simplifier cette formule en négligeant la variation en  $\sqrt{\theta}$  de  $\bar{V}$ , d'une part à cause de l'imprécision de nos mesures, d'autre part parce que  $t_S$  n'est pas en général une constante [67], et nous allons essayer d'extraire de nos courbes les valeurs de  $E_a$  et  $(T_R)_\infty$  tels que :

$$\frac{1}{T_R} = \left( \frac{1}{T_R} \right)_\infty \exp \frac{2E_a}{k\theta} \quad \text{ou} \quad T_R = (T_R)_\infty \exp - \frac{2E_a}{k\theta}$$

Par exemple, pour une cellule de verre Corning 1720 ( $\text{He}^3$  1t;  $\phi = 60\text{mm}$ ) les points expérimentaux se mettent sur une droite  $\text{Log } T_R$  fonction de  $1/\theta$  (Figure 11) et l'on trouve, suivant que la décharge est faible ou forte :

$$E_a = 15.10^{-3} \text{ eV} \quad (\text{ou } 350 \text{ cal/mole}) \quad (T_R)_\infty = 10^6 \text{ s}$$

$$E_a = 11.10^{-3} \text{ eV} \quad (\text{ou } 260 \text{ cal/mole}) \quad (T_R)_\infty = 10^5 \text{ s}$$

Ces chiffres, qui ont été obtenus à partir d'hypothèses simplificatrices très grossières, sont tout à fait vraisemblables. Rappelons que Fitzsimmons et coll ont trouvé  $T_R$  de l'ordre de  $10^6 \text{ s}$  à 400 K pour un verre Corning 1723. A basse température l'énergie d'adsorption mesurée était de  $10.10^{-3} \text{ eV}$ , mais à haute température ces auteurs ont trouvé  $E_a = 0,1 \text{ eV}$ .

### C) INTERPRETATION DES COURBES $\mathcal{P}(\sigma^+)$ FONCTION DE $\theta$

Il nous reste à interpréter la variation en fonction de la température de la polarisation circulaire de la lumière  $\mathcal{P}(\sigma^+)$ , et en particulier

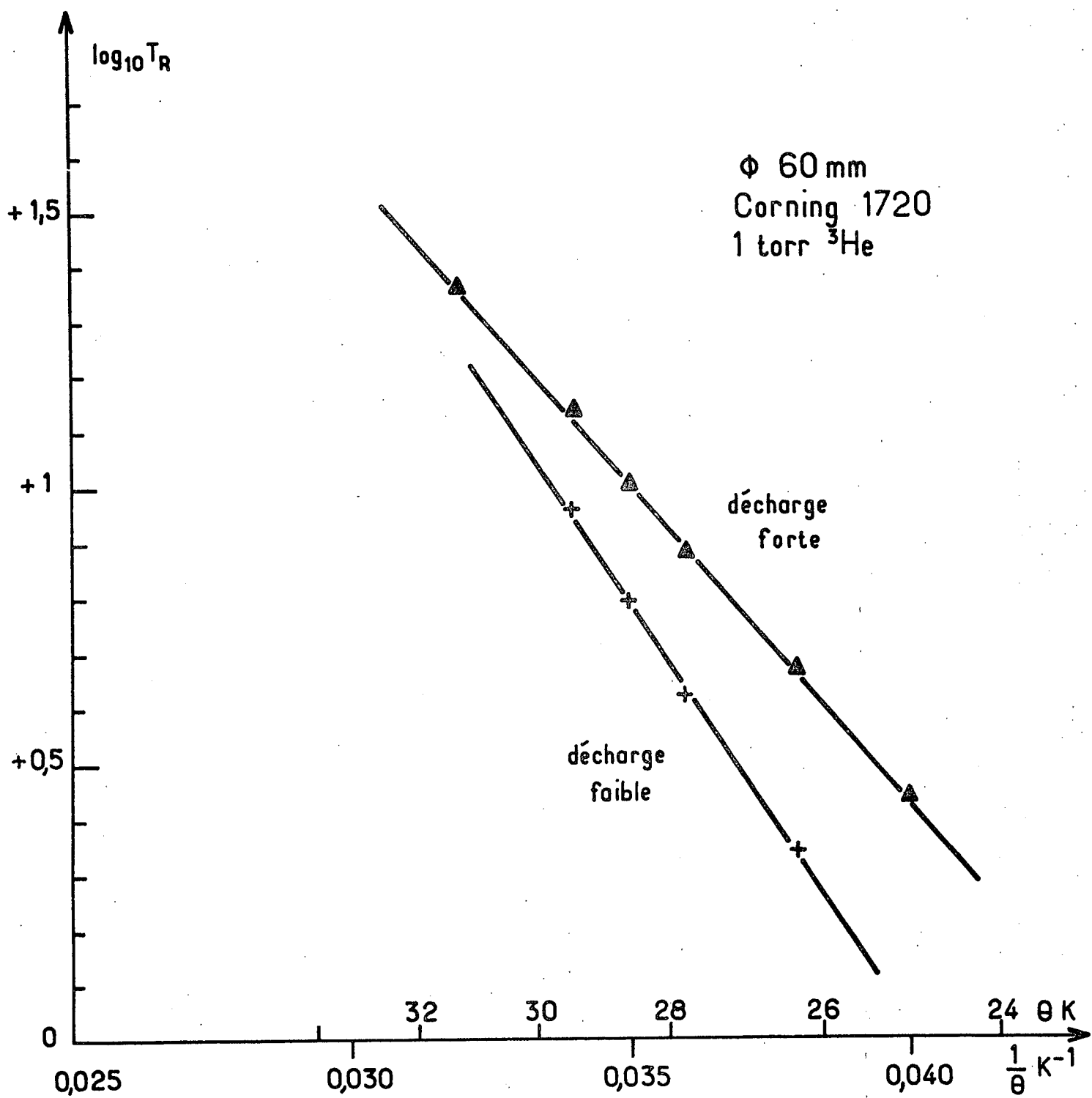


Fig. 11

Variation à basse température du temps de relaxation sur la paroi en fonction de la température

à expliquer l'existence d'une polarisation non nulle à 4,2K en l'absence de toute orientation nucléaire, contrairement à ce qui se passe à température ordinaire.

a) Rappels sur le pompage à 300K

Il est caractérisé par le fait que le métastable et le fondamental sont étroitement couplés par l'échange de métastabilité. Nous allons utiliser les notations suivantes (les lettres grecques caractérisent l'état métastable) :

$N$  : densité des atomes dans l'état fondamental  $1^1S$

$\eta$  : densité des atomes dans l'état métastable  $2^3S$

$T_e$  : temps d'échange vu du fondamental }  $\frac{\tau_e}{T_e} = \frac{\eta}{N}$   
 $\tau_e$  : temps d'échange vu du métastable

$T_0$  : temps de relaxation du fondamental. (en l'absence de métastables)

$\tau_r, \tau_p$ : temps de relaxation et de pompage du métastable

On a  $\tau_p \gg 10^{-4}$  s,  $\tau_r \gg 10^{-4}$  s et  $\tau_e \ll 10^{-6}$  s : la condition de couplage fort  $\tau_e \ll \tau_r, \tau_p$  est vérifiée [53]. Ceci signifie qu'il n'est pas possible de considérer l'évolution de l'état métastable indépendamment de celle de l'état fondamental, puisque cette dernière est "ramenée" dans l'état métastable avec une vitesse  $1/\tau_e$ . Par exemple, après interruption du pompage, l'état métastable n'évolue pas avec la constante de temps  $\tau_r$ , mais avec une constante de temps  $T_1$  beaucoup plus longue due au couplage fondamental-métastable.

On a également  $T_0 \gg T_e$ . En effet on a en général  $\eta/N \approx 10^{-6}$  [28] [54] donc  $\tau_e \ll 10^{-6}$  s entraîne  $T_e \ll 1$  s. D'autre part  $T_0$ , qui représente l'ensemble des processus de relaxation de l'état fondamental en l'absence d'échange de métastabilité, est supérieur ou égal à  $T_1$ , temps d'évolution de l'orientation après interruption du pompage qui est de l'ordre de 100s. La condition  $T_0 \gg T_e$  entraîne que l'évolution de l'état fondamental dépend étroitement à son tour de celle de l'état métastable. Par exemple, la désorientation très rapide de l'un des sous-niveaux hyperfins  $2^3S$  (sous l'effet d'une radio-fréquence intense) dépolarise l'état fondamental avec une constante de temps de l'ordre de  $T_e$ .



Les deux conditions :

$$\tau_e \ll \tau_r, \tau_p \quad \text{et} \quad T_e \ll T_0$$

signifient que les orientations nucléaires dans l'état fondamental et dans l'état métastable sont égales (et non nulles) en toutes circonstances. Imaginons que l'une des conditions ne soit pas réalisée ( $\tau_e$  et  $T_e$  conservant leur valeur), du fait d'une désorientation trop rapide dans le métastable ( $\tau_r$  diminuant jusqu'à devenir de l'ordre de  $\tau_e$ ) ou dans le fondamental ( $T_0 \sim T_e$ ). Ceci entraînerait une perte dans un facteur  $10^2$  sur l'orientation, et donc un signal négligeable.

Introduisons  $T_f$ , temps de relaxation du fondamental uniquement lié à l'échange de métastabilité, c'est-à-dire le complémentaire de  $T_0$  :

$$1/T_1 = 1/T_f + 1/T_0$$

Le problème de l'importance relative à température ordinaire des deux contributions  $1/T_f$  et  $1/T_0$  n'a pas été clairement élucidé, et il en sera de même à basse température, car nous n'avons pu faire aucune étude systématique <sup>☆)</sup>. Scheerer avait émis l'hypothèse que  $T_1$  dépendait en grande partie des collisions sur d'autres espèces que l'état  $2^3S_1$  (excitation par des électrons "chauds", échange avec  $\text{He}_2$  métastable et  $\text{He}_2^+$ , échange de charge avec  $\text{He}^+$ ) [53]. Au contraire d'après Byerly ces processus seraient peu efficaces [54], au moins pour des décharges modérées.

Une étude complète du pompage à température ordinaire a été effectuée par Dupont-Roc et coll [55].

Nous allons d'abord essayer d'interpréter les phénomènes observés dans toute la gamme de température, puis nous essayerons de préciser quantitativement ce qui se passe à 4,2K.

---

☆) Sauf précisément dans le cas qui nous intéresse ici, celui de la relaxation à basse température sur le pyrex nu. Comme nous le verrons plus loin, on peut supposer qu'à 4,2K on a  $1/T_1 = 1/T_0$  avec  $T_0$  qui se confond avec  $T_R$ .

---

b) Contribution à  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  de l'état métastable  $2^3S_1$

La figure 12a' représente  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  pour une orientation nucléaire nulle dans l'état fondamental (c'est la courbe en tirets de la figure 9, avec RMN).  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  est pratiquement nul pour  $\theta > 50$  K, mais croît rapidement en dessous de 20K.

Le fait de maintenir une orientation nucléaire nulle équivaut à la présence dans l'état fondamental d'un temps de relaxation  $T_0$  très court. Pour  $\theta > 50$  K, on a  $\tau_e \leq 10^{-5}$  s (pour une cellule remplie avec 1l de  $^3\text{He}$ ), c'est-à-dire  $\tau_e \ll \tau_r$ ,  $\tau_p$  : l'échange de métastabilité est alors la cause principale d'évolution de l'état métastable. Cela revient à dire que l'échange est fortement relaxant pour le métastable, puisque  $\vec{S}$  et  $\vec{I}$  sont couplés par l'interaction hyperfine (6,7 Ghz de structure hyperfine dans l'état  $2^3S_1$  [46]) et que  $\vec{I}$  est désorienté à chaque collision d'échange avec un fondamental non polarisé. Il en résulte que, dans ce cas, l'orientation de l'état  $2^3S_1$  est pratiquement nulle pour  $\theta > 50$  K.

En revanche pour  $\theta \simeq 20$  K, on a  $\tau_e = 10^{-4}$  s (1l de  $^3\text{He}$ ), et  $\tau_e$  n'est plus très court devant tous les autres temps. Il apparaît alors dans l'état métastable une orientation qui va croître au fur et à mesure que  $\tau_e$  augmente. C'est la décroissance avec la température du taux d'échange de métastabilité qui permet l'existence à basse température d'une polarisation de l'état métastable en l'absence d'une orientation nucléaire de l'état fondamental.

La figure 12a'') représente  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  pour  $\langle I_z \rangle \neq 0$ , maintenu constant sur tout l'intervalle de température, et de même signe que l'orientation  $\langle I_z \rangle_e$  obtenue à l'équilibre par pompage optique à 300K. C'est une courbe théorique, mais nous verrons que trois régions de cette courbe ont été observées aux basses températures (3-6 K, 6-8K, 8-14K). Par comparaison avec la courbe de 12a') elle traduit l'augmentation de la polarisation de l'état métastable lorsque diminue ou disparaît la cause de relaxation due aux processus de désorientation de l'état fondamental. Conformément à ce que nous avons dit plus haut, cette augmentation est spectaculaire pour  $\theta > 50$  K, moins marquée aux très basses températures ; nous avons supposé, lors du tracé de la courbe, qu'elle existe encore à 4,2 K, c'est à dire que le taux d'échange de métastabilité n'est pas négligeable.

Toujours sur la figure 12a) nous avons représenté au centre le cas réel, c'est-à-dire la contribution de l'état métastable  $2^3S_1$  à  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  lorsque l'état fondamental est relaxé par une paroi de verre (Pyrex ou Corning). On passe de la situation de 12a") à celle de 12a') entre 50K et 20K.

c) Contribution de l'état fondamental

La figure 12b) représente, en fonction de  $\theta$ , la fraction de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  due aux atomes excités directement à partir du fondamental. Elle est proportionnelle à  $\langle I_z \rangle$  et s'annule pour  $\theta < 20K$ .

Il est difficile de faire des hypothèses sur cette quantité au-delà de 40K. Elle peut dépendre de la température, du fait de la variation de la densité des atomes métastables dans la cellule. Nous avons choisi arbitrairement de supposer constante cette fraction.

d) Polarisation totale fonction de la température

Sur la figure 12c) on a dessiné  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$ , c'est-à-dire la somme des deux contributions précédentes. La courbe obtenue rend bien compte de l'allure des résultats expérimentaux.

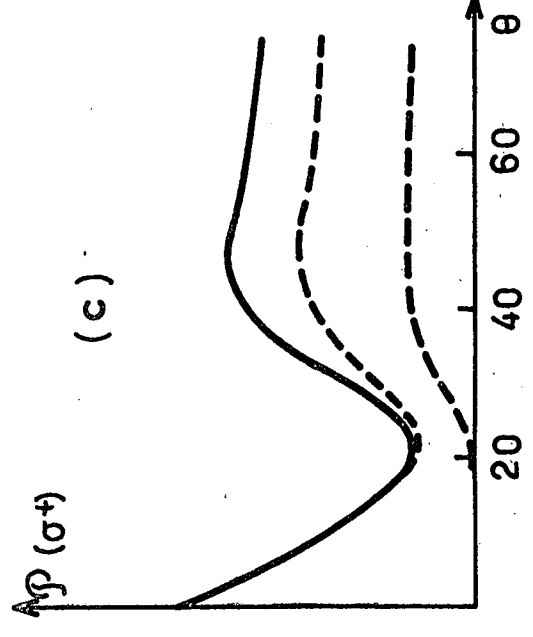
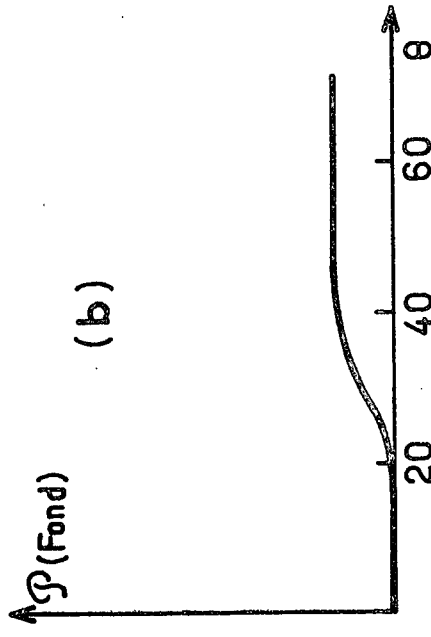
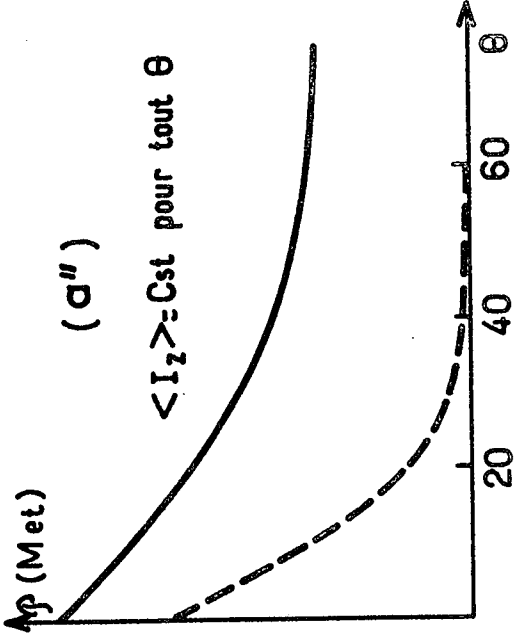
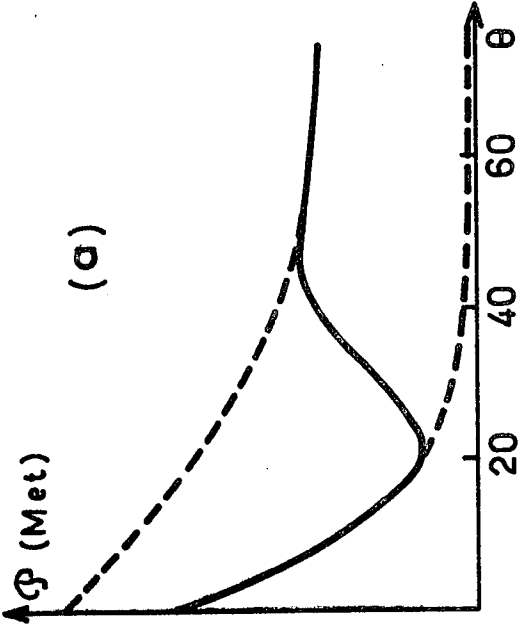
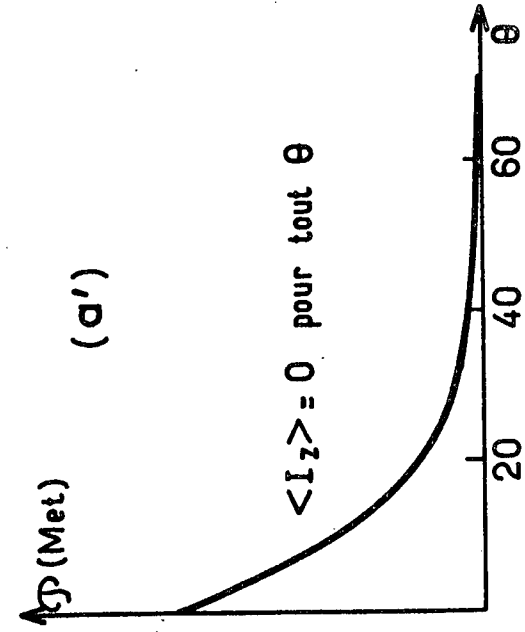
Dans la suite des expériences, ce sera toujours la courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  qui sera notre première approche de la physique de  $^3\text{He}$  à basse température. Une remontée plus ou moins brutale de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  quand la température augmente est l'indice de l'apparition d'une orientation nucléaire dans l'état fondamental  $1^1S_0$ . Ce dernier fait est corroboré sans difficultés par la mise en évidence d'une constante de temps longue (quelques secondes ou quelques dizaines de secondes) lors des transitoires de pompage.

e) Evaluation des paramètres du pompage optique à 4,2 K

Les mesures précédentes ont permis de préciser la valeurs de certains paramètres à 4,2K. Nous pouvons admettre que nous avons :

$$T_0 = T_R \leq 0,1 \text{ s} \quad , \quad T_e \geq 1 \text{ s} \quad \text{donc} \quad T_0 \ll T_e$$

La première relation est basée sur nos mesures du temps de relaxation  $T_R$  jusqu'à 20K. La seconde repose sur le fait qu'à 300K on a  $T_e \geq 0,1 \text{ s}$ , que



- a) Contribution de l'état métastable  $2^3S_1$  à  $\mathcal{P}(\sigma^+)$
- b) Contribution de l'état fondamental  $1^1S_0$  à  $\mathcal{P}(\sigma^+)$
- c) Polarisation circulaire totale  $\mathcal{P}(\sigma^+)$

Fig.12

le taux d'échange de métastabilité ( $1/T_e = n\sigma_e V_r$ ) diminue par un facteur  $10^3$  entre 300K et 4,2K (voir chapitre III), et qu'il semble peu probable que l'on puisse regagner plus d'un facteur  $10^2$  sur le nombre  $\eta$  d'atomes métastables à 4,2 K.

L'échange de métastabilité est dans ce cas, pour un atome métastable, équivalent à un processus relaxant presque à 100 % puisque l'orientation est à peu près nulle dans l'état fondamental ( $<10^{-4}$ ).

Fort heureusement la condition de couplage fort  $\tau_e \ll \tau_r$ ,  $\tau_p$  n'est pas non plus vérifiée. Puisqu'à température ordinaire on avait  $\tau_e \geq 10^{-7}$  s, nos hypothèses nous conduisent à admettre  $\tau_e \geq 10^{-4}$  s à 4,2 K. D'autre part l'orientation dans les sous-niveaux hyperfins de l'état  $2^3S$  semble du même ordre de grandeur qu'à 300K (n'oublions pas cependant que le rendement de la détection par l'intermédiaire de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  a pu s'améliorer, la dépolarisation des niveaux excités étant plus faible à 4,2K). Ceci conduit à admettre que  $\tau_p$  conserve la valeur qu'il avait à 300K, c'est-à-dire  $\tau_p \geq 10^{-4}$  s.

Ce résultat est assez vraisemblable. Il est exclu que le pompage soit plus énergétique et  $\tau_p$  plus court : l'intensité de la lumière polarisée est plutôt plus faible (dépolarisation par le cryostat), et nous verrons dans le Chapitre III qu'elle diminue encore au cours de la traversée de la cellule, l'épaisseur optique n'étant plus faible. Nous pouvons prendre  $\tau_p \geq 10^{-3}$  s.

Notons que l'on a encore à 4,2 K  $\tau_r \geq 10^{-4}$  s : le temps de relaxation spécifique de l'état métastable (c'est-à-dire en l'absence d'échange de métastabilité) n'est pas devenu plus court. Autrement dit, les collisions électroniques dans la cellule ne sont pas plus intenses qu'à 300K.

#### D) PREDICTIONS CONCERNANT LES VALEURS DE $T_R$ SUR LE PYREX A 4,2K

Dans l'introduction de ce mémoire nous avons eu l'occasion de citer d'autres mesures de temps de relaxation sur la paroi de  $^3\text{He}$  à très basse température. Deux questions se posent :

- Pouvons nous évaluer le temps de relaxation nucléaire en l'absence de décharge à 4,2 K dans notre expérience à faible densité ?
- Les valeurs supposées sont-elles compatibles avec les résultats d'autres auteurs obtenus à forte densité ?

Nous allons essayer d'abord de répondre à la première question, à partir de nos résultats obtenus à 20K.

a) Variation de  $T_R$  en dessous de 20K.

Nous pouvons évaluer le temps de séjour à 20K (toujours dans l'hypothèse d'un temps de séjour unique, et en utilisant les résultats du § 3)B-b):

$$t_S = t_S^0 \exp(Ea/k\theta) \approx 10^{-12} \exp(Ea/k\theta) \text{ avec } t_S^0 \approx 10^{-12} \text{ s}$$

Avec  $Ea=15 \cdot 10^{-3}$  eV on trouve  $t_S(20K) \approx 10^{-8}$  s. Rappelons la formule du temps de relaxation ( $1/T_V$  est la fréquence des collisions sur la paroi) :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \frac{t_S}{t_S + T_A} = \frac{\alpha}{T_V}$$

Avec  $T_R=1$  s à 20K on trouve  $\alpha$  de l'ordre de quelques  $10^{-5}$ , et  $T_A$  de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  s ( $t_S \approx 10^{-8}$  s n'est qu'un ordre de grandeur).

Quand la température passe de 20K à 11K ou 12K,  $t_S$  est multiplié par  $10^3$  et devient à cette température de l'ordre de  $10^{-5}$  s. Il est vraisemblable que  $T_A$  ne peut être constant ou continuer à diminuer (du fait par exemple de l'accroissement du temps de corrélation). La probabilité  $\alpha$  de désorientation au cours d'un choc, qui est donnée par :

$$\alpha = t_S / (t_S + T_A) = (1 + T_A/t_S)^{-1}$$

augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,1. La relation  $\alpha \ll \lambda/R$  n'est alors plus vérifiée, l'orientation dans la cellule devient inhomogène et le temps de relaxation  $T_R$  est de l'ordre du temps de diffusion  $\tau_d$ .

En conclusion, lorsque la température diminue entre 20K et 11K, le temps de relaxation  $T_R$  doit raccourcir jusqu'à  $10^{-2}$  s.

Que se passe-t-il à plus basse température ? La paroi est complètement saturée lorsque le temps de séjour  $t_S$  devient très supérieur au temps de capture d'un site donné, soit  $4/\beta \sqrt{N_s}$  de l'ordre de  $10^{-5}$  s <sup>\*)</sup>. Ceci

---

\*) Rappelons que par contre la condition de "densité volumique constante" reste à peu près satisfaite (voir § 1)C-a).

---

se produit rapidement en dessous de 11K, puisque l'extrapolation de la loi de Frenkel jusqu'à 4,2 K donne un temps de séjour sur le pyrex  $t_S = 10^6$  s; sur du cuivre nu, Pollock et coll. [36] ont d'ailleurs mesuré des temps de séjour de  $10^{-3}$  s à 8K seulement. Dans ces conditions, lorsqu'un atome heurte la paroi il rencontre en général non pas un site vide, mais un autre atome déjà adsorbé. Comme nous l'avons mentionné au § 1)C-c, il faut préciser le mécanisme d'échange entre atomes en phase vapeur et atomes adsorbés.

b) Calcul de  $T_R$  à 4,2K avec probabilité d'échange nulle.

Dans un premier calcul nous allons considérer l'une des hypothèses extrêmes : lorsqu'un atome du gaz rencontre un atome adsorbé, la probabilité d'échange est nulle et l'atome incident rebondit élastiquement. C'est l'hypothèse de la "relaxation sur un film d'hélium".

Il y a alors deux contributions au terme de relaxation de la phase gazeuse :

- Désorientation par collision sur un atome adsorbé. Le temps de relaxation correspondant est très long : le temps de collision n'est que de  $10^{-11} - 10^{-12}$  s, et la perturbation désorientatrice certainement plus faible que dans le cas du pyrex nu. Cette contribution est négligeable.

- Désorientation au cours du séjour sur la paroi. Un atome ne peut s'adsorber sur la paroi que lors du départ "spontané" d'un autre atome (qui a passé un temps de l'ordre de  $t_S$  dans le site), et la phase adsorbée se renouvelle en moyenne au bout du temps  $t_S$ . Si de plus les valeurs de  $t_S$  sont aussi élevées que celles prévues au § a, on est dans le cas  $t_S \gg T_A$ . Le temps de relaxation de la phase gazeuse est alors donné par :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{n}{N} \frac{3}{R} \frac{1}{t_S} \quad \text{avec} \quad \frac{n}{N} \frac{3}{R} \approx \frac{1}{N_S} \frac{3}{R} \approx 0,1$$

puisque  $3n/NR$  est le rapport du nombre d'atomes adsorbés au nombre d'atomes en phase gazeuse.

On trouve que  $T_R$  est typiquement égal à 10 fois le temps de séjour et qu'il croit quand la température décroît (ce résultat est une conséquence immédiate de notre hypothèse : la phase adsorbée forme un enduit protecteur d'autant meilleur que  $t_S$  est plus long!). Nous devons considérer ces

conclusions comme contraires à l'expérience. A 4,2K nous avons d'après nos expériences  $T_R \leq 0,1s$ , ce qui entrainerait  $t_S \leq 10^{-2}s$  ; cette valeur est en contradiction avec nos évaluations de § a.

c) Calcul de  $T_R$  à 4,2K avec probabilité d'échange  $\beta' \neq 0$

Notre hypothèse concernant l'échange d'atomes entre la phase adsorbée et la phase gazeuse ne donne pas de prédictions acceptables. Nous allons donc utiliser un modèle plus réaliste, et introduire la probabilité d'échange entre un atome adsorbé et l'atome incident au cours d'une collision, que nous appellerons  $\beta'$  (le calcul précédent correspond à  $\beta' = 0$ ).

Il nous faut introduire deux temps de séjour.

- $t_S$  est le temps de séjour "spontané" donné par la loi de Frenkel  
 $t_S = t_S^0 \exp E_a/k\theta$ , comme au § a. Nous négligeons les effets sur ce temps de la saturation de la paroi (l'approximation des atomes indépendants n'est plus justifiée).
- $t'_S$  est le temps de séjour effectif sur la paroi d'un atome donné. Il tient compte de l'échange dynamique d'atomes entre les deux phases. Il est donné par la formule :

$$\frac{1}{t'_S} = \frac{1}{t_S} + \frac{1}{4} \bar{v}_s N \beta' \quad (I-17)$$

Toujours en utilisant le fait que le rapport du nombre d'atomes dans les deux phases est égal à  $3n/RN$ , on peut calculer la probabilité de capture par unité de temps d'un atome qui vaut :

$$\frac{3n}{RN} \cdot \frac{1}{t'_S} = \frac{3n}{RN} \left( \frac{1}{t_S} + \frac{1}{4} \bar{v}_s N \beta' \right)$$

La probabilité de désorientation par unité de temps est :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3n}{RN} \frac{1}{t'_S} \frac{t'_S}{t'_S + T_A} = \frac{3n}{RN} \frac{1}{t'_S + T_A}$$

Enfin la probabilité de désorientation au cours d'un choc sur la paroi est donnée par :

$$\alpha = \frac{T_V}{T_R} = \frac{3n}{RN} T_V \frac{1}{t'_S + T_A} = \frac{4n}{VN} \frac{1}{t'_S + T_A} \quad (I-18)$$



Le calcul précédent correspondait à  $t'_S = t_S$  (cas limite  $\beta'=0$ ) et  $t_S \gg T_A$ . Considérons maintenant le cas opposé :  $t_S \gg t'_S$ , c'est-à-dire  $t_S \gg 4/\sqrt{N}s\beta'$  (donc  $t_S$  assez long, et  $\beta' \gg 4/\sqrt{N}st_S$  pas trop petit) et  $T_A$  quelconque. La probabilité de désorientation  $\alpha$  vaut (on a  $n \approx 1/s$ ) :

$$\alpha = \frac{4}{\sqrt{N}s} \frac{1}{t'_S + T_A} = \beta' \frac{t'_S}{t'_S + T_A}$$

L'interprétation physique est immédiate :  $\alpha$  est le produit de la probabilité d'échange par la probabilité de désorientation durant le séjour effectif sur la paroi.

Avec  $\beta'=1$  le temps de séjour effectif  $t'_S$ , entièrement déterminé par les collisions, est de l'ordre de  $10^{-5}$  s, et le temps de relaxation  $T_A$  probablement inférieur à  $10^{-3}$  s comme nous l'avons dit au § a :

$$t'_S \approx 10^{-5} \text{ s} \quad T_A \leq 10^{-3} \text{ s} \quad 3n/RN \approx 3/RNs \approx 0,1$$

Si l'on calcule  $T_R$  on trouve  $T_R \leq 10^{-2}$  s, c'est-à-dire inférieur ou égal à  $\tau_d$ . C'est en réalité  $\alpha$  qu'il faut calculer :

$$\alpha = \beta' t'_S / t'_S + T_A \quad (\text{pour } n \approx 1/s) \text{ donc } 1 > \alpha \geq 10^{-2}$$

L'orientation dans la cellule est inhomogène et le temps de relaxation  $T_R$  est du même ordre de grandeur que le temps de diffusion.

Ce résultat est compatible avec nos expériences, mais ces dernières ne constituent pas un test sensible des calculs précédents, puisque  $T_R = \tau_d$  dans tout un domaine de variation des paramètres physiques. Plus intéressantes sont les expériences à forte densité, dans lesquelles le rapport  $RN/3n$  peut prendre des valeurs considérables.

Mentionnons enfin nos tentatives de recherche de l'orientation nucléaire à 4,2K dans des champs statiques allant jusqu'à 400G ( $\omega_0 \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ ). Aucun signal nucléaire n'a été observé, mais ce fait n'apporte guère de renseignements nouveaux. Admettons que reste valable la théorie des "collisions faibles" [35] :

$$\frac{1}{T_A} = \frac{\omega_r^2 t_c}{1 + \omega_0^2 t_c^2} \quad (\text{avec } \omega_r t_c \ll 1) \text{ donc } \frac{1}{T_A} \leq \frac{\omega_r^2}{2\omega_0}$$

L'expérience montre que, pour toutes les valeurs de  $\omega_0$ ,  $T_R$  reste inférieur

à 1s, donc que  $\alpha$  reste supérieur à  $10^{-4}$ , ce qui entraîne (toujours dans l'hypothèse de la paroi saturée  $n_s \simeq 1$ ,  $t_S \gg t'_S$ ) :

$$\beta' \frac{t'_S}{t'_S + T_A} > 10^{-4} \quad \text{ou} \quad \frac{T_A}{t'_S} < 10^4 \beta' - 1$$

Supposons  $\beta' \gg 10^{-4}$ , c'est-à-dire  $t'_S \ll 0,1$  s

$$T_A < 4 \cdot 10^4 / \bar{V} s N \quad \text{ou} \quad T_A < 0,1 \text{ s}$$

Remontons à la perturbation magnétique : la condition la plus générale que l'on obtienne sur  $\omega_r$  est  $\omega_r^2 > 20\omega_0$ , c'est-à-dire à peine supérieur à  $10^4 \text{ s}^{-1}$  et  $t_c \ll 10^{-4} \text{ s}$ . Tout ceci n'apporte rien de nouveau.

d) Comparaison avec les expériences à forte densité.

Chapman et Richards<sup>[27]</sup> ont mesuré le temps de relaxation sur la paroi entre 4,2 K et 19K, par une méthode de transitoires en RMN. Le gaz  $^3\text{He}$  était contenu dans une petite sphère de pyrex, avec une densité de l'ordre de  $10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$  (ce qui correspond à une densité  $N \simeq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

Sans précautions particulières relatives à l'état de la paroi, ce type d'expérience donne  $T_r = \tau_d$ . En effet le rapport  $\lambda/R$  est très faible aux fortes densités, et l'on a souvent  $\alpha \gg \lambda/R$ . Par exemple, pour une densité de  $10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$  et un rayon de 0,3cm, on a  $\lambda/R \simeq 10^{-6}$  et  $\tau_d \simeq 10^{-5} \text{ s}$ .

Sur une paroi de pyrex extrêmement propre, Chapman et Richards ont mesuré dans un champ de 1kG des temps de relaxation beaucoup plus longs de l'ordre de  $10^3 \text{ s}$ , à la température de 4,2K. Rappelons les relations :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \alpha \simeq \frac{1}{\tau_d} \left( \frac{R}{\lambda} \alpha \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \frac{t_S}{T_A + t_S} \quad \text{avec} \quad \beta = 1$$

Avec  $T_V \simeq R/\bar{V} \simeq 10^{-5} \text{ s}$  on en déduit  $\alpha = 10^{-8}$ .

Ces résultats n'ont rien de paradoxal. Lorsque la paroi est saturée (c'est-à-dire dans le cas d'une couche complète d'atomes  $^3\text{He}$ , soit  $n=1/s$ ) il existe de nombreuses situations dans lesquelles la quantité de moment cinétique qu'elle peut absorber par seconde devient constante quand  $N$  croit. Dans ce cas la probabilité de relaxation décroît en  $1/N$  et peut devenir très faible. Dans nos calculs précédents (f b et c) nous avons considéré

de telles situations, et trouvé effectivement des temps de relaxation sur la paroi proportionnels à  $N$ .

Chapman et Richards ont interprété leurs expériences en supposant  $t'_S \ll T_A$  et  $T_A \approx 10^{-2}$  s (dans le cas bien sûr d'une surface de pyrex extrêmement propre). La condition  $t'_S \ll 10^{-2}$  s entraîne très probablement  $t'_S \ll t_S$ , c'est-à-dire  $t'_S = 4/\sqrt{s}N\beta'$  (relation I-17). A la densité de  $10^{-2}$  g cm<sup>-3</sup>, la quantité  $4/\sqrt{s}N$  est de l'ordre de  $10^{-10}$  s (avec  $s = 10 \text{ \AA}^2$ ). Ceci entraîne  $\beta' \gg 10^{-8}$ , une condition peu contraignante.

La formule générale (I-18) donne alors un temps de relaxation indépendant de  $\beta'$  :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3n}{RN} \quad \frac{1}{T_A} \quad \text{avec} \quad n \approx \frac{1}{s} \quad \text{et} \quad \frac{3}{RNs} \approx 10^{-5}$$

La valeur de  $T_A = 10^{-2}$  s conduit bien à un accord entre les données expérimentales de Chapman et Richards et leur modèle. Sur le pyrex, ces auteurs ont vérifié que le rapport  $T_R/N$  était constant en faisant varier  $N$  par un facteur 3.

La valeur choisie pour  $T_A$  est par ailleurs compatible avec les résultats d'expériences à très basse température faites sur du verre vycor ou diverses formes de graphite [47]. Elle est plus grande que la valeur admise à 4,2K dans nos expériences ( $T_A \leq 10^{-3}$  s), mais elle correspond peut être à un temps de corrélation plus court qu'aux faibles densités utilisées dans le pompage optique. En effet on doit avoir  $t_c \leq t'_S$ , et le temps de séjour effectif  $t'_S$  peut être très court (jusqu'à  $10^{-10}$  s pour  $\beta' \approx 1$ ). Il est même vraisemblable, puisque le temps de séjour  $t_S$  donné par la loi de Frenkel devient très long, que les temps  $t'_S$  sont dans le rapport inverse des densités.

Il ne faut pas oublier cette éventuelle variation de  $T_A$  dans l'extrapolation de ces résultats jusqu'à une densité de  $10^{-7}$  g cm<sup>-3</sup> correspondant à nos expériences (pression de remplissage de 0,6t). En conclusion il apparaît que nos résultats et ceux de Chapman et Richards sont parfaitement compatibles.

## C H A P I T R E    I I

\*\*\*\*\*

## RELAXATION SUR LES ENDUITS CRYOGENIQUES

Après l'échec de la première tentative de pompage optique de  $^3\text{He}$  à 4,2K, deux possibilités de recherche se présentaient. La première consistait à fabriquer une source de pompage beaucoup plus intense, de manière à augmenter la polarisation de l'état métastable. En effet quand les orientations des niveaux sont découplées, l'orientation de l'état fondamental est égale à celle de l'état métastable multipliée par  $T_R/T_e$ , où  $T_e$  est le temps d'échange vu du fondamental (il joue le rôle de temps de pompage du fondamental). Mais nous verrons que  $1/T_e$  est au plus égal à  $0,1 \text{ s}^{-1}$  (pour une décharge forte), et le rapport  $T_R/T_e \approx \frac{\tau_d}{T_e}$  est limité à  $10^{-3}$ .

Une polarisation du métastable de quelques % est atteinte avec des lampes qui, dans les meilleures conditions, donnent des temps de pompage de quelques  $10^{-4} \text{ s}$ , pour une section de faisceau correspondant à la taille de nos cellules, c'est-à-dire de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2$ . Ceci correspond à une puissance spectrale de l'ordre de  $1 \text{ mW/GHz}$ . Notons qu'à 4,2K nous ne disposons certainement pas de cette puissance, à cause de l'absorption et de la dépolarisation par les parois cylindriques du cryostat.

Il semble difficile de faire mieux avec une lampe ou un arc à hélium, en évitant l'élargissement de la raie de pompage  $1,083 \mu$ . Par contre, compte tenu de la largeur Doppler à 4,2K (environ 280 MHz), la mise au point d'un laser émettant sur une largeur de 300 MHz une puissance de 20mW permettrait une polarisation du métastable proche de 100%.

La réalisation d'un tel laser présenterait un grand intérêt, mais aussi quelques difficultés probablement. Il est d'autre part certain que l'orientation de l'état fondamental resterait toujours très modeste. Nous avons choisi la deuxième possibilité: essayer d'augmenter par plusieurs ordres de grandeur le temps de relaxation sur la paroi de l'état fondamental.

## I) Pompage en présence d'un enduit d'hydrogène solide

### A) ETUDE DE $\rho(\sigma^+)$ EN PRESENCE D'UN ENDUIT D'HYDROGENE SOLIDE

Nous avons vu que le fait d'opérer aux fortes densités permettait d'augmenter le temps de relaxation sans modifier la paroi. Mais nous n'avons pas ce moyen à notre disposition, car le pompage optique cesse d'être efficace pour des pressions de remplissage supérieures à 10t à la température ordinaire ( $N > 3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Nous avons donc décidé de modifier la paroi à l'aide d'un enduit.

#### a) Choix de l'enduit

La technique des enduits a déjà été largement utilisée pour obtenir des parois relativement bien définies et peu relaxantes. Dans le cas des alcalins, les paraffines hydrogénées ou deutérées permettent d'augmenter  $T_R$  dans un facteur  $10^4$  [32][48]. Dans le cas de l'hydrogène (relaxation hyperfine dans le maser à hydrogène) on a utilisé le diméthylchlorosilane sur quartz (Ori-Film) et divers teflons [49][50]. Enfin dans le cas de  $^3\text{He}$  à basse température, le néon solide a été utilisé par Chapman [27], et l'ensemble des gaz rares, l'hydrogène, le deutérium et le méthane solides par nous mêmes [51].

Quelles sont les considérations qui peuvent guider, à priori, le choix d'un enduit pour une expérience de pompage optique de  $^3\text{He}$ ? Nous pouvons en citer trois :

- l'enduit doit résister à la décharge, c'est-à-dire que la molécule ne doit pas se briser en fragments stables. Nous verrons qu'une molécule aussi simple que  $\text{CH}_4$  pose déjà des problèmes.
- la molécule qui compose l'enduit doit conduire à des temps de séjour courts : elle doit être peu polarisable pour que le coefficient des forces de Van der Waals molécule-hélium soit faible.
- l'enduit doit donner des temps de relaxation longs pour les phases adsorbées. La molécule doit être proche de la symétrie sphérique et être bien sûr diamagnétique du point de vue électronique. De plus, l'absence de moment magnétique nucléaire est recommandée ; mais l'effet d'un magnétisme nucléaire serait

de toute façon  $10^6$  fois plus faible que celui du magnétisme électronique (toujours dans le cadre de la théorie des "collisions faibles").

Le tableau ci-dessous donne la polarisabilité  $\alpha$  du corps X (en  $\text{\AA}^3$ ) et quelques coefficients  $C_6$  des forces de Van der Waals X-He (en  $\text{eV \AA}^6$ ) [ 52] .

X	He	Ne	A	Kr	Xe	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$\alpha$	0,205	0,395	1,64	2,48	4,04	0,752	2,52
$C_6$	0,88	2,8	9,5	13,1	20,4		

D'après ces critères, il semblerait que ce soit le  $^{20}\text{Ne}$  qui devrait donner le meilleur enduit à basse température (point triple à 24,6K). En réalité, seul l'hydrogène moléculaire (point triple à 13,9 K) nous a permis d'obtenir l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  à 4,2K. C'est pourquoi nous allons d'abord discuter en détail les résultats obtenus avec cet enduit.

#### b) Résultats

La cellule d'expérience est remplie d'un mélange de  $^3\text{He}$  et d'hydrogène. Le nombre de molécules d'hydrogène nécessaire pour faire une couche continue monomoléculaire correspond à une pression de remplissage de  $30 \cdot 10^{-3} \text{t}$  à 300K pour une cellule  $\phi = 6\text{cm}$  (et de  $60 \cdot 10^{-3} \text{t}$  pour une cellule  $\phi = 3\text{cm}$ ), si l'on prend  $12 \text{\AA}^2$  comme surface occupée par une molécule adsorbée. Les premières expériences ont été faites avec des pressions d'hydrogène de 2t et 6t (théoriquement, 60 et 200 couches moléculaires).

Avec ces pressions d'hydrogène, aussi bien à 300 K qu'à 77 K, les métastables  $2^3\text{S}_1$  sont soumis à un "quenching" très efficace en phase vapeur, de sorte que le pompage optique est complètement inopérant. La décharge est bleu foncé, très localisée près des électrodes en contact avec la cellule.

Au cours du transfert d'hélium dans le cryostat la cellule est refroidie sans précautions particulières. Au voisinage de 10K, un changement de couleur annonce le début de la condensation de l'hydrogène sur les parois ; la décharge dans le gaz  $^3\text{He}$  (bleu pâle pour une pression inférieure à 1t et une intensité faible) envahit la cellule vers 6K.

Sur la figure 13 nous avons reproduit les transitoires au pompage et à la relaxation à 4,2K . La présence d'une constante de temps longue est caractéristique de l'apparition d'une orientation nucléaire . En outre, la partie de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  qui correspond à la constante de temps longue au pompage disparaît en présence de RMN . Nous n'avons pas représenté de courbes de résonance magnétique nucléaire : une fois désaturées, leur largeur est évaluée à moins de 0,1 mG et les courbes sont très déformées par les instabilités de champ magnétique.

Les principales caractéristiques du phénomène sont les suivantes :

- La constante de temps longue , au pompage ou à la relaxation, est de l'ordre de 100s, comme à température ordinaire.
- Il existe une partie du signal  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  qui évolue avec une constante de temps courte (noyée dans les constantes de temps instrumentales) et qui est du même ordre de grandeur que celle associée à la constante de temps longue.
- La constante de temps longue, et sa contribution relative au signal  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  diminuent quand la décharge augmente.

Plus loin nous essayerons de donner une interprétation schématique de ces faits , et de comparer les expériences à 300K et à 4,2K .

## B) VARIATION DE $\mathcal{P}(\sigma^+)$ ET DE $T_1$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Comme dans le cas de la relaxation sur le verre, nous avons étudié le taux de polarisation circulaire  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  et la constante de temps de transitoires  $T_1$  en fonction de la température. En dessous de 4,2K , nous avons opéré dans l'hélium liquide pompé, la température étant mesurée par l'intermédiaire de la pression au-dessus du bain d'hélium.

### a) $\mathcal{P}(\sigma^+)$ fonction de $\theta$

Dans tous les cas l'orientation nucléaire disparaît pour une température suffisamment basse. Ce phénomène, qui se manifeste par une nette diminution de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  , se produit sur un intervalle de température de l'ordre de 0,3K. Sur une même cellule, les courbes  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  manifestent une certaine

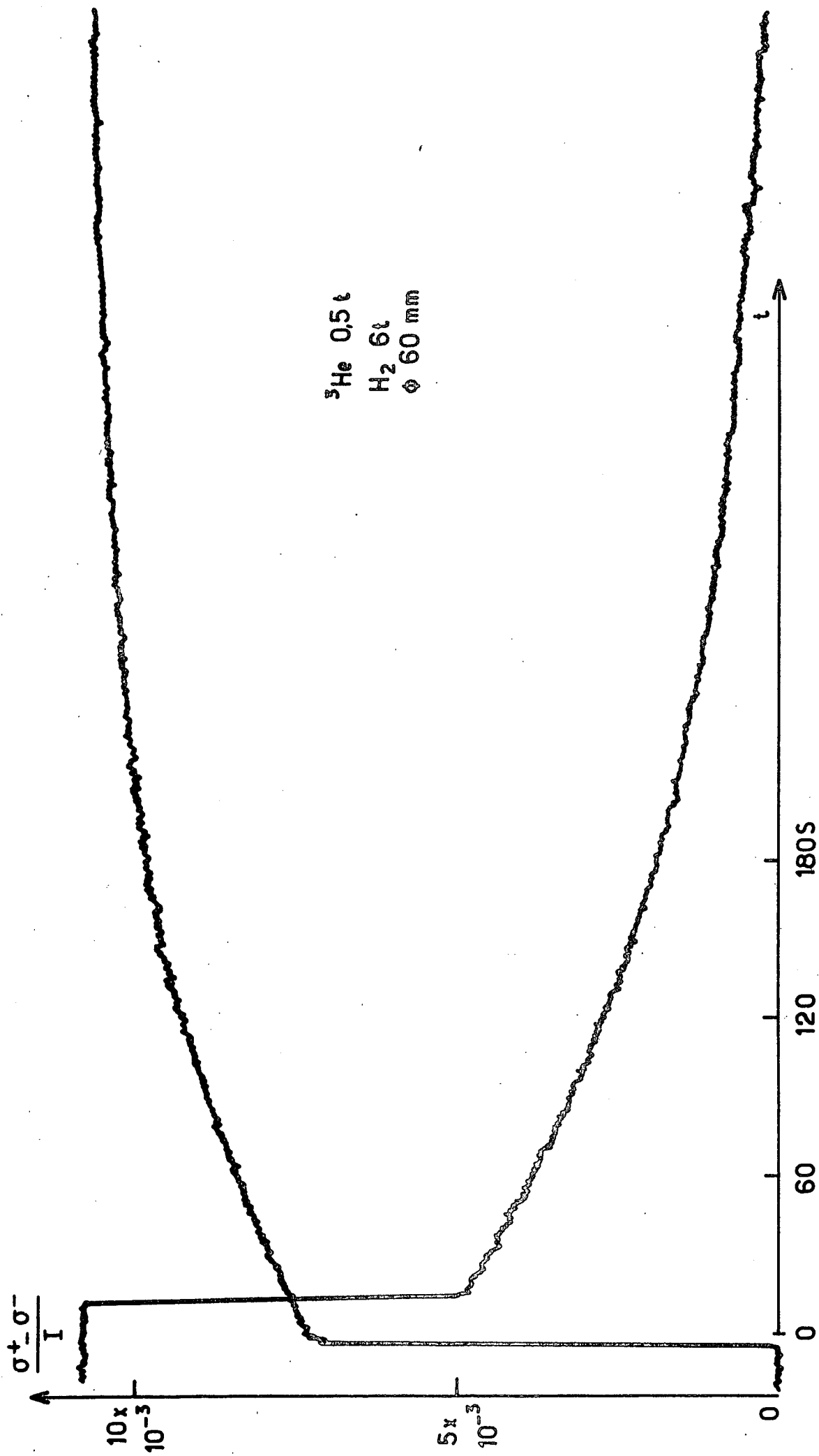


Fig. 13

Premiers transitoires d'orientation nucléaire de  ${}^3\text{He}$  à 4,2k par pompage optique enregistrés le 6 novembre 1973. Décharge moyenne. Constante de temps à la détection  $\tau=0,3$ s



irreproductibilité . La figure 14 représente une courbe exceptionnelle ; au cours de la descente en température, il a été possible de suivre l'orientation nucléaire jusqu'à une température inférieure à 2,5K. Mais nous n'avons pas mesuré le temps de relaxation  $T_1$  .

Le plus souvent l'orientation nucléaire disparaît vers 3,5K ou même plus haut . Au cours d'une étude sur 3 cellules qui donnaient un signal à 4,2K , nous n'avons pu mettre en évidence aucune corrélation avec la pression de remplissage en hydrogène, mais un tel travail doit être repris de manière plus systématique, si l'on souhaite pouvoir dégager des règles générales. Notons par exemple que l'usage de cellules scellées nous oblige à changer la paroi de verre chaque fois que nous voulons faire varier l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène , alors que nous n'avons aucune idée ni du rôle joué par le substrat , ni de sa reproductibilité.

Au-dessus de 4,2K ,  $P(\sigma^+)$  décroît quand  $\theta$  augmente et devient négligeable au delà de 7K. D'ailleurs un changement de couleur de la décharge indique que la pression partielle de l'hydrogène est devenue notable (à 7K elle correspond à une pression de remplissage de 0,5 t). Avant même que l'enduit sur la paroi ne soit entièrement sublimé, le pompage optique et la détection voient leur efficacité tomber à zéro du fait de la destruction des états métastables par les collisions type Penning sur les molécules  $H_2$  .

Il apparaît clairement sur la figure 14 que le pompage optique de  $^3He$  en présence d'un enduit d'hydrogène solide est limité aux températures  $\theta < 6K$  . Il en est de même pour notre méthode de détection puisque les raies de l'hélium ne sont plus émises par la décharge. Par contre il serait possible de faire des études de relaxation sur l'enduit (ou même peut-être sur l'hydrogène gazeux) jusqu'au point triple (proche de 14 K) en utilisant une détection radioélectrique par exemple, et en orientant les atomes à température plus basse.

#### b) $T_1$ fonction de $\theta$

Nous avons mesuré le temps de relaxation  $T_1$  en présence de la décharge, par coupure du faisceau de pompage, puis porté les valeurs de  $T_1$  obtenues en fonction de la température. La figure 15 représente une courbe typique. L'interprétation est la même que celle qui a été donnée pour la relaxation sur le verre : à basse température, le temps  $T_1$  est égal au temps de

relaxation sur la paroi  $T_R$  et varie très vite ; à température plus élevée il est déterminé par la présence de la décharge , et garde une valeur constante de l'ordre de la minute.

Il en résulte le même type de variation pour la polarisation nucléaire et donc pour la polarisation de la lumière émise par la décharge, ce qui explique l'allure des courbes  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  pour  $\theta < 6$  K.

Deux courbes  $\log T_R$  fonction de  $\theta$  sont représentées sur la figure 16. On remarque qu'à température donnée les temps de relaxation semblent différer par un facteur 30. Mais ce fait s'explique très vraisemblablement par une simple erreur de 0,2K dans la mesure de la température. En revanche , les pentes des droites sont voisines :

$$\frac{1}{T_R} = C \exp \frac{E}{k\theta} \quad \text{avec } E \simeq 25.10^{-3} \text{ eV (ou 300 K)}$$

Là encore, la signification physique de  $E$  ( $E = E_a$  , ou  $E = 2E_a$  , etc.,... ) dépend du mécanisme de relaxation choisi. Notons que même la valeur  $E_a = E/2 = 150$  K semble très élevée pour une énergie d'adsorption de He sur  $H_2$  solide.

Nous ne connaissons évidemment pas le domaine de validité de la formule ci-dessus . En partant de 2s à 3,7 K on peut essayer d'extrapoler à 4,2K. On trouve un chiffre élevé ,  $T_R = 4.10^4$ s , beaucoup plus long que le temps de relaxation lié à la décharge , comme le laissait prévoir la courbe  $T_1$  fonction de  $\theta$  . Ce chiffre n'est pas invraisemblable (il est de l'ordre de grandeur du temps de relaxation sur du verre à 300K), et nous verrons qu'il a été confirmé par l'expérience (la mesure n'a cependant été effectuée que sur une seule cellule). Mais rien ne permet de dire jusqu'à quelle température l'extrapolation est justifiée.

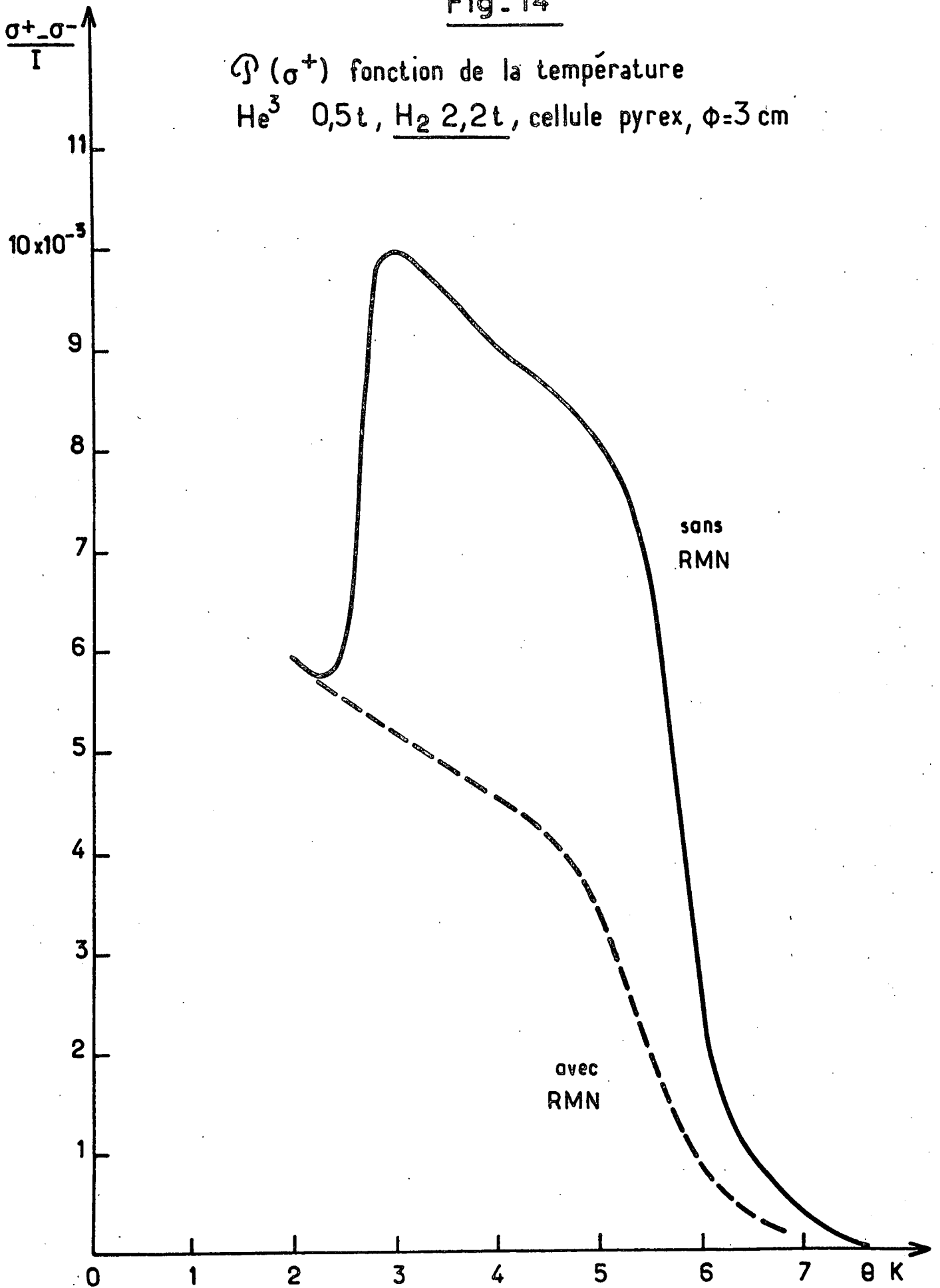
Il est clair que la formule théorique écrite plus haut prévoit une variation très rapide de  $T_R$  dans la région  $\theta \ll 300$  K . Par exemple l'extrapolation jusqu'à 5K donnerait  $T_R \simeq 10^9$ s, c'est-à-dire 30 ans ! Même si notre formule demeurerait valable , d'autres mécanismes de relaxation se manifesteraient (relaxation en volume par exemple).

#### C) COMPARAISON DU POMPAGE OPTIQUE DE $^3\text{He}$ A 300K et A 4,2K AVEC ENDUIT D'HYDROGENE

Il y a des points communs entre le pompage optique de  $^3\text{He}$  à

Fig. 14

$\sigma^+$  ( $\sigma^+$ ) fonction de la température  
 $\text{He}^3$  0,5t,  $\text{H}_2$  2,2t, cellule pyrex,  $\phi=3$  cm



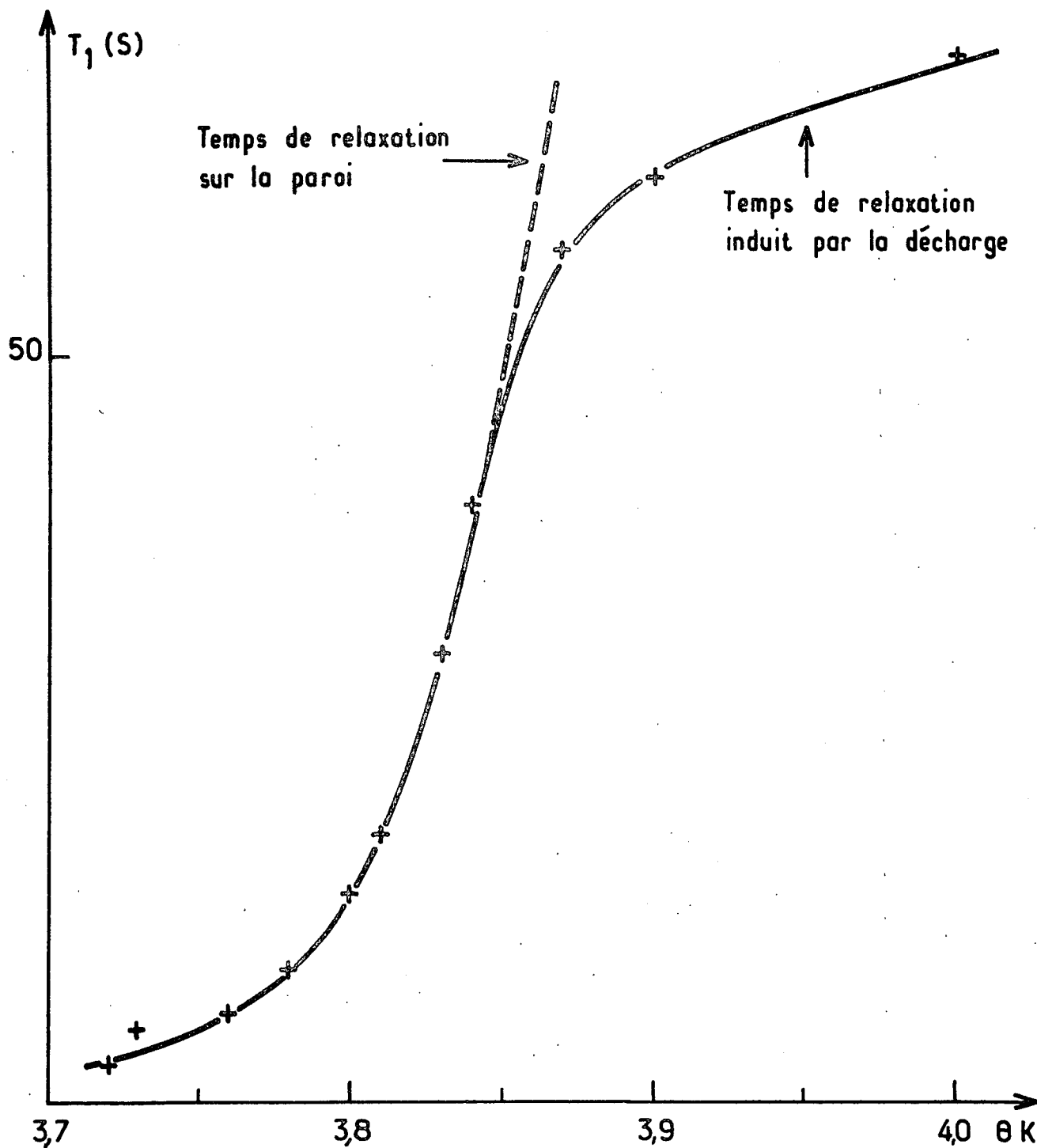


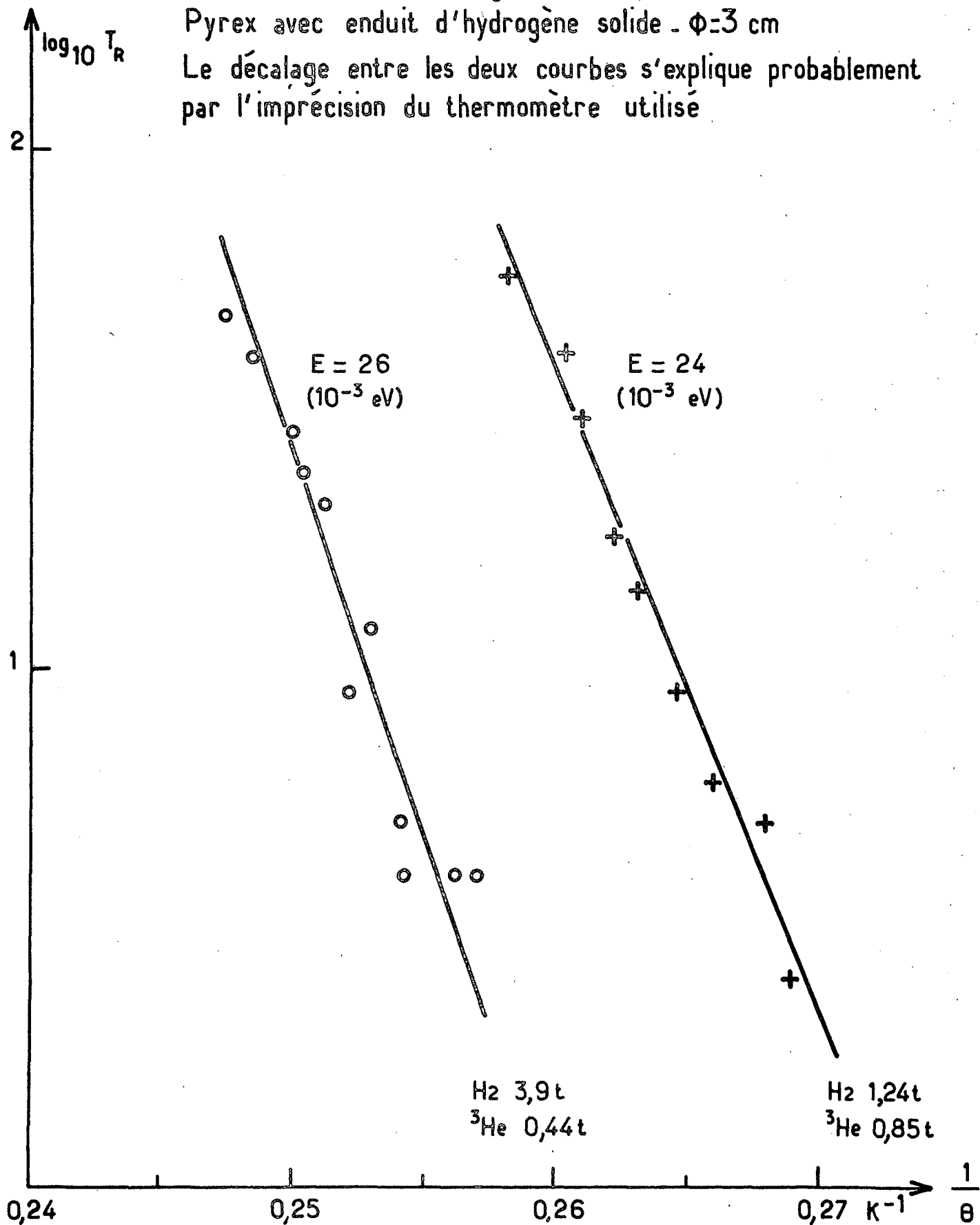
Fig. 15

Temps de relaxation  $T_1$  fonction de la température

$^3\text{He}$  0,85t  $\text{H}_2$  1,24t  $\phi = 3\text{cm}$

Fig - 16

Détermination de l'énergie d'adsorption  $E_a$   
Pyrex avec enduit d'hydrogène solide -  $\Phi=3$  cm  
Le décalage entre les deux courbes s'explique probablement  
par l'imprécision du thermomètre utilisé



la température de l'hélium liquide et à la température ordinaire.

- En dépit de la dépolarisation par les fenêtres cylindriques du cryostat, la valeur de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  à 4,2K est du même ordre de grandeur qu'à 300K ( $\sim 1\%$ ).

- Il en est de même de la constante de temps de l'orientation nucléaire en présence de décharge qui est de l'ordre de 100 s dans les deux cas.

Mais il existe aussi des différences. La plus évidente est la présence, dans les transitoires de pompage ou de relaxation détectés sur la polarisation de la lumière émise par les niveaux excités, d'une constante de temps courte, associée à une certaine indépendance des états métastables et de l'état fondamental.

a) Evaluation des paramètres du pompage optique à 4,2K avec enduit.

Le fait nouveau par rapport aux expériences sans enduit est l'apparition de la constante de temps longue d'origine nucléaire. Rappelons les deux contributions à la probabilité de relaxation correspondante  $1/T_1$  :

$1/T_f$  : probabilité de relaxation associée au couplage avec le métastable.

$1/T_0$  : probabilité de relaxation associée à tous les autres phénomènes.

$T_f$  et  $T_0$  ont déjà été définis dans le § 3)C-a du chapitre I.

Notre seule donnée expérimentale est  $T_1 \approx 10^2$  s, qui entraîne :

$$T_f \geq 10^2 \text{ s} \quad \text{et} \quad T_0 \geq 10^2 \text{ s}$$

Nous allons voir que la première inégalité nous permet de conclure qu'à 4,2K le rapport  $\eta/N$  (rapport du nombre d'atomes métastables au nombre d'atomes fondamentaux) est du même ordre de grandeur qu'à 300 K (précisons que nous excluons, à priori, une diminution).

Considérons un noyau de  $^3\text{He}$  entouré du cortège électronique de l'état fondamental. La fréquence des collisions d'échange de métastabilité est  $1/T_e$ . Pendant le temps moyen  $T_e$  le noyau est entouré du cortège électronique de l'état métastable, et sa probabilité d'être désorienté (par l'inter-

médiaire du couplage hyperfin) est :

$$\frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_e} = \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_r} \quad \text{avec } \tau_e \text{ et } \tau_r \text{ du même ordre de grandeur}$$

Le temps de relaxation "ramené" par l'échange de métastabilité vaut :

$$\frac{1}{T_f} \approx \frac{1}{T_e} \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_r} = \frac{\tau_e}{T_e} \frac{1}{\tau_e + \tau_r}, \quad T_f \approx \frac{N}{\eta} (\tau_e + \tau_r)$$

Prenons  $\tau_e + \tau_r$  de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  s (§3)C-e du Chapitre I). Il en résulte que pour une décharge moyenne le rapport  $\eta/N$  est au plus égal à quelques  $10^{-6}$ . Ceci signifie que les valeurs du rapport  $\eta/N$  sont les mêmes qu'à 300 K, de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$ . Il semble donc que le nombre d'atomes métastables dans la décharge n'ait pas augmenté sensiblement au cours du passage de 300K à 4,2K, la décharge étant maintenue "constante" (cette expression signifie que l'intensité émise par la décharge est un multiple constant, entre 1 et 10, de l'intensité de la décharge la plus faible que l'on puisse entretenir).

Un tel résultat (qui a été confirmé par des mesures de densité décrites dans l'appendice II), tend à montrer que le nombre des métastables joue un rôle déterminant dans le mécanisme d'une décharge faible, en ce sens que la décharge se produit toujours pour une densité donnée de métastables quelle que soit la température.

Le cas où le temps de relaxation "ramené" par l'échange de métastabilité serait beaucoup plus long que les  $10^2$  s de la constante de temps expérimentale  $T_1$  n'est pas à envisager. Il conduirait <sup>☆)</sup> à une diminution du nombre des atomes métastables à basse température, ce qui est peu probable. On a donc  $T_f \approx T_e$  du même ordre de grandeur que  $T_1$  :

$$T_e \approx T_f \approx 10^2 \text{ s} \quad \text{donc } T_0 \geq T_e$$

---

☆) Sauf si l'échange à 4,2K était très faible (conduisant à une valeur de  $\tau_e$  bien supérieure à  $10^{-4}$  s) ; dans ce cas on aurait  $T_f = T_e$

---

Nous allons voir qu'il ne nous est pas possible de préciser davantage la valeur de  $T_0$ .

b) Commentaires sur la valeur de  $T_0$ .

Il y a une autre raison d'éliminer  $T_e \approx T_f \gg 10^2$  s. Ceci impliquerait  $T_0 = T_1 \approx 10^2$  s (la constante de temps  $T_1$  est complètement déterminée par les processus autres que l'échange de métastabilité), donc  $T_0 \ll T_e$ . Pour un métastable l'échange serait presque complètement désorientant comme dans le cas du pyrex nu, et l'orientation du niveau  $2^3S$  ne serait pas modifiée par la présence de l'enduit. Ce dernier entraînerait l'apparition d'une polarisation nucléaire, mais qui serait très faible par rapport à celle du métastable (dans le rapport  $T_0/T_e$ ) : l'augmentation du taux de polarisation circulaire de la lumière émise serait très faible, ce qui est contraire à l'expérience.

A part l'élimination de l'éventualité  $T_0 = T_1$ , nous ne pouvons rien dire sur l'ordre de grandeur de  $T_0$ . Ce temps correspond en effet à un ensemble complexe de phénomènes d'importance relative mal connue, même à 300K (voir § 3)C-a du Chapitre I).

Par exemple les mesures à 4,2K effectuées sur une cellule avec enduit d'hydrogène ont donné une valeur de  $T_R$  très grande (de l'ordre de  $10^5$  s). Mais la relaxation paroi n'est pas la seule composante de  $T_0$ . Citons parmi d'autres la relaxation par couplage avec les niveaux de résonance [56] (diffusion multiple), ou avec l'ion  $^3\text{He}^+$ ; cette dernière est tout à fait analogue à la relaxation par couplage avec les niveaux métastables  $2^3S$ .

Rappelons que Pinard et Leduc ont étudié l'ion  $^3\text{He}^+$  dans une décharge à 300K [29]. De leurs mesures on peut déduire la contribution de l'ion à la relaxation de l'ensemble des espèces orientées (par l'intermédiaire des collisions d'échange de charge avec l'état fondamental de  $^3\text{He}$ ). Elle se traduit par un temps de relaxation  $T_f' \approx 10^3$  s, du même ordre de grandeur semble-t-il que le temps de relaxation sur la paroi.

c) Conclusion

En combinant les résultats expérimentaux enregistrés à 4,2K, on trouve que  $T_e$  et  $T_f$  sont du même ordre de grandeur que  $T_1$  ( $10^2$  s). La relaxation du fondamental par couplage avec le métastable (décrite par  $T_f$ ) n'est certainement pas un phénomène négligeable.



En revanche, il est difficile de choisir entre les deux possibilités :

$$T_0 \approx T_e, T_1 \quad \text{et} \quad T_0 \gg T_e, T_1$$

La première signifie que l'orientation nucléaire dans l'état fondamental peut être inférieure à celle dans l'état métastable ( $T_0 \approx T_e$ ) et que l'état fondamental contribue à la relaxation de l'ensemble ( $T_0 \approx T_1$ ). La deuxième signifie que les orientations nucléaires sont presque égales et aussi que seul le métastable est le siège de la relaxation. La 2ème partie de ce chapitre (mesure du temps de relaxation sur l'enduit) et le Chapitre III nous donnerons des éléments de réponse, mais une étude plus poussée, et probablement délicate serait nécessaire.

La Figure 17 représente  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  après interruption du pompage. On s'est placé dans un cas particulièrement simple, mais éloigné de la réalité :

- Système à deux niveaux, un état fondamental et un état métastable.
- $\tau_p \gg \tau_r, \tau_e$  et  $T_0 \gg T_e$

La contribution à  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  de l'état fondamental est affectée du coefficient de proportionnalité  $\mu$ , celle de l'état métastable du coefficient  $\mu'$ . Du fait de l'hypothèse  $\tau_p \gg \tau_r, \tau_e$  l'amplitude des deux constantes de temps est la même au pompage comme à la relaxation.

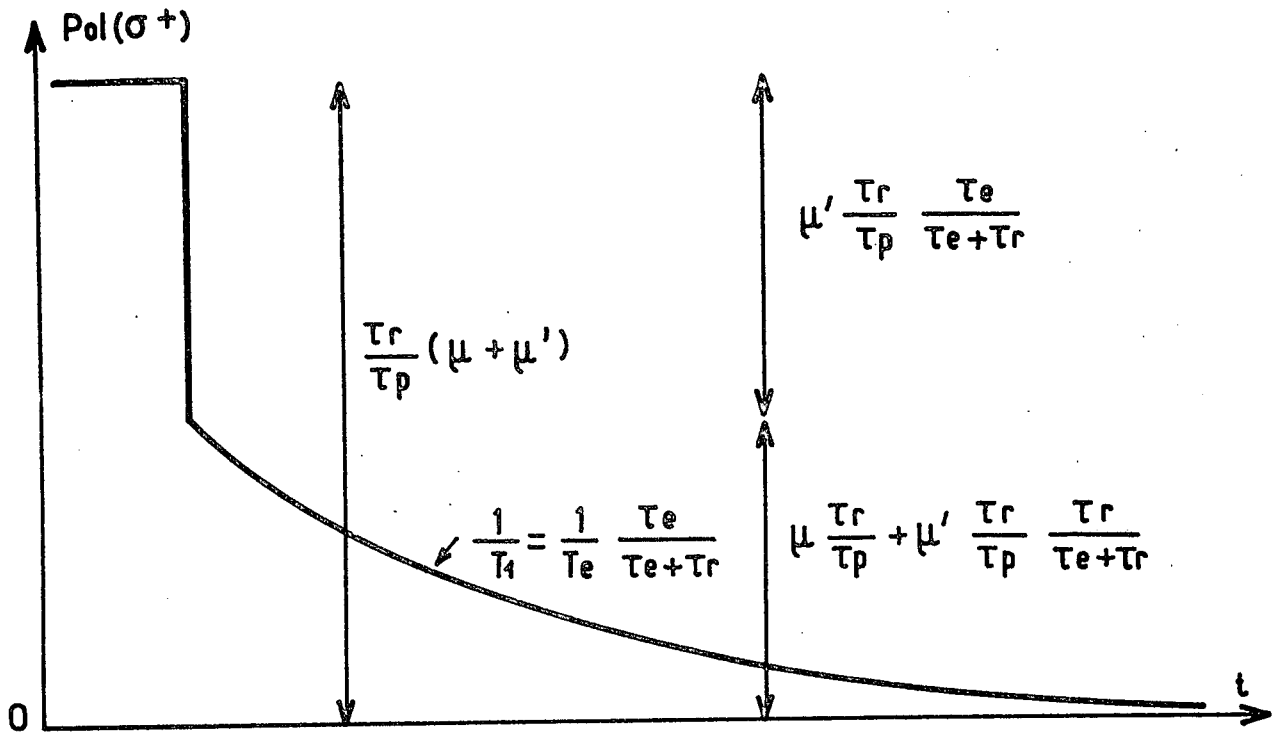
Tout de suite après l'interruption du pompage (en un temps de l'ordre de  $\tau_r$  ou  $\tau_e$ ) l'orientation de l'état métastable passe de sa valeur maximum à une nouvelle valeur d'équilibre déterminée par le transfert d'orientation depuis le fondamental. Cette nouvelle valeur est nettement inférieure à la valeur maximum, puisque  $\tau_e$  n'est plus très court par rapport à  $\tau_r$ .

Ensuite les deux orientations décroissent en restant proportionnelles jusqu'à zéro. La constante de temps dans notre cas est imposée par le temps de relaxation dans l'état métastable ( $T_f \ll T_0$ ).

Le tableau de la figure 17 rassemble quelques ordres de grandeur des paramètres du pompage dans les trois cas qui nous intéressent.

## II) Mesure de $T_R$ en l'absence de décharge

Au cours de la discussion de la cinétique du pompage optique à 4,2K nous avons vu que l'un des paramètres importants est le temps de relaxation



	300 K	4,2K verre nu	4,2K enduit H <sub>2</sub> solide
$\tau_p$	quelques $10^{-4}$ s	$10^{-3}$ s	$10^{-3}$ s
$\tau_r$	$10^{-4}$ s	quelques $10^{-4}$ s	quelques $10^{-4}$ s
$\tau_e$	quelques $10^{-7}$ s	quelques $10^{-4}$ s	quelques $10^{-4}$ s
$T_e$	quelques 0,1 s	$10^2$ s	$10^2$ s
$T_0$	$\gtrsim 10^3$ s	quelques $10^{-2}$ s	$\gtrsim 10^2$ s
$T_1$	$10^2$ s	—	$10^2$ s

Fig - 17

$T_0$ . Rappelons que  $T_0$  a été défini dans la partie précédente comme le temps associé à tous les mécanismes de relaxation autres que l'échange de métastabilité. Dans cette partie, nous allons distinguer  $T_0$  de  $T'_0$ , défini comme le temps de relaxation longitudinal en l'absence de décharge.

Il est clair que ces deux temps sont séparés par tous les mécanismes de relaxation associés aux diverses espèces créées par la décharge (ion  $^3\text{He}^+$ , molécule  $\text{He}_2$  dans l'état métastable, électrons, photons, etc....) à l'exception des états métastables  $2^3\text{S}_1$ . Ces mécanismes ne sont certainement pas négligeables, car nous allons voir que la probabilité  $1/T'_0$  est faible en présence d'enduit.

$T'_0$ , relatif aux processus de relaxation en l'absence de décharge, est dû aux phénomènes suivants : relaxation par inhomogénéités de champ magnétique, relaxation par collision sur les atomes  $^3\text{He}$  dans l'état fondamental, relaxation par collision sur l'enduit d'hydrogène solide.

Ce dernier temps de relaxation  $T_R$  est particulièrement intéressant, puisque sa mesure prolonge vers les hautes températures les mesures faites en dessous de 4,2K (Cf § 1)B-b), dans la région 3,7-4,0 K où  $T_R$  est suffisamment court pour que les autres phénomènes de relaxation soient négligeables.

#### A) PRINCIPE DE LA MESURE.

La figure 18 indique la séquence de mesure. Les noyaux de  $^3\text{He}$  sont orientés à 4,2K, la polarisation limite étant atteinte après environ 10 minutes de pompage. A l'instant  $t$  la décharge est éteinte, puis le faisceau de pompage est occulté. Les spins nucléaires relaxent librement pendant le temps  $\Delta t$  (partie droite de la figure). A l'instant  $t + \Delta t$  la décharge est rallumée, et la polarisation  $\mathcal{P} \Delta t$  est mesurée. Ensuite le signal évolue avec la constante de temps  $T_1$ , temps de relaxation en présence de décharge, et on repère le zéro après destruction totale par RMN.

L'opération qui consiste à rallumer une cellule est une opération brutale qui risque comme nous le verrons d'entraîner une perte d'orientation nucléaire (de ce point de vue, une détection radio-électrique serait préférable). Pour tenir compte d'une telle perte éventuelle, la polarisation initiale  $\mathcal{P}_0$

est mesurée après extinction de la décharge pendant un temps très petit devant  $T_0$  et pouvant être considéré comme nul. L'opération correspond à la partie gauche de la figure 18. En pratique nous verrons que  $T'_0$  est de plusieurs heures, et donc qu'un intervalle de temps  $\Delta t \simeq 10$ s est négligeable.

Le fait de mesurer  $\mathcal{P}\Delta t$  en l'absence de faisceau de pompage élimine la fraction de  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  qui existe en l'absence d'orientation nucléaire et qui ne peut que diminuer la précision des mesures. De plus la valeur de  $\mathcal{P}\Delta t$  est marquée plus nettement sur les enregistrements.

Le temps de relaxation  $T'_0$  est donné par l'inverse de la pente de la droite  $\text{Log } \mathcal{P}\Delta t / \mathcal{P}_0$  fonction de  $\Delta t$ . L'expérience a montré que les droites obtenues étaient en général assez bien définies pour donner une valeur de  $T'_0$  à 10% près (on trouvera quelques exemples figure 19). Ceci reste vrai même si l'enduit a dû être refait <sup>\*</sup>) entre deux mesures relatives à une même droite, bien qu'aucune précaution ne soit prise pour assurer la reproductibilité de l'enduit.

Au moment du rallumage d'une cellule, la décharge qui s'amorce est très intense. Le temps de relaxation  $T_1$ , qui décroît quand l'intensité de la décharge augmente, tombe à 0,1s ou même 0,01 s, et quelques précautions doivent être prises pour éviter que ne soit faussée la mesure de la polarisation restante. Dans notre expérience la décharge était rallumée par un éclateur décrit dans § 2)C du Chapitre I (Montage expérimental). Cet éclateur fournit des impulsions brèves de haute tension et s'arrête dès que la cellule est allumée. La perte d'orientation nucléaire était reproductible et comprise entre 3% et 5%.

La durée d'immobilisation du montage ( $\Delta t$  a parfois dépassé 2 jours), qui explique que la mesure n'ait été effectuée que sur une seule cellule, est à l'origine de certaines difficultés (par exemple nécessité de faire un transfert d'hélium liquide intermédiaire sans perturber l'aimantation) ou de certains incidents (relaxation causée par une variation accidentelle du champ magnétique  $B_0$ ).

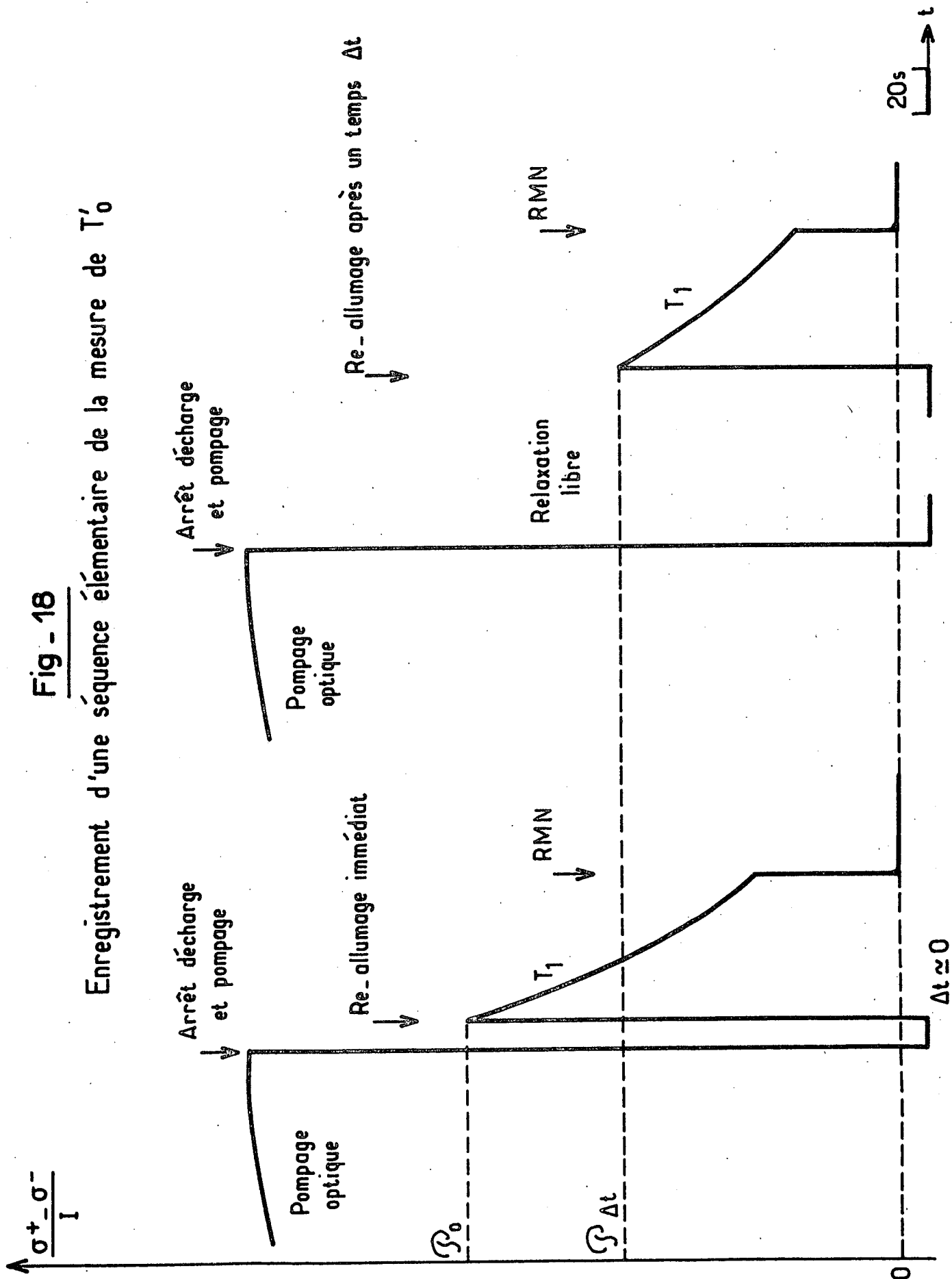
---

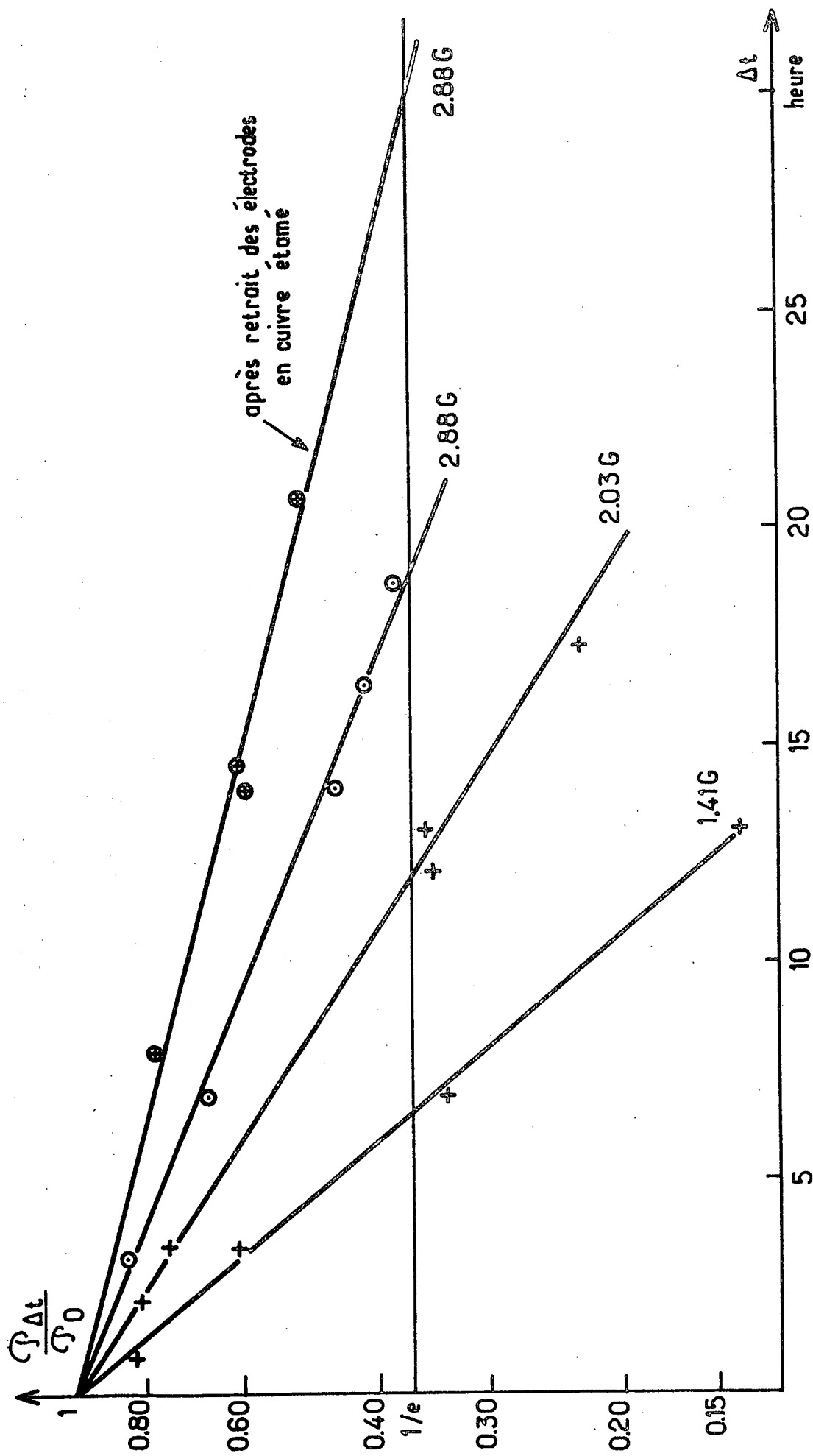
<sup>\*</sup>) Du fait de la longueur des mesures, il n'a pas été possible d'éviter quelques remontées du cryostat à 77K, entraînant l'évaporation de l'enduit d'hydrogène.

---

Fig - 18

Enregistrement d'une séquence élémentaire de la mesure de  $T'_0$





$\frac{P_{\Delta t}}{P_0}$  en coordonnées logarithmiques fonction de  $\Delta t$

Fig. 19

## B) LA RELAXATION MAGNETIQUE

Le temps de relaxation  $T_0'$  est apparu, à l'expérience, de l'ordre de plusieurs heures. Pour des vitesses de relaxation aussi faibles, on peut supposer que la contribution de la relaxation due au mouvement de diffusion dans les inhomogénéités de champ magnétique n'est pas forcément négligeable. Il convient de l'éliminer avec soin pour isoler d'autres processus de relaxation plus fondamentaux.

### a) Origine physique de la relaxation magnétique.

Lorsqu'un moment magnétique se déplace dans un champ magnétique  $B$  inhomogène, il "voit" un champ magnétique variable dans le temps. Ce champ magnétique a deux effets.

- Il agit sur les composantes de l'aimantation perpendiculaire à  $\vec{B}$ , entraînant une perte de cohérence : c'est une relaxation transversale.
- Il agit sur la composante de l'aimantation suivant  $\vec{B}$ , par l'intermédiaire de ses composantes de Fourier à la fréquence de résonance magnétique dans le champ  $B$  : c'est une relaxation longitudinale.

Soit  $\omega_r$  l'ordre de grandeur des variations du champ magnétique  $\omega(t)$  autour de sa valeur moyenne  $\omega_0$ , et  $\tau_c$  son temps de corrélation. La condition  $\omega_r \tau_c \ll 1$  est celle du "rétrécissement par le mouvement" [41] ; elle signifie que pendant son temps de corrélation  $\tau_c$ , l'inhomogénéité  $\omega(t) - \omega_0$  perturbe peu le moment magnétique. Ce n'est qu'au bout d'un temps  $t \gg \tau_c$ , c'est-à-dire après un grand nombre de trajets "aller et retour" dans le champ inhomogène, que sera réalisée une désorientation notable.

Le critère  $\omega_r \tau_c \ll 1$  caractérise une situation "homogène" : l'orientation et la position d'un atome ne sont pas corrélées. L'évolution sous l'effet des inhomogénéités magnétiques se traduit par l'apparition de temps de relaxation magnétique. Dans le cas d'un modèle simple (figure 20) on trouve les deux temps [41] :

- Relaxation transversale  $\frac{1}{T_2^m} \approx \omega_r^2 \tau_c$
- Relaxation longitudinale  $\frac{1}{T_1^m} \approx \frac{\omega_r^2 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$

Le produit  $\omega_r^2 \tau_c$  représente la composante de Fourier à fréquence nulle de la fonction de corrélation de la perturbation, et  $\omega_r^2 \tau_c / 1 + \omega_0^2 \tau_c^2$  la composante de Fourier à la fréquence  $\omega_0$ .

Si l'on a  $\omega_r \tau_c \gg 1$ , la perturbation agit de manière presque instantanée. Chaque moment magnétique évolue dans son champ B en général différent de  $B_0$ , et tout se passe comme s'il était immobile (limite des  $\tau_c$  infinis) : la situation est alors "inhomogène". La largeur de raie de résonance (que l'on peut associer à l'inverse d'un temps  $T_2^m$ ) est de l'ordre de  $\omega_r$ .

Nous rencontrerons, dans le pompage optique de  $^3\text{He}$ , les deux cas ci-dessus, suivant qu'il s'agisse du niveau fondamental ou du niveau métastable.

#### b) Relaxation magnétique de $^3\text{He}$ dans l'état fondamental

La relaxation magnétique dans le cas du rétrécissement par le mouvement a fait l'objet de nombreuses études. Dans le domaine de l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$ , citons Schearer [53], et Gamblin et Carver [57]. Les expériences de pompage optique se font en régime de diffusion, à des pressions de l'ordre de 1 torr. En considérant un seul mode de diffusion, caractérisé par le temps de diffusion  $\tau_d$ , on se trouve dans le cas du modèle simple de la figure 20. La fonction de corrélation de la perturbation est effectivement donnée par :

$$\overline{\omega(t) \omega(t-\tau)} = \overline{\omega(0)^2} e^{-t/\tau_d}$$

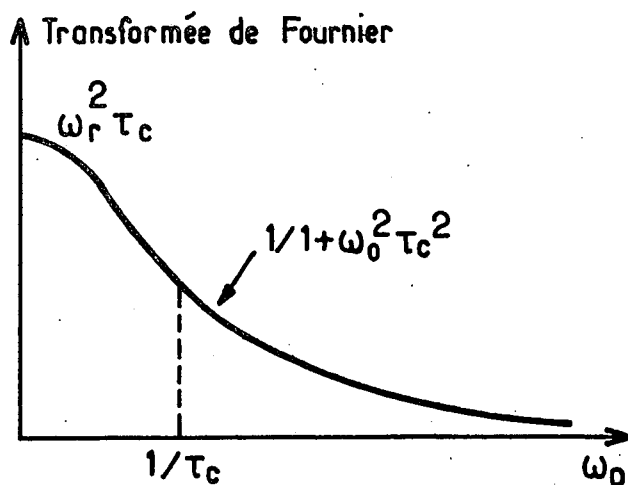
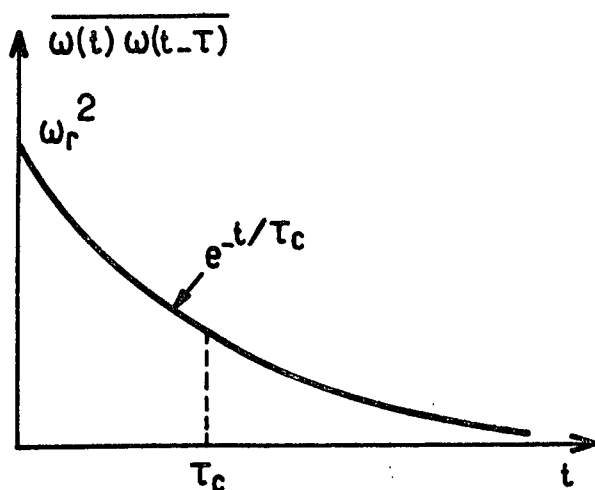
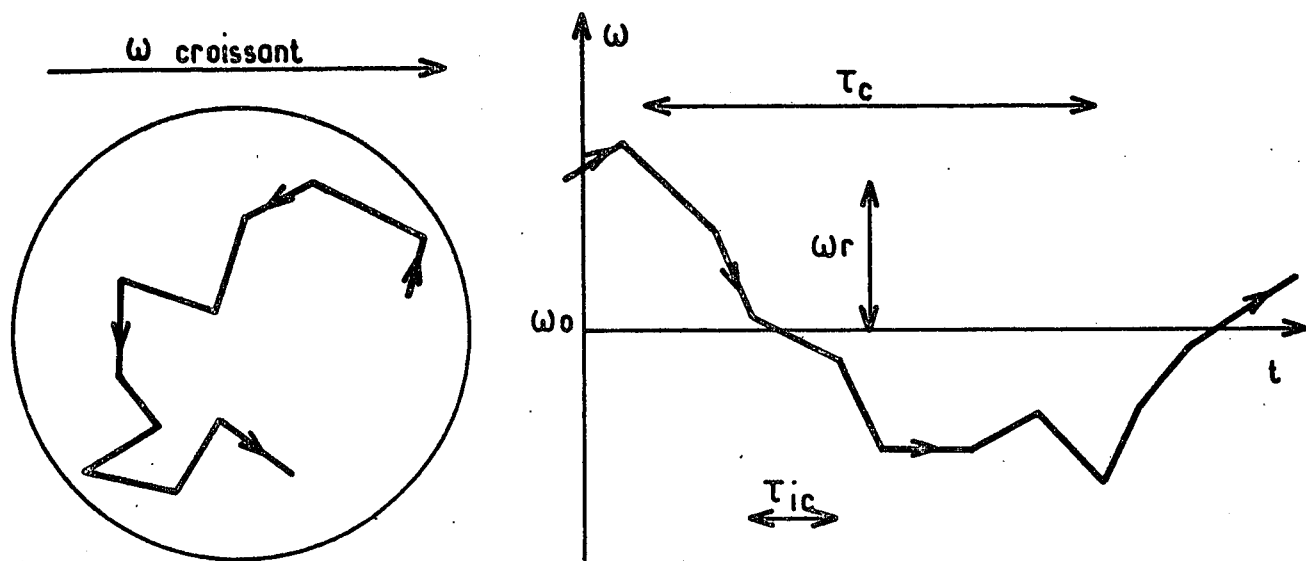
Le temps de relaxation est donné par la formule :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{\omega_r^2 \tau_d}{1 + \omega_0^2 \tau_d^2}$$

Dans la référence [23] on trouvera le calcul complet de  $1/T_m$  tenant compte de l'existence de plusieurs modes de diffusion, et donnant la valeur exacte de la quantité  $\omega_r^2$  qui caractérise l'inhomogénéité (il suffit de faire  $\omega = 0$  dans les formules).

Pour  $\omega_0 \tau_d \gg 1$ , on trouve  $\frac{1}{T_m} = \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2} \frac{1}{\tau_d}$ . Ce résultat a été obtenu par plusieurs auteurs [53] [56] après un calcul correspondant à la limite  $\tau_d$  très grand.





Relaxation par inhomogénéités de champ magnétique

Fig. 20

Il existe dans notre problème un autre temps caractéristique, le temps entre deux collisions  $\tau_{ic}$  (temps "inter-collisions"). Sur la figure 20, c'est le temps moyen qui sépare deux discontinuités de la dérivée  $d\omega/dt$ . Dans une expérience en régime de "vol libre" le temps de corrélation  $\tau_c$  se réduit à  $\tau_{ic}$ . C'est le cas par exemple du maser à hydrogène [58] pour lequel on prévoit une probabilité de relaxation magnétique  $1/T_m$  qui décroît en  $1/\omega_0^4$  à la limite  $\omega_0 \tau_{ic} \gg 1$ .

Le temps  $\tau_{ic}$  apparait dans les calculs des auteurs déjà cités sous la forme :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2} \frac{1}{\tau_d} \frac{1}{1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2} \quad , \quad \frac{1}{T_m} \approx \frac{\omega_r^2}{\tau_d \tau_{ic}^2} \frac{1}{\omega_0^4} \quad \text{pour}$$

$$\omega_0 \tau_{ic} \gg 1$$

Par exemple, Schearer a utilisé dans un de ces calculs [53] une théorie phénoménologique du mouvement Brownien confiné, la théorie de l'oscillateur harmonique Brownien [59].

Dans une expérience à 4,2K dans une cellule de diamètre 3cm, les ordres de grandeur sont les suivants :

- $\tau_d$  (pour le mode fondamental)  $\approx$  quelques  $10^{-3}$  s
- $\tau_{ic} \approx 10^{-6}$  s

Il en résulte, suivant la valeur du champ magnétique  $B_0$ , et compte tenu que pour  $^3\text{He}$   $\omega_0/B_0$  vaut  $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$  :

$$-\frac{1}{T'_0} = \frac{1}{T_R} + \frac{\omega_r^2}{\tau_d} \frac{1}{\omega_0^2} \quad 0,05 \text{ G} < B_0 < 10 \text{ G}$$

$$-\frac{1}{T'_0} = \frac{1}{T_R} + \frac{\omega_r^2}{\tau_d \tau_{ic}^2} \frac{1}{\omega_0^4} \quad 200 \text{ G} < B_0$$

Le choix du champ magnétique  $B_0$  permettant d'éliminer la contribution de la relaxation magnétique dépendra du temps  $T_R$  à mesurer et de l'amplitude de l'inhomogénéité magnétique  $\omega_r$  sur la cellule (et même peut-être de sa répartition spatiale, comme nous le verrons).

c) Ordre de grandeur de la relaxation magnétique

Les performances du montage sont limitées par l'inhomogénéité des bobines de champ statique  $B_0$ , et par l'inhomogénéité propre du laboratoire puisque nous n'avons pas de blindage magnétique. Par contre il permet d'opérer jusqu'à 400G, c'est-à-dire dans la zone de champ magnétique  $\omega_0 \tau_{ic} \gg 1$ .

L'inhomogénéité relative des bobines est de l'ordre de  $\alpha = 2.10^{-6}$  sur une cellule  $\emptyset = 3\text{cm}$ . Le gradient correspondant  $\omega - \omega_0$ , qui est proportionnel à  $\omega_0$ , a une dépendance angulaire en  $Y_4^m(\theta, \phi)$  qui est l'harmonique sphérique  $\ell=4$ . Ceci n'est vrai que pour les bobines en position de Helmholtz, correspondant à l'annulation des trois premières dérivées ( $\omega - \omega_0$  varie en  $Z^4$ ). Il en résulte que le gradient de champ est couplé aux modes de diffusion  $\ell=4$  (référence [23]), c'est-à-dire à des temps  $\tau_{n,4}$  assez courts. Prenons  $\tau_{14} \sim 10^{-3}$  s :

■  $0,05 < B_0 < 10\text{G}$  :  $\frac{1}{T_m} = \frac{\omega_r^2}{\omega_0^2} \frac{1}{\tau_{n4}} \approx \alpha^2 \frac{1}{\tau_{14}}$ . Le temps de relaxation magnétique est constant et de l'ordre de 10 ans.

■  $200\text{G} < B_0$  :  $\frac{1}{T_m} = \frac{\alpha^2}{\tau_{14}} \frac{1}{\tau_{ic}^2 \omega_0^2}$ . Le temps de relaxation magnétique est très supérieur à 10 ans et croît comme  $\omega_0^2$ .

Le gradient de champ magnétique dû à l'environnement de l'expérience peut être souvent assimilé à un gradient constant ( $\omega - \omega_0$  proportionnel à  $r$ ) et de l'ordre de 0,1 mG/cm. Il est couplé aux modes de diffusion  $\tau_{n1}$  qui ont une dépendance angulaire en  $Y_1^m$ . Prenons  $\omega_r \sim 0,3$  mG, et  $\tau_{11} = 10^{-2}$  s :

■  $0,05\text{G} < B_0 < 10\text{G}$  :  $\frac{1}{T_m} = (3.10^{-4}) \frac{1}{B_0^2} \frac{1}{\tau_{11}} \approx \frac{10^{-5}}{B_0^2}$  avec  $B_0$  en Gauss.

Le temps de relaxation magnétique est de l'ordre de  $(1\text{ Jour}) \times B_0^2$

■  $200\text{G} < B_0$  :  $\frac{1}{T_m} \approx \frac{10^{-5}}{B_0^2} \frac{1}{(2.10^4 \tau_{ic} B_0)^2} = \frac{10^{-1}}{4} \frac{1}{B_0^4}$ . Le temps de relaxation magnétique est de l'ordre de  $(40\text{s}) \times B_0^4$ , il est beaucoup plus long que 10 ans et croît comme  $B_0^4$ .

Il peut exister d'autres gradients de champ magnétique. Par exemple on voit sur la figure 19 que le remplacement des électrodes en cuivre étamé

au contact de la cellule par des électrodes en cuivre pur a permis de supprimer une cause de désorientation caractérisée par un temps de relaxation de 70 heures. Il s'agit peut-être d'une relaxation liée aux inhomogénéités magnétiques au voisinage d'un corps supra-conducteur. Un tel gradient est certainement couplé à des modes de diffusion de  $\lambda$  grand.

En résumé, pour mesurer des temps de relaxation  $T_R$  de l'ordre du jour (ou plus courts) il suffit de travailler dans un champ de 10G pour éliminer la relaxation magnétique. La courbe  $1/T_0'$  fonction de  $1/B_0^2$  est alors une droite. Par contre, pour mesurer des temps  $T_R$  plus longs, il faudrait des champs magnétiques plus élevés, et la courbe  $1/T_0'$  fonction de  $1/B_0^2$  serait alors plus compliquée.

### C) RESULTATS ET DISCUSSION

La mesure du temps de relaxation en l'absence de décharge a été faite sur une seule cellule, l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène solide correspondant à une moyenne de 30 couches moléculaires. Les résultats sont résumés sur la figure 21.

La courbe  $1/T_0'$  fonction de  $1/B_0^2$  est sensiblement une droite. Sa pente correspond à une valeur de  $\omega_R$  un peu inférieure à 0,4 mG (en prenant  $\tau_d = \tau_{11} \simeq 3,5 \cdot 10^{-3}$  s pour 0,5 t). On a fait varier  $B_0$  entre 1 et 20G.

La valeur de  $T_0'$  extrapolée à  $B_0$  infini est  $T_R = 60 \pm 10$  heures, de l'ordre de deux jours. On peut considérer que la relaxation magnétique a été complètement éliminée.

Avant d'affirmer que  $T_R$  est le temps de relaxation sur la paroi, il nous faut considérer une éventuelle relaxation en volume. En l'absence d'impuretés en phase vapeur (surtout à 4,2K), seule l'interaction  $^3\text{He}-^3\text{He}$  peut désorienter le spin nucléaire. Cette interaction se manifeste au moment de la collision sous deux formes :

♦ Interaction dipole-dipole anisotrope entre les moments magnétiques des noyaux. La section efficace de désorientation de  $\vec{I}_1 + \vec{I}_2$  (avec transfert de moment cinétique à la trajectoire relative des deux atomes) est très faible et de l'ordre de  $10^{-13} \text{ \AA}^2$  [60]. La probabilité de relaxation est proportionnelle à la densité du gaz, et on trouve expérimentalement  $(T_1)_{d-d} \simeq 60/\rho$ ,

avec  $T_1$  en s et  $\rho$  en  $\text{g cm}^{-3}$  [61]. Dans nos expériences  $\rho$  est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$ , et  $(T_1)_{d-d}$  est supérieur à  $10^8$  s (3 ans).

♦ Interaction spin-rotation entre le moment magnétique et le champ magnétique vu par le noyau au moment de la collision. Ce champ magnétique est associé à la rotation l'un par rapport à l'autre des cortèges électroniques déformés. La section efficace de désorientation est extrêmement faible pour  $^3\text{He}$ , de l'ordre de  $10^{-16} \text{ \AA}^2$  [27], et le temps de relaxation  $(T_1)_{s-r}$  est de l'ordre de  $10^{11}$  s ( $3 \cdot 10^3$  ans).

Il est donc vraisemblable que le temps  $T_R$  obtenu par extrapolation est associé à la relaxation sur l'enduit d'hydrogène solide. La valeur trouvée  $T_R \approx 2 \cdot 10^5$  s est compatible avec l'extrapolation des mesures de  $T_1$  effectuées entre 3,5 K et 4,0 K sur d'autres cellules, extrapolation en échelle logarithmique qui conduisait à  $4 \cdot 10^4$  s. (voir § 1)B-b). Nous allons calculer la probabilité  $\alpha$  de désorientation d'un atome au cours d'une collision sur l'enduit :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \alpha = \frac{3}{4} \frac{\bar{V}}{R} \alpha (\beta=1)$$

Avec  $T_V = 10^{-4}$  s, on trouve  $\alpha = 5 \cdot 10^{-10}$  : il faut  $2 \cdot 10^9$  collisions pour désorienter le spin nucléaire. Par rapport au pyrex nu, pour lequel on a vraisemblablement  $T_R \approx 10^{-2}$  s, le gain est de l'ordre de  $10^7$ .

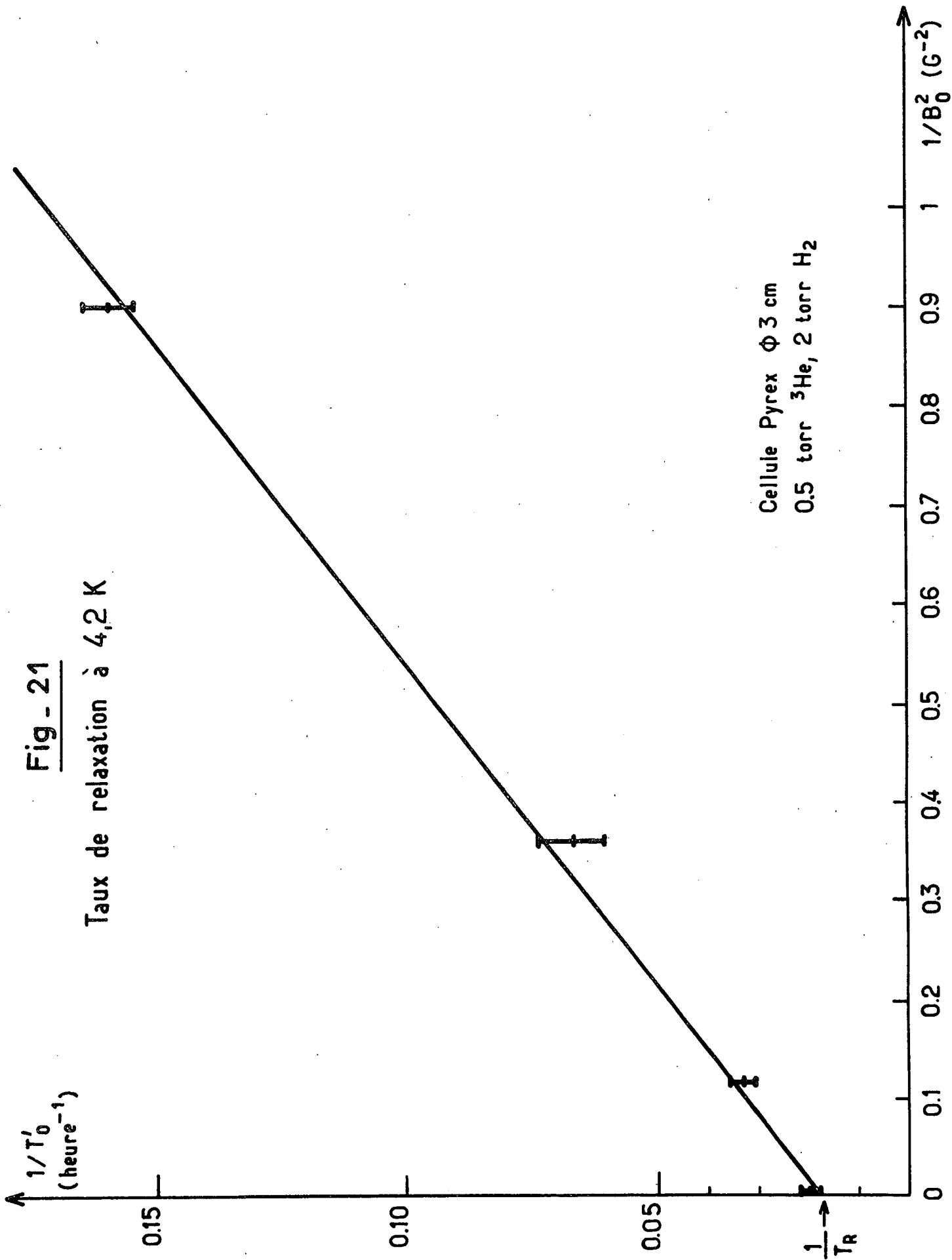
### III) Discussion des résultats sur les enduits cryogéniques

D'autres enduits cryogéniques ont été essayés au cours de diverses expériences. Nous n'avons pu faire aucune étude systématique, les domaines de température intéressants se situant au-dessus de 4,2K et notre cryostat ne permettant que des mesures "au vol" au cours de la remontée de température. Pour les différents enduits, nous avons simplement tracé la courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de la température  $\theta$ .

Historiquement l'enduit de néon solide a été le premier étudié. Nous avons par la suite essayé les autres gaz rares solides, à titre de comparaison. Les mesures sur les enduits de deutérium et de méthane solides avaient pour but non seulement de tester les performances de ces enduits mais aussi d'apporter quelques renseignements sur les propriétés des revêtements cryogéniques.

Fig - 21

Taux de relaxation à 4,2 K



A)  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  FONCTION DE  $\theta$ a) Expériences avec D<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> solides

La figure 22 représente la courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  pour un enduit de deutérium solide . La courbe a la même allure que dans le cas de l'hydrogène mais elle est décalée vers les températures élevées :

- Apparition de l'orientation nucléaire vers  $\theta = 5$  K, avec croissance rapide du signal de polarisation de la lumière.
- Disparition du signal au-dessus de 8K , liée au quenching de la décharge et du pompage optique de <sup>3</sup>He par le deutérium gazeux dont la pression partielle augmente rapidement. On note comme plus haut (1ère partie) un net changement dans la couleur et la structure de la décharge.

Les faits importants sont les suivants :

- ♦ Il n'y a aucune polarisation nucléaire à 4,2K : l'enduit de deutérium solide est complètement inefficace à cette température.
- ♦ La Figure 23 représente ensembles les courbes  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  pour H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> solides (et pour le pyrex nu). On voit que le décalage entre les courbes est de l'ordre de 3K. Un décalage du même ordre de grandeur existe entre les diagrammes de changement de phase de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> , comme en témoigne le tableau ci-dessous qui rassemble quelques températures d'équilibre du liquide ou du solide avec le gaz à la presssion P.

	P=760 t(ébul.)	Point triple	1t	10 <sup>-2</sup> t
H <sub>2</sub>	20,4	13,9 (54t)	9,5	6,8
D <sub>2</sub>	23,5	18,6 (121t)	12,4	9,2

Nous n'avons pas reproduit de courbes relatives à CH<sub>4</sub> , à cause de l'ambiguïté des résultats . Sur une cellule nous pensons avoir observé l'orientation nucléaire de <sup>3</sup>He en présence d'un enduit de méthane solide : elle serait nulle à 4,2K mais augmenterait très vite jusqu'à 5 ou 6K et resterait importante jusqu'à 40K, température au-delà de laquelle le signal disparaît pour les raisons habituelles (trop grande pression partielle de méthane).

L'ambiguïté provient de l'irreproductibilité des résultats. Dans d'autres cellules nous avons observé, avec l'enduit de  $\text{CH}_4$  solide, une orientation nucléaire à 4,2K. Mais la rapide diminution observée du signal lors de la remontée en température semble prouver que la cellule contenait de l'hydrogène moléculaire provenant de la dissociation du méthane au cours d'une décharge. Il semble bien que l'effet observé à 4,2K soit dû à l'hydrogène solide.

Les expériences sur des molécules comportant des atomes différents ( $\text{CH}_4$ , HD,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , etc) sont d'un grand intérêt, mais exigeront dans l'avenir de grandes précautions. Il faudra éviter toute décharge entre le remplissage de la cellule et l'expérience à basse température. Il faudra même peut être renoncer aux cellules scellées et effectuer le mélange de  $^3\text{He}$  et du gaz à étudier avant chaque expérience.

#### b) Expériences avec les gaz rares solides

La figure 24 reproduit une courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  dans le cas d'un enduit de néon solide (pression de néon à 300K : 7 torr). La polarisation nucléaire apparaît à partir de 8K, parfois de manière très soudaine. La courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  prend des formes variées, mais retombe à 14K, pendant que la décharge prend la couleur orangée caractéristique du néon.

Au cours de nombreuses expériences, il n'a jamais été possible de modifier cette température de 8K dans le sens d'une diminution. Elle reste constante à 0,5K près même pour des pressions de remplissage en néon de 0,15t (correspondant à une épaisseur théorique de 5 couches mono-atomiques). Elle augmente pour les très faibles pressions, mais, fait surprenant, elle est encore de 12K (c'est-à-dire bien inférieure à la "température limite" du pyrex nu, température au-dessus de laquelle apparaît l'orientation nucléaire) dans le cas d'une cellule remplie avec 0,014 t de néon, correspondant à une épaisseur théorique inférieure à une demi couche mono-atomique. Il semblerait que l'on ne puisse pas considérer la paroi de pyrex comme une surface homogène (du point de vue de la relaxation) ce qui n'est guère surprenant. Pour une si faible pression de néon le signal  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  existe à toute température (le quenching reste peu important même à 300K).



$\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de la température

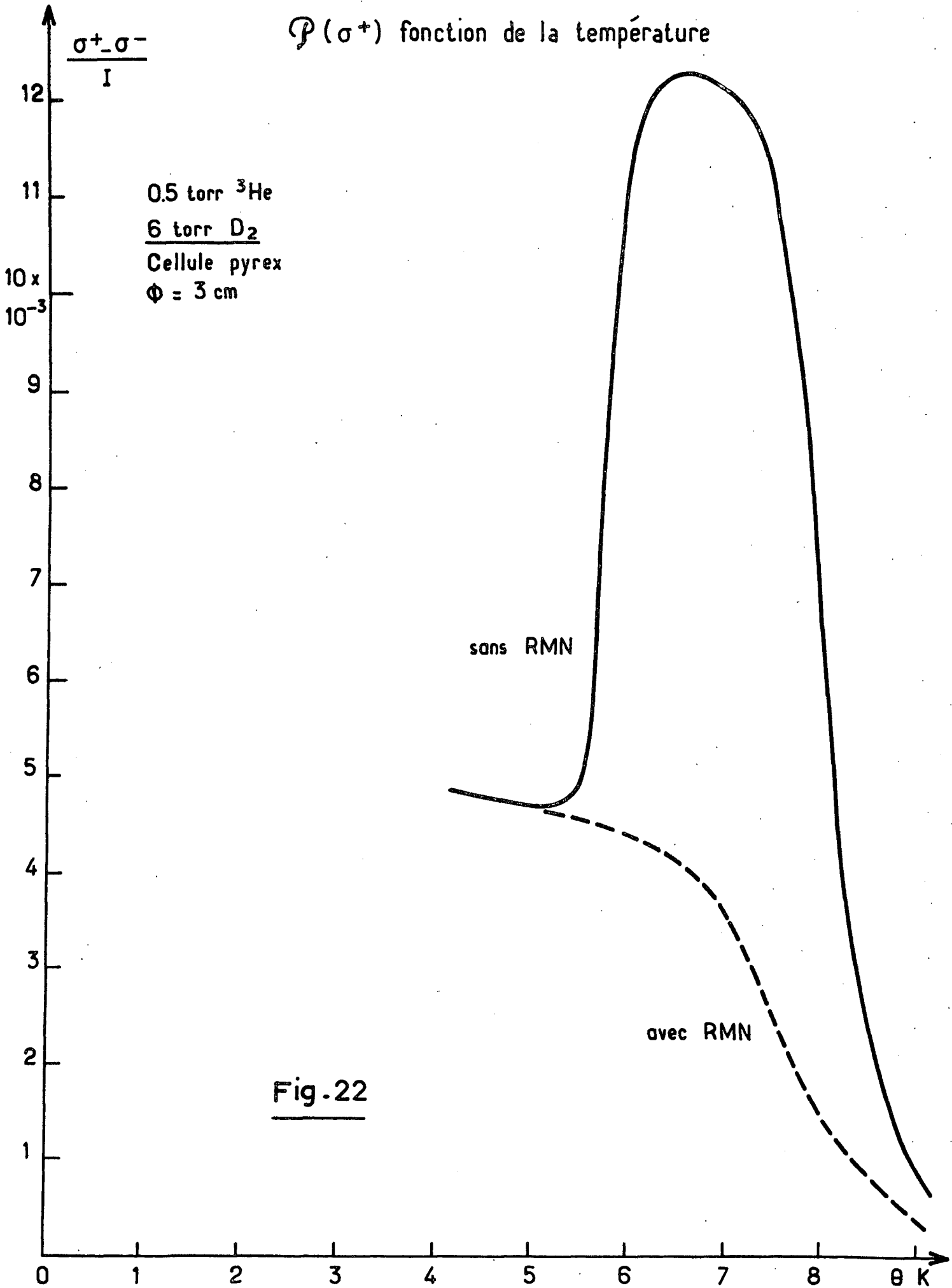
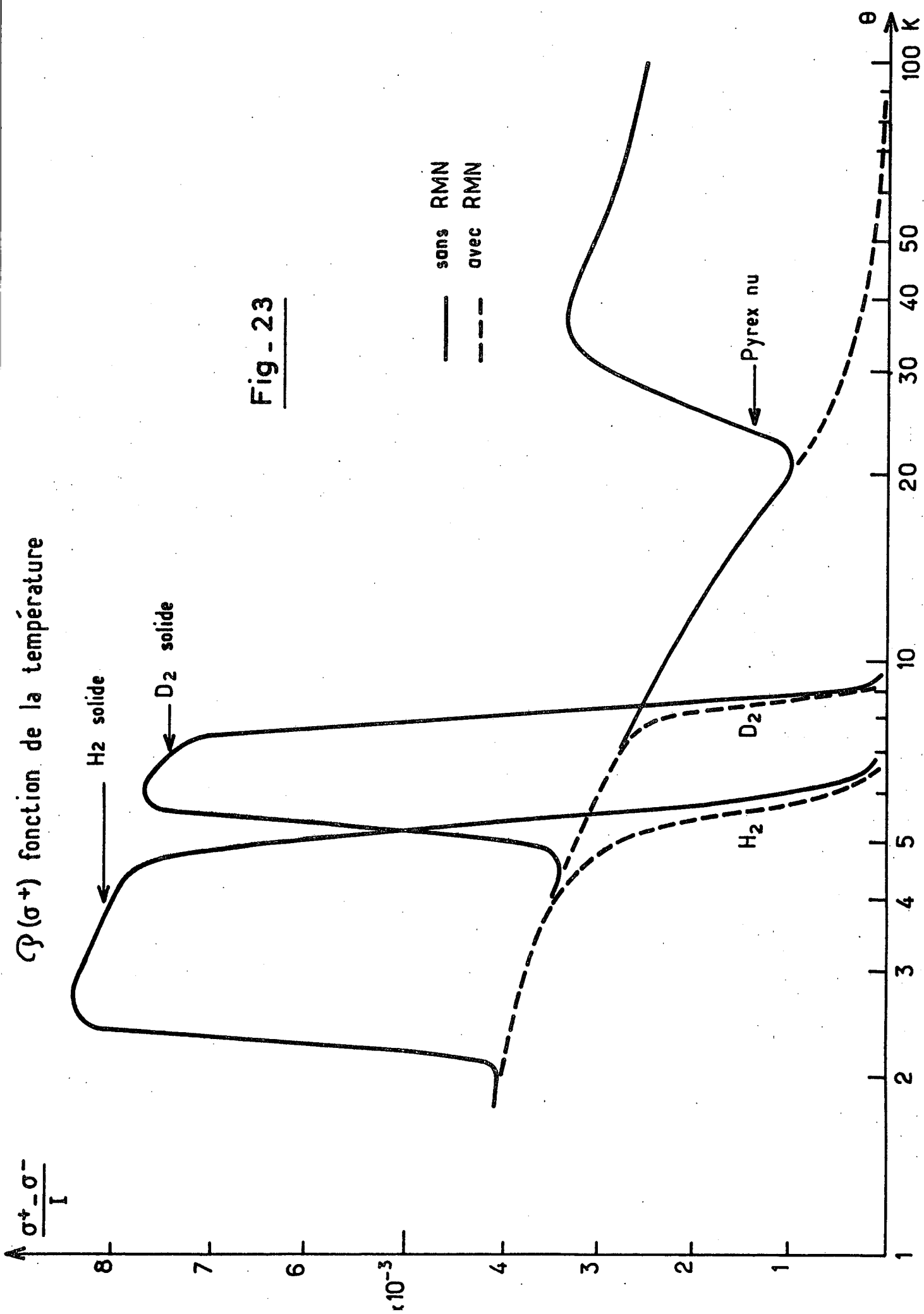


Fig. 22



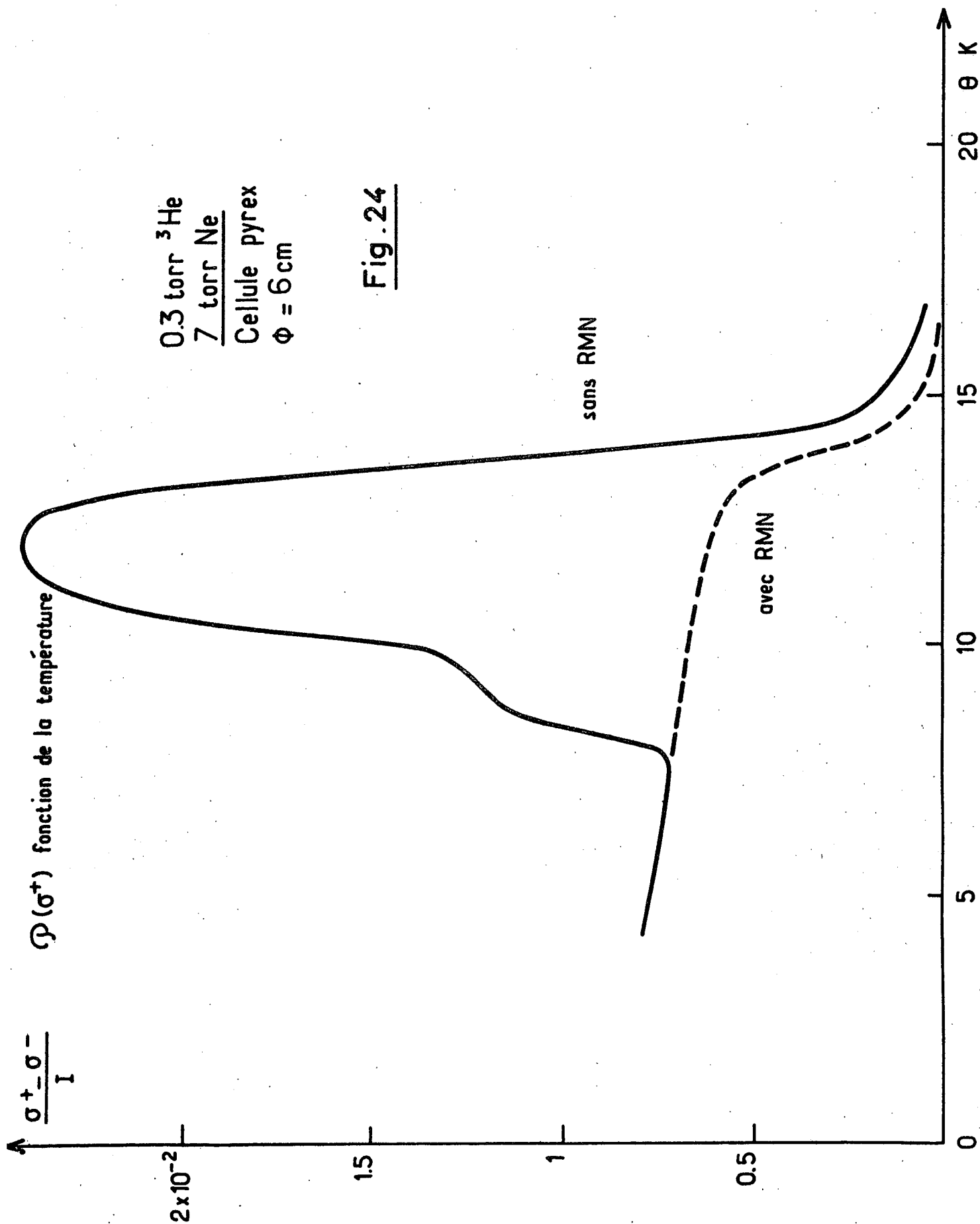


Fig. 24

Les figures 25, 26 et 27 représentent une courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$  pour l'argon, le krypton et le xénon. La température à laquelle apparaît la polarisation nucléaire est de plus en plus élevée : 15K pour Ar, 18K pour Kr et Xe. Pour les gaz rares les plus lourds le gain par rapport au pyrex nu est faible.

Le signal  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  commence à diminuer quand la pression partielle de gaz rare est de l'ordre de  $10^{-4}$  t (35K pour Ar, 50K pour Kr). Le xénon présente une anomalie : le signal décroît dès 30K (au lieu des 70K prévisibles !). Il n'est pas exclu que la décharge perturbe considérablement l'équilibre solide-gaz.

### c) Comparaison avec les expériences sur enduit de néon à forte densité

Dans leurs expériences à forte densité, en présence d'un enduit de néon solide, Chapman et Richards [27] ont trouvé que le temps de relaxation  $T_R$  était indépendant de la température entre 4K et 19K, et qu'il atteignait  $10^4$  s pour une densité de  $10^{-2}$  g cm $^{-3}$  ( $2 \cdot 10^{21}$  atomes cm $^{-3}$ ). Rappelons la formule (I-18) qui donne dans le cas  $t'_S \ll T_A$  une valeur de  $T_R$  indépendante de  $\beta'$  :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{3}{R} \frac{n}{N} \frac{1}{T_A} \quad \text{avec} \quad n \approx \frac{1}{s} \quad \text{puisque la paroi est saturée}$$

Cette loi n'a cependant pas été vérifiée systématiquement par les auteurs cités, leur expérience étant limitée aux densités  $> 10^{-3}$  g cm $^{-3}$ .

Lorsque  $N$  diminue, le temps de séjour réel  $t'_S = 4/\bar{v}sN$  augmente et il est probable que  $T_A$  reste constant ou diminue. Donc quand  $N$  passe de  $10^{-2}$  g cm $^{-3}$  à  $10^{-7}$  g cm $^{-3}$  (densité typique pour une expérience de pompage optique),  $T_R$  serait divisé par au moins  $10^5$  et deviendrait égal ou inférieur à 0,1s (et toujours indépendant de la température), à condition que l'on ait toujours  $t'_S \ll T_A$ .

Nous allons voir maintenant que nos expériences indiquent que les résultats de Chapman et Richards, obtenus entre 4,2K et 19K, ne peuvent être extrapolés jusqu'à une densité de  $10^{-7}$  g cm $^{-3}$  pour les températures supérieures à 8K. En effet, sans avoir fait de mesures systématiques, nous avons trouvé lors de nos expériences :

$$T_R \approx 1s \quad \text{à 8K} \quad T_R \geq 10^2 s \quad \text{à 9K}$$

Il apparait tout de suite un premier désaccord : le temps de relaxation dépend fortement de la température entre 8 et 9K, et l'on peut supposer que cette variation rapide de  $T_R$  se poursuit au-dessus de 9K (elle est alors masquée par la relaxation induite par la décharge, décrite par  $T_d$ ).

Quantitativement, il faut tenir compte du fait que les rayons des cellules sont différents (en général  $T_R$  est proportionnel à  $T_V$ , donc à  $R$ ). Pour une cellule de la taille de celles utilisées par les auteurs cités ( $R=0,5$  cm) les temps précédents correspondent respectivement à 0,1s et 10s. Nous trouvons donc expérimentalement, pour  $\theta > 8K$ , des temps de relaxation en général très supérieurs à ceux obtenus en faisant l'hypothèse  $n \approx 1/s$  dans la formule générale (I-18). En revanche, pour  $\theta < 8K$ , nos résultats expérimentaux ( $T_R < 1s$ ) ne sont pas en contradiction avec le modèle de Chapman et Richards.

Ceci montre simplement que l'hypothèse de paroi saturée n'est pas fondée, dans nos expériences à faible densité, pour la zone de température où  $T_R$  varie rapidement au-dessus de 1s. Nous allons examiner comment s'effectue le raccordement des deux types d'expériences, et quels renseignements on peut en tirer.

d) La fonction  $T_R = f(N, \theta)$

Le temps de relaxation est donné par la formule générale (I-18) dans laquelle  $n/N$  est remplacé par son expression (I-16). En supposant  $T_A \gg t'_S$ , on obtient la formule suivante :

$$T_R = \frac{R}{3} T_A \left( \frac{4}{\sqrt{\beta} t'_S} + Ns \right) = T_V T_A \left( \frac{1}{\beta t'_S} \exp - \frac{E_a}{k\theta} + \frac{Ns\sqrt{V}}{4} \right) \quad (\text{II-1})$$

Dans le cas où l'on a  $t'_S \geq T_A$  l'expression de  $T_R$  est plus compliquée. Si la condition de "densité volumique constante" (I-2) est satisfaite,  $t'_S$  est inférieur à ou de l'ordre de  $10^{-5}$  s (pour nos cellules de rayon  $R=3$ cm) : ce dernier cas ne concerne donc que les temps de relaxation  $T_A < 10^{-5}$  s, mais il ne peut pas être exclu complètement (par exemple dans le calcul de la relaxation sur une surface de pyrex nu).

Nous allons de plus faire l'hypothèse que le temps de relaxation de la phase adsorbée  $T_A$  est constant : on peut penser que  $t_c$ , donc  $T_A$ , varient lentement avec la température, au moins pour les temps de séjour longs (car ceci implique  $t_c \neq t'_S$ ). Nous avons alors dessiné sur la figure 28 la surface  $T_R = f(N, \theta)$

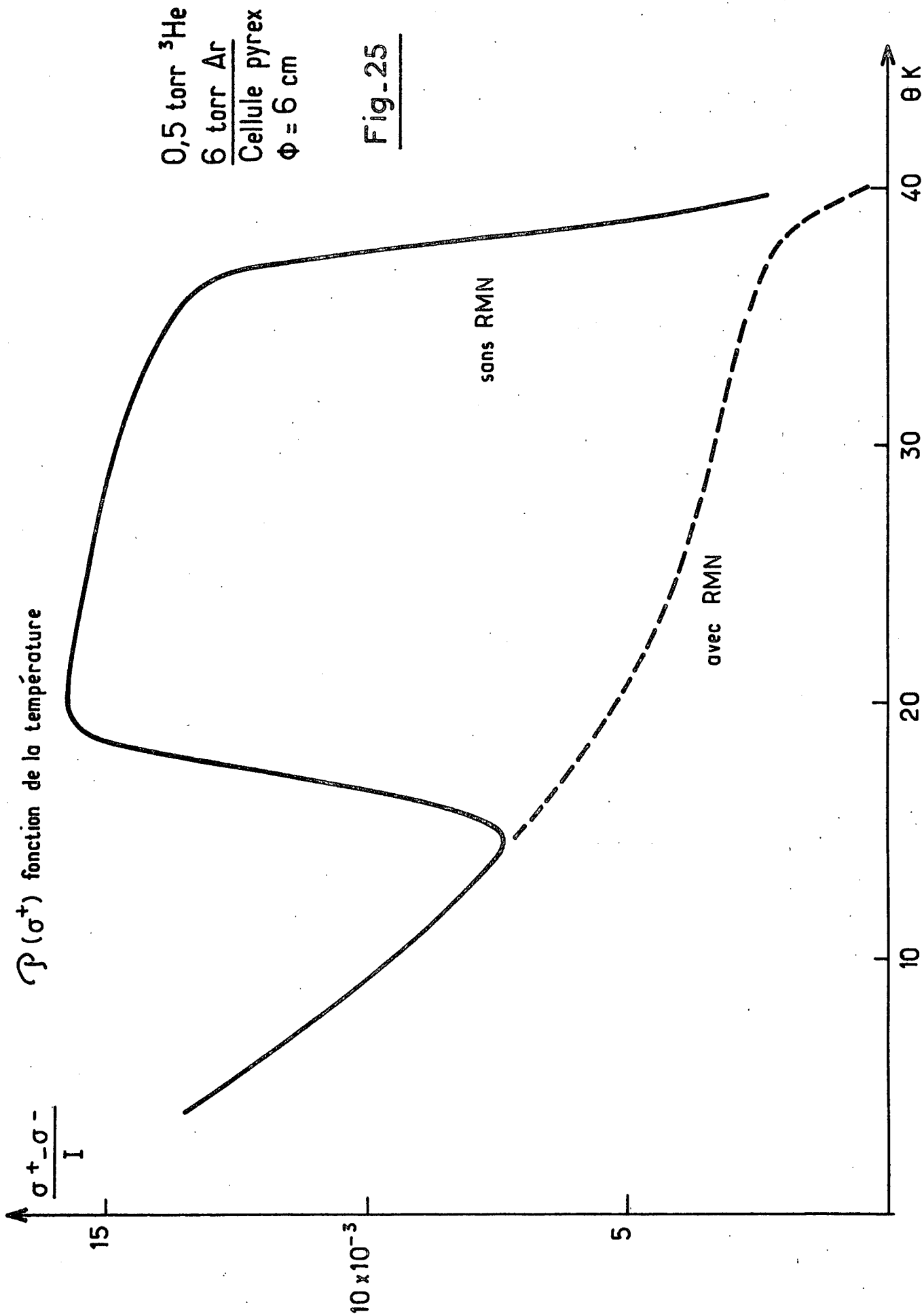


Fig.-25

$\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de la température

Fig.-26

0,6 torr  $^3\text{He}$   
6 torr Kr  
Cellule pyrex  
 $\phi = 6 \text{ cm}$

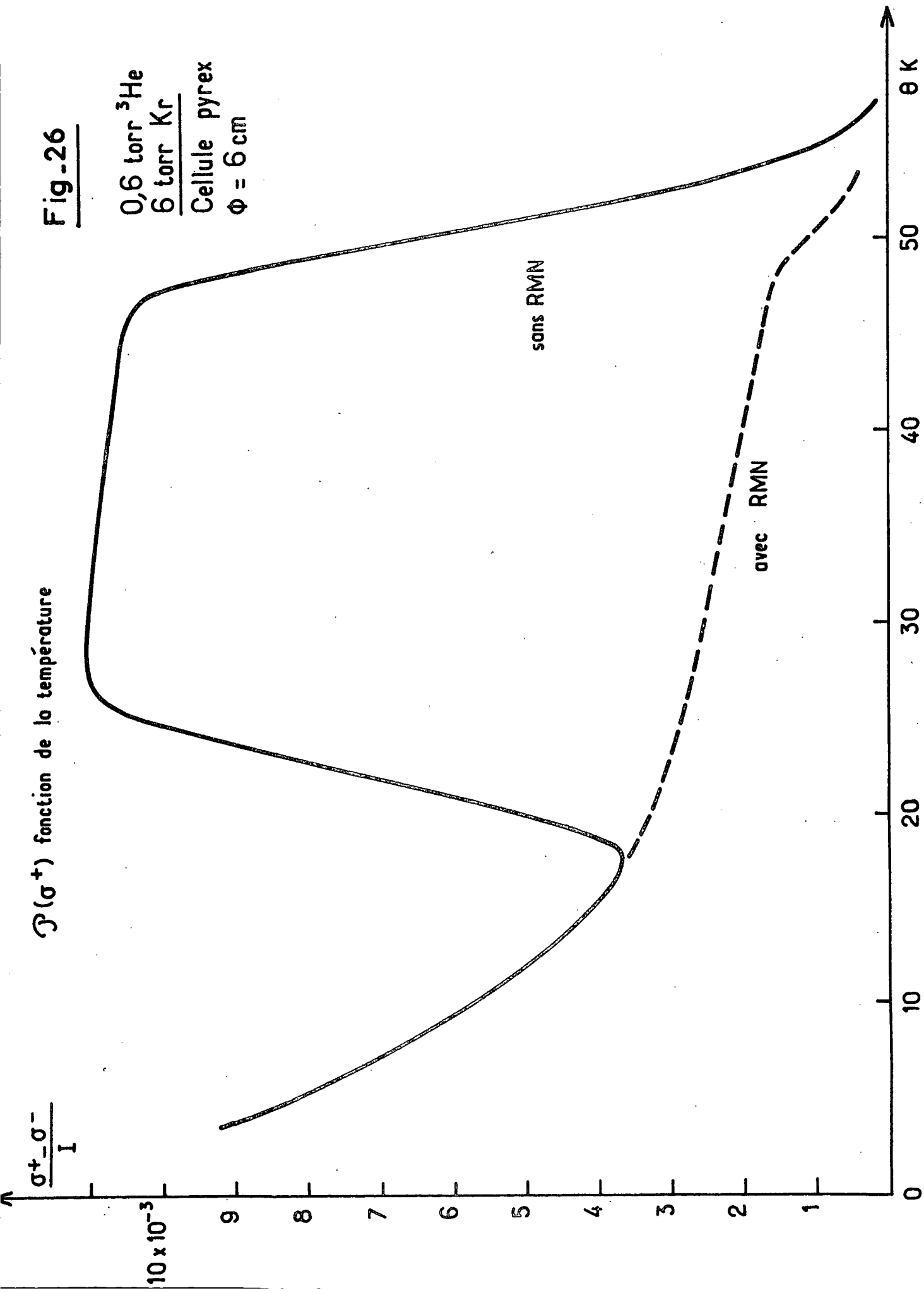
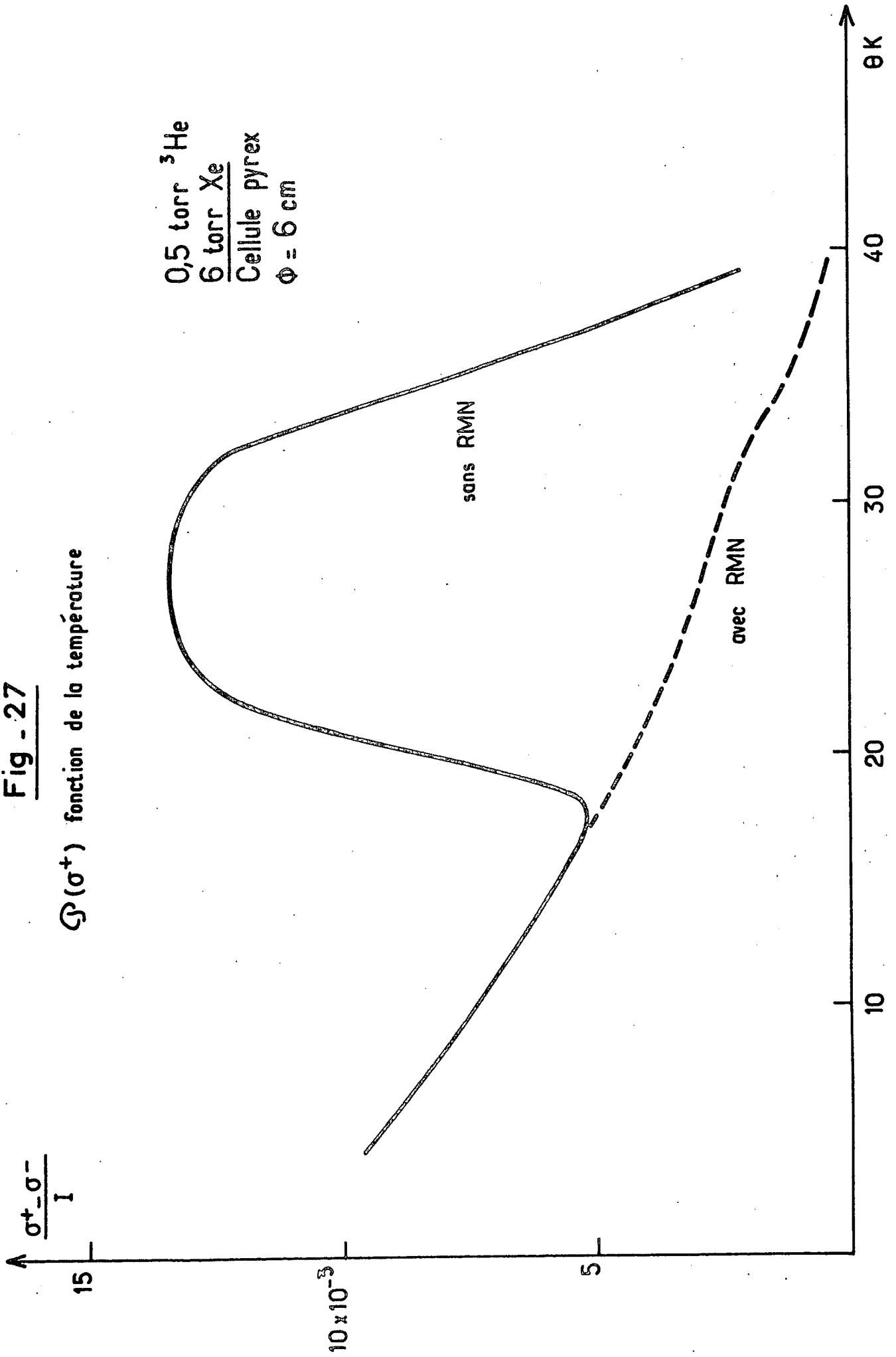


Fig - 27

$\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de la température





qui représente le temps de relaxation sur la paroi en fonction de la densité et de la température.

La surface a été engendrée par les courbes  $T_R = f(\theta)$  à  $N$  constant, et par les courbes  $T_R = f(N)$  à  $\theta$  constant qui se réduisent à des droites. Nous allons détailler deux de ces courbes, correspondant à  $N=N_0$  et  $\theta = \theta_0$ , et particularisées en trait fort sur la figure 28.

Coupons d'abord la surface par un plan  $N=N_0$ . Aux très basses températures la paroi est saturée puisque le temps de séjour  $t_S$  de la loi de Frenkel est très long, et par suite  $T_R$  reste voisin de  $T_V T_A N_0 s \sqrt{V}/4$ . Aux températures élevées au contraire le taux d'occupation de la paroi est faible,  $t_S$  est court, et  $T_R$  varie en fonction de  $\theta$  très vite (c'est-à-dire comme  $t_S^{-1} = \exp -E_a/k\theta$ ). Il existe une zone intermédiaire autour d'une température  $\theta_i$  dépendant de  $N_0$ .

Coupons maintenant la surface par un plan  $\theta = \theta_0$ . La région de paroi non saturée correspond à  $N$  faible, et dans cette région  $T_R(N)$  reste voisin de  $T_R(0) = T_V T_A / \beta t_S$ . Pour les valeurs élevées de  $N$  la paroi est de nouveau saturée, et  $T_R$  est proportionnel à  $N$ . La zone intermédiaire est définie par  $N_i$ , qui est une fonction de  $\theta_0$ .

La fonction  $N_i(\theta)$  a été tracée sur la figure 28 dans le plan  $T_R=0$  (courbe en tirets). Il est clair qu'elle définit entre  $N$  et  $\theta$  la même correspondance que la fonction  $\theta_i(N)$ . En écrivant l'égalité des deux termes dans l'expression de  $T_R$  (formule II-1) on obtient en effet :

$$t_S(\theta_i) = 4/\sqrt{V} s \beta N_0 \quad \text{et} \quad N_i = 4/\sqrt{V} s \beta t_S(\theta_0)$$

Ainsi on passe de la formule  $\frac{1}{T_R} = \frac{3}{R} \frac{1}{N s} \frac{1}{T_A} = \frac{4}{T_V T_A N s \sqrt{V}}$  (paroi saturée)

à la formule  $\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \beta \frac{t_S}{T_A}$  en passant de la condition  $t_S \gg 4/\sqrt{V} s N$

à la condition  $t_S \ll 4/\sqrt{V} s N$  (condition I-15 dite de "paroi non saturée").

L'extrapolation des résultats de Chapman et Richards n'est plus justifiée lorsque  $N$  devient de l'ordre de grandeur de  $N_i$  (pour  $\theta = \theta_0$  fixé). Pour  $8 < \theta_0 < 9K$  nous savons pour quelle valeur de  $N$  cette extrapolation s'écarte de nos résultats expérimentaux : nous pouvons donc calculer la valeur de  $N_i$  ; et surtout en déduire la fonction inconnue  $t_S(\theta_0)$ , en supposant par exemple  $\beta = 1$ .

En fait ceci revient à reporter la valeur de  $T_A$  de Chapman et Richards dans nos formules valables à faible densité ; cette valeur est de 0,1s ( $T_R = 10^4$  s entre 4K et 19K, avec  $RNs/3 \approx 10^5$ ). Nous allons la supposer indépendante de N, non sans rappeler qu'elle peut très bien diminuer avec N, du fait d'une éventuelle augmentation du temps de corrélation. Aux faibles densités, et en supposant  $\beta = 1$ , on a :

$$\frac{1}{T_R(\theta)} = \frac{1}{T_V T_A} t_S(\theta) \quad \text{ou} \quad t_S(\theta) = 10^{-5} \frac{1}{T_R(\theta)} \cdot S$$

Nos résultats expérimentaux suggèrent  $t_S(8K) = 10^{-5}$  s et  $t_S(9K) < 10^{-7}$  s. On remarquera que, d'après ce calcul, l'enduit de néon solide commence à être saturé d'hélium pour une température de 8K (puisque  $t_S$  est de l'ordre de la probabilité de capture pour un site <sup>par</sup> unité de temps  $4/\beta s\sqrt{N}$ ), et que par conséquent  $T_R$  ne devrait plus beaucoup diminuer en dessous de 1s.

Il serait intéressant de tester ces conclusions (et la valeur de  $T_A$ ) en mesurant les courts temps de relaxation en fonction de  $\theta$  et de N, en utilisant des techniques de moyennage.

#### B) QUELQUES REMARQUES EN VUE D'UNE INTERPRETATION

Les résultats précédents suggèrent quelques commentaires qui ne peuvent en aucun cas passer pour une théorie. Cette dernière sera envisageable lorsque des expériences plus quantitatives que les nôtres auront été effectuées. Au mieux, les remarques qui suivent pourront guider les recherches futures.

##### a) Hypothèse initiale

Comment l'enduit agit-il sur le temps de relaxation de  $^3\text{He}$  ? Rappelons la formule simplifiée de relaxation sur une paroi (pour  $t_S \ll T_A$ ) :

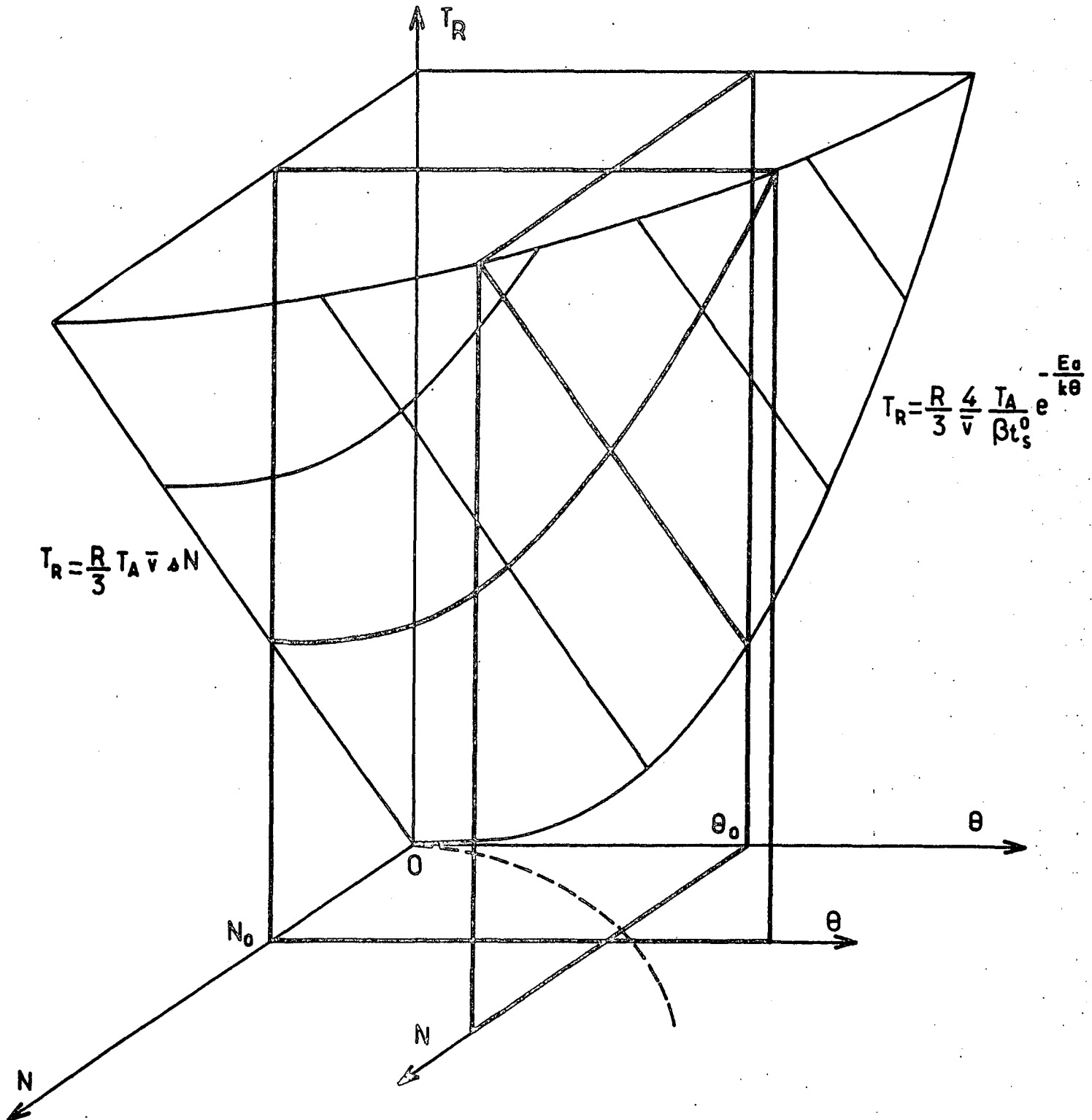
$$\frac{1}{T_R} \approx \frac{1}{T_V} \frac{t_S}{T_A} = \frac{t_S}{T_V} t_c \omega_r^2 \quad (\text{en faisant } \beta = 1)$$

L'enduit agit, à priori, sur le temps de séjour  $t_S$ , le temps de corrélation  $t_c$  et l'intensité de la perturbation  $\omega_r$  (en recouvrant les sites de forte relaxation). Le cas  $t_S \gg T_A$ , c'est-à-dire  $\alpha$  voisin de 1, n'est pas à prendre en considération, car il correspond à une orientation nucléaire pratiquement nulle.

Fig. 28

Surface  $T_R = f(N, \theta)$  avec  $T_A$  constant

La surface est engendrée par les courbes  $N = \text{Cst}$  et  $\theta = \text{Cst}$   
 On a représenté en trait fort les intersections par les plans  $\theta = \theta_0$  et  $N = N_0$   
 et en tirets dans le plan horizontal la courbe  $N = \frac{4}{s\bar{v}\beta t_s^0} \exp - \frac{E_0}{k\theta}$



A quoi peut-on attribuer la variation rapide de  $T_R$  en fonction de la température ? Nous allons supposer qu'elle est d ue à la variation de  $t_S$  ou de  $t_c$ , suivant la loi  $t_S = t_S^0 \exp E_a/K\theta$  ( $t_S$  varie très vite pour  $\theta < E_a/K$ ). Néanmoins il n'est pas possible d'exclure une variation, en fonction de  $\theta$ , de l'efficacité du "blindage" des sites de forte relaxation. Nous n'envisageons pas une transition de phase dans l'enduit (le support de pyrex est probablement trop hétérogène pour que l'on puisse observer de telles transitions), mais simplement une augmentation de la mobilité des atomes de l'enduit avec la température.

Un enduit de gaz rare solide soumis à des cycles thermiques voit ses propriétés évoluer dans le temps [67], du fait par exemple d'une variation dans la densité des défauts, autour desquels l'hélium adsorbé pourrait former des "amas" solides [70]. Donc il n'est pas inconcevable que la structure de l'enduit se modifie quand la température augmente, et que  $\omega_r$  diminue à la suite par exemple d'un meilleur " talement" de l'enduit. Ceci peut entraîner une variation considérable de  $T_R$  (par exemple si  $\omega_r$  varie comme l'inverse du cube de l'épaisseur de l'enduit), mais cette hypothèse est difficilement vérifiable pour le moment.

Nous admettons pour  $T_R$  l'une des deux lois de variation suivantes :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{t_S^0}{T_V T_A} \exp \frac{E_a}{k\theta} \quad (t_c \text{ et } T_A \text{ constants})$$

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} \omega_r^2 (t_S^0)^2 \exp 2 \frac{E_a}{k\theta} \quad (t_c = t_S)$$

Nous allons discuter la possibilité de trouver des valeurs de  $\omega_r$  et de  $E_a$  qui rendent compte, pour un enduit donné, de l'ensemble des résultats expérimentaux.

#### b) Cas des gaz rares

Lee a étudié l'adsorption de  $^4\text{He}$  sur des surfaces d'argon, de krypton et de xénon solides [67], elles mêmes déposées sur un substrat de cuivre. Il a trouvé que le temps de séjour, dans la région 4,2 - 5,2K, obéissait à la loi de Frenkel :

	Ar	Kr	Xe
$t_S = t_S^0 \exp E_a/K\theta$ , avec $E_a =$	150 K	150 K	190 K

Le facteur pré-exponentiel  $t_S^0$  va de  $10^{-11}$  à  $10^{-13}$  s suivant les cas [68].

On peut reporter cette valeur dans la formule correspondant

à  $t_S = t_C$  :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} t_S^2 \omega_r^2 \quad \text{avec } \omega_r \approx 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ et } t_S^0 \approx 10^{-12} \text{ s}$$

(notons que la valeur choisie pour  $\omega_r$  est très inférieure à celle admise pour le pyrex nu). On trouve pour Ar et Kr  $T_R = 1$ s à 14K et  $10^2$  s à 19K, pour Xe  $T_R = 1$ s à 18K et  $10^2$  s à 23K, c'est-à-dire des valeurs tout à fait conformes à l'expérience. Le temps de séjour varie autour de  $10^{-8}$  s : la condition de "paroi non saturée" est bien vérifiée. Le temps de relaxation de la phase adsorbée  $T_A$  est de l'ordre de  $10^{-3}$  s (la condition de rétrécissement par le mouvement  $\omega_r t_S \ll 1$  est aussi satisfaite).

La valeur  $E_a = 150$ K correspond à une épaisseur de l'enduit de l'ordre de 3000 couches atomiques d'argon sur du cuivre. Notre expérience de relaxation sur l'argon solide a été faite avec une épaisseur moyenne de l'ordre de 200 couches d'atomes d'argon sur du verre pyrex. Pollock et coll. ont trouvé  $E_a = 102$ K pour 20 couches atomiques sur du cuivre [36]. Daunt et Lerner [69] ont mesuré des valeurs encore plus faibles pour l'adsorption de l'hélium sur une couche mono-atomique d'argon déposée sur du cuivre. Il est possible que les valeurs élevées de la référence [66] puissent s'expliquer par la dissolution de l'hélium dans la masse de l'enduit, particulièrement épais dans cette expérience.

Les résultats sur le néon rentrent plus difficilement dans le cadre de notre modèle simple. Des mesures de Daunt et Mahadev [70] on peut déduire une valeur de 57K pour l'énergie d'adsorption de l'hélium sur un enduit de néon déposé sur du cuivre. Mais il s'agit encore de couches mono-atomiques de néon. Nous prendrons pour  $E_a$  un chiffre très supérieur, par exemple  $E_a = 100$ K.

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_V} t_S^2 \omega_r^2 \quad \text{avec } \omega_r = 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ et } t_S^0 \approx 10^{-12} \text{ s}$$

Avec ces chiffres, on trouve effectivement  $T_R \approx 1$ s à 8K. Le temps de séjour vaut  $10^{-7}$  s, il est donc inférieur aux valeurs prévues un peu plus haut (§ 3) A-d).

Le temps de relaxation de la phase adsorbée vaut  $T_A \simeq 10^{-3}$  s.

La valeur retenue pour  $\omega_r$  est encore plus faible que pour les autres gaz rares, mais elle reste supérieure au champ magnétique créé par un spin nucléaire à 2 Å (soit  $\omega_r = 10^4$  s<sup>-1</sup>). D'autres choix sont possibles pour  $\omega_r$  et  $E_a$ . Mais aucun ne semble redonner la variation rapide de  $T_R$  (par un facteur  $10^2$ ) entre 8K et 9K : il faudrait pour cela  $E_a = 180$  K, dans le cas le plus favorable  $t_c = t_S$ . Mais alors une telle valeur, qui paraît à priori trop élevée, conduit à des temps de séjour trop longs ( $t_S = 3 \cdot 10^{-4}$  s à 9K) pour satisfaire la condition de "paroi non saturée".

Nous allons voir que la contradiction est encore plus éclatante dans le cas de l'hydrogène.

### c) Cas de l'hydrogène

Nous disposons du résultat des mesures effectuées en dessous de 4K (§ 1) B -b), montrant que  $T_R$  varie en fonction de la température suivant une loi du type :

$$\frac{1}{T_R} = C \exp \frac{E}{k\theta} \quad \text{avec } E = 25 \cdot 10^{-3} \text{ eV (300K)}$$

Nous remarquons d'abord la valeur anormalement élevée de E, voisine de celle du pyrex. Il est clair ensuite que C ne peut pas être interprété comme  $(1/T_R)^\infty$ , probabilité de relaxation aux températures élevées : on trouverait en effet  $(T_R)^\infty = 10^{34}$  s.

Nous allons plutôt partir de la valeur la plus optimiste de C, c'est-à-dire la plus faible, soit  $C = \omega_r^2 (t_S^0)^2 / T_V$  : elle implique  $t_S = t_c$ , c'est-à-dire  $E_a = E/2$  (valeur qui reste très élevée). Admettons la valeur de  $\omega_r$  associée à un spin nucléaire, soit  $\omega_r = 10^4$  s<sup>-1</sup>,  $10^3$  fois plus faible que pour le pyrex. Avec  $t_S^0 \simeq 10^{-12}$  s on trouve  $C = 10^{-12}$  s<sup>-1</sup> dans la région des basses températures ( $T_V = 10^{-4}$  s).

Quand  $\theta$  diminue,  $T_R$  atteint la valeur de 1s à 11K. A cette température le temps de séjour vaut  $t_S = 10^{-6}$  s, et la condition de "paroi non saturée"  $t_S \ll 4/\sqrt{sN\beta}$  est vérifiée. Notre calcul est donc valable dans le cadre de nos hypothèses de départ, et pourtant le résultat n'est absolument pas conforme à l'expérience. Ceci remet fortement en cause l'interprétation de l'énergie E déduite de nos mesures.

Quelles sont les valeurs de  $E_a$  et de  $\omega_r$  qui rendent compte de l'existence de temps de relaxation longs aux très basses températures ? Nous allons tenir compte du fait que l'atome d'hélium adsorbé sur le film d'hydrogène solide peut être soumis à un champ magnétique supérieur à celui créé par un spin nucléaire (du fait par exemple de la déformation des cortèges électroniques). C'est pourquoi nous allons revenir à une valeur de  $\omega_r$  identique à celle choisie pour les gaz rares solides.

Avec  $\omega_r = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  et  $t_S = 10^{-12} \text{ s}$ , il faut prendre  $E_a = 40 \text{ K}$  pour retrouver  $T_R = 1 \text{ s}$  à  $3,7 \text{ K}$ . Il en résulte  $t_S = 3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  et  $T_A = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ , qui sont des valeurs parfaitement admissibles. Mais la formule simplifiée ne rend plus compte de la variation rapide enregistrée entre  $3,7$  et  $4,0 \text{ K}$  ( $T_R$  ne serait que de  $10 \text{ s}$  à  $4,2 \text{ K}$ ). Nous retrouvons la même contradiction entre une variation rapide de  $T_R$  et un temps de séjour assez court à basse température.

Nous nous bornerons à faire deux remarques :

- Peut être faudrait-il distinguer un temps de corrélation  $t_c \neq t_S$  ( $t_c < t_S$ ) et variant rapidement avec la température ? Il est facile de voir que le modèle avec  $t_c$  constant est encore moins réaliste que le précédent, car il conduit à des valeurs de  $t_S$  trop élevées. Par contre une variation rapide de  $t_c$  en fonction de la température permet de concilier une énergie  $E_a$  modérée, donc des temps de séjour courts, avec un temps de relaxation augmentant rapidement avec  $\theta$ . Un tel temps de corrélation pourrait par exemple s'interpréter comme un temps de diffusion à la surface de l'enduit.

- Il est possible qu'une théorie à un seul temps de séjour ne rende jamais compte des phénomènes observés. Certains faits semblent indiquer que les enduits de gaz rares non recuits présentent plusieurs types de sites, avec des énergies de liaison différentes [27] [67].

Nous dirons en conclusion qu'un modèle simple explique assez bien les propriétés de Ar, Kr, et Xe solides, mais pas du tout celles des enduits les plus efficaces à basse température. On voit que la question fondamentale qui se pose maintenant est la suivante : Quelles sont les propriétés physiques qui déterminent l'efficacité d'un enduit et le distinguent des autres, et quel comportement en fonction de la température entraînent-elles ?

#### d) Le rôle de la masse des atomes de l'enduit

Quand on compare les propriétés des différents enduits, propriétés résumées par la courbe  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  fonction de  $\theta$ , on constate qu'il existe un paramètre

dont l'influence est évidente : c'est la masse des atomes qui constituent l'enduit. Plus la masse est grande, plus la région où l'enduit est efficace est décalée vers les hautes températures.

De très nombreuses propriétés physiques varient en même temps que la masse d'un atome. Nous avons cité la polarisabilité au moment de la discussion du choix de l'enduit. Mais il ne faut pas oublier que l'atome  $^3\text{He}$  interagit avec un solide et non avec un atome seul : la polarisabilité intervient aussi bien dans les propriétés intrinsèques de l'enduit que dans l'interaction enduit-atome  $^3\text{He}$ .

Dans un cas, celui de l'hydrogène et du deutérium, les deux molécules ont la même polarisabilité, et donnent pourtant des résultats différents : la masse intervient donc par l'intermédiaire d'une autre propriété. Nous pouvons en suggérer deux qui sont parmi les plus connues.

- Le spectre de phonons est décalé vers les basses fréquences quand la masse est plus grande (Figure 29,  $\text{H}_2$  et  $\text{D}_2$ ). Dans l'approximation harmonique (assez éloignée de la réalité dans ce cas) la fréquence des phonons varie comme la racine carrée de l'inverse de la masse. Mais en passant d'un élément à un autre, la force de l'interaction entre atomes intervient : pour les solides moléculaires elle croît en même temps que le nombre d'électrons, donc que la masse, comme l'indique le tableau des coefficients des forces de Van der Waals dans le § 1) A-a. L'extension en fréquence du spectre de phonons varie finalement assez peu avec la masse atomique.

La Figure 29 reproduit les courbes théoriques de densité spectrale d'état pour les phonons dans  $\text{H}_2$  et  $\text{D}_2$  (d'après [62]), Ne (d'après [63]) et Ar (d'après [64]). Tous ces solides ont une structure cubique face centrée. Il n'est pas possible pour le moment d'expliquer la différence entre  $\text{D}_2$  et Ar, qui ont des spectres très voisins.

- Le diagramme de changement de phase est décalé vers les hautes températures pour le deutérium. Cet effet est dû à la diminution de l'énergie du point zéro. La fusion, par exemple, apparaît pour une certaine extension spatiale de la fonction d'onde des atomes [65]. A haute température cette extension ne dépend que de  $\theta$  et du potentiel d'interaction, mais à basse température elle dépend de la masse par l'intermédiaire de la fréquence de l'oscillateur harmonique [66] (Figure 30).

Pour les éléments plus lourds que le néon, l'énergie du point zéro intervient peu. Le point de fusion est déterminé principalement par la



force de l'interaction entre atomes, par exemple par la polarisabilité.

	Ne	Ar	Kr	Xe	CH <sub>4</sub>	
$\theta$ fusion	24,5	84	116	161	91	K

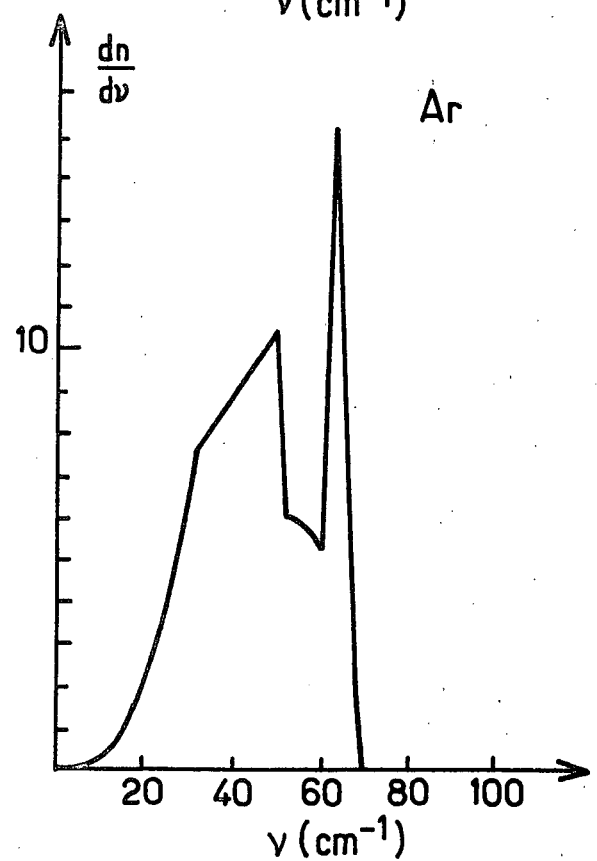
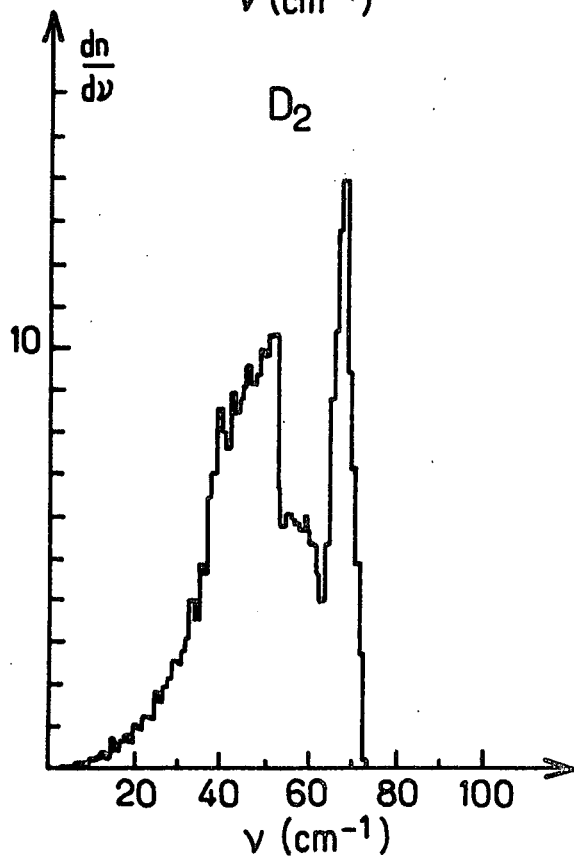
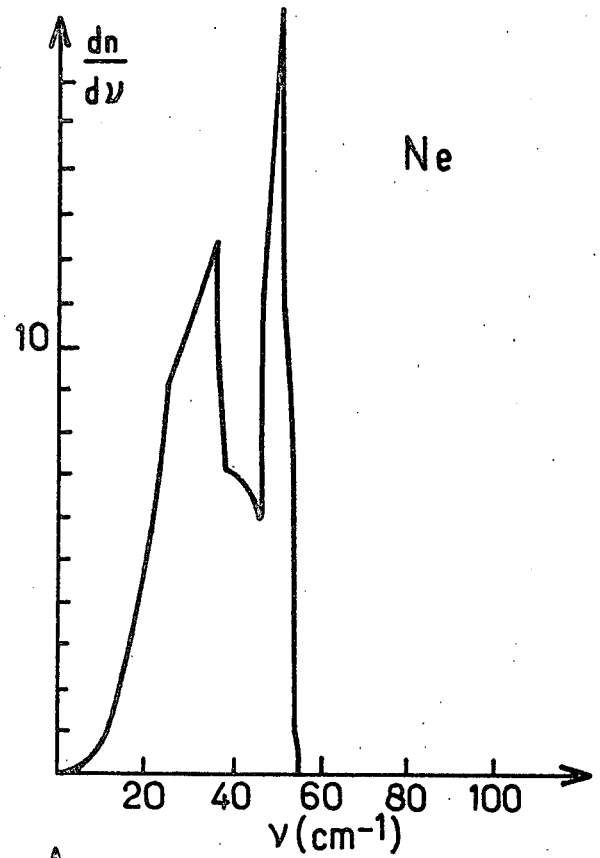
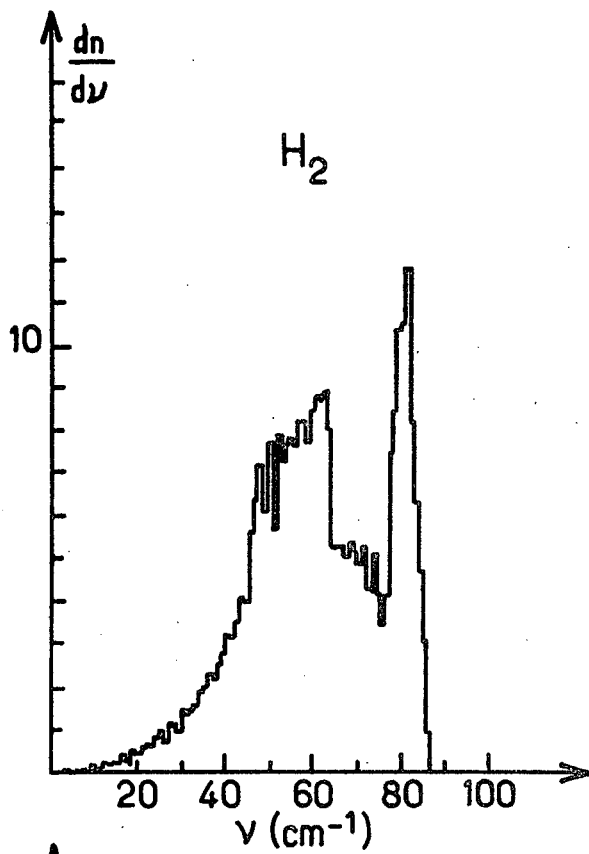
C'est peut être plus dans l'amplitude des vibrations des molécules de l'enduit que dans leur fréquence qu'il faut chercher l'explication des caractéristiques de la relaxation observée aux très basses températures.

### C) EN GUISE DE CONCLUSION AU CHAPITRE II

Il n'a pas été possible au cours de ce travail de faire une étude systématique de la relaxation sur les enduits cryogéniques. Plusieurs voies de recherche sont ouvertes, et l'énumération qui suit n'est pas exhaustive.

L'étude du temps de relaxation sur l'enduit en fonction de la température reste à faire. Les résultats au-dessus de 4,2K sont insuffisants, car il faudrait étendre les mesures aux temps de relaxation plus courts que 1s (en utilisant un dispositif de moyennage du signal) et plus longs que 100 s en l'absence de décharge (jusqu'à 10<sup>3</sup> ou 10<sup>4</sup> s). Des résultats au-dessus de 4,2 K ( par exemple sur D<sub>2</sub> solide) seraient très utiles : ils exigent l'utilisation d'un cryostat à température variable adapté au pompage optique.

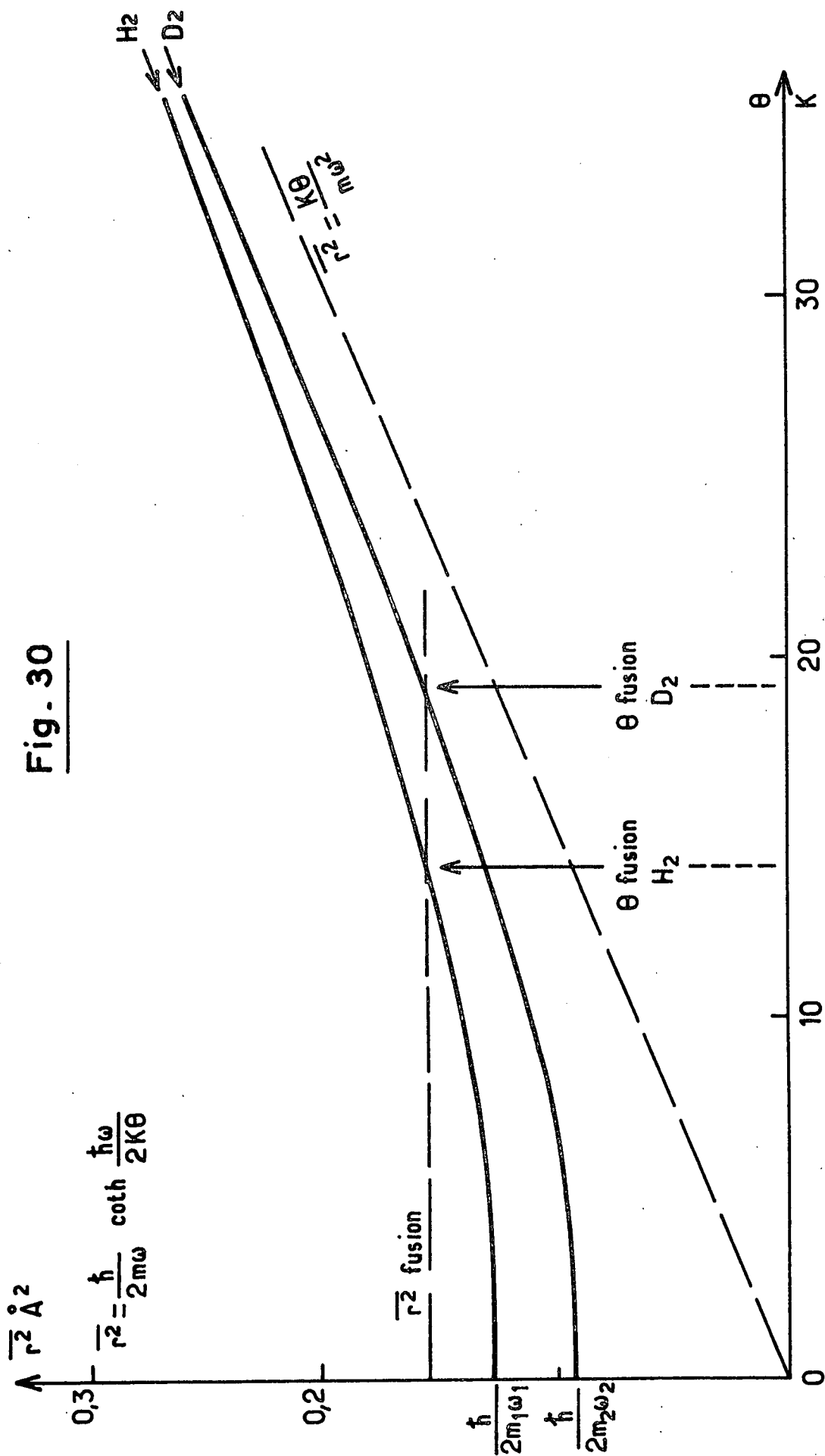
Après H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> solides, il faut envisager l'étude d'autres enduits moléculaires, en vue d'une comparaison avec les enduits monoatomiques. Les molécules diatomiques homopolaires (telles que N<sub>2</sub>) ont l'avantage de ne pas donner de corps étrangers après dissociation. Mais l'étude de CH<sub>4</sub> devrait être reprise, en tant que test du rôle des noyaux légers. En effet d'après les résultats préliminaires il semble que, du point de vue de la relaxation de <sup>3</sup>He, l'enduit de CH<sub>4</sub> solide se place entre les enduits de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> solides. Rappelons que CH<sub>4</sub> ressemble à Kr pour la polarisabilité, il se situe entre D<sub>2</sub> et Ne pour la masse, mais entre Ar et Kr pour la température de fusion. La courbe de densité spectrale d'états pour les phonons ressemble à celles du deutérium et de l'argon, mais s'étend davantage vers les hautes fréquences (figure 31).



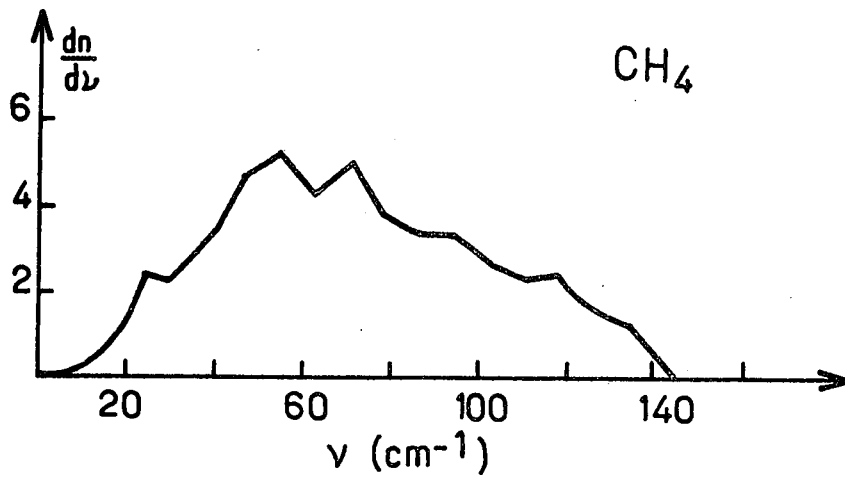
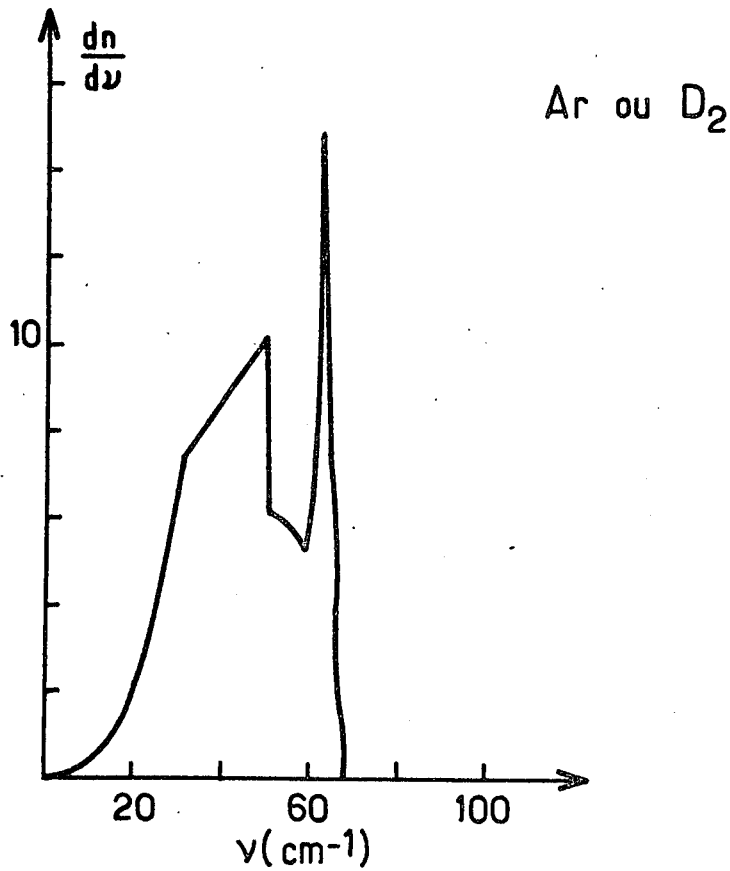
Densité spectrale d'états pour les phonons dans  $\text{H}_2, \text{D}_2, \text{Ne}, \text{Ar}$

Fig. 29.

Fig. 30



Interprétation des températures de fusion de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>. Les deux solides sont symbolisés par des oscillateurs harmoniques dont les fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_2\sqrt{2}$  sont de l'ordre de  $10^{12}$  Hz. On a représenté les deux courbes  $\overline{r^2}$  (valeur quadratique moyenne de l'extension spatiale) fonction de  $\theta$  et leur asymptote commune



Comparaison des densités spectrales d'états pour les phonons de Ar ou D<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub>  
 La courbe pour CH<sub>4</sub> a été tracée d'après Harker et Brugger [71]

Fig - 31

L'étude systématique du temps de relaxation en fonction de l'épaisseur de l'enduit n'a pas non plus été faite. Une cellule  $\varnothing = 3\text{cm}$  contenant 0,17 t d'hydrogène (de l'ordre de 3 "couches monomoléculaires") n'a donné aucune orientation nucléaire à 4,2K, alors qu'une autre remplie avec 1,25 t (environ 20 couches) a toujours donné un signal avec  $T_R > 10^2$  s.

On peut aussi envisager d'étudier  $T_R$  en fonction du champ magnétique  $B_0$  pour mettre en évidence, le cas échéant, des temps de corrélation longs pour la perturbation désorientante. Dans un champ de 10.000 G, il doit être possible de mesurer  $t_c \geq 10^{-8}$  s.

On peut enfin espérer évaluer directement le temps de séjour moyen quand il devient assez long, si la paroi est homogène, en se plaçant dans le domaine où la condition de "densité volumique constante" n'est pas vérifiée. En effet la diminution relative de densité n'est plus négligeable lorsque  $N$  est faible. Elle est égale à  $\frac{N_0 - N}{N} = \frac{3n}{RN}$  et tend vers  $\frac{\beta t_S}{T_V}$  quand  $N_0$ , et donc  $n$ , tendent vers zéro;  $n$  est la densité d'atomes adsorbés,  $N$  la densité d'atomes en phase vapeur (déduite par exemple du taux d'échange de métastabilité ou du coefficient de diffusion mesurés à partir du métastable), et  $N_0$  la densité au remplissage. La courbe  $N_0 - N$  fonction de  $N$  devrait fournir la valeur de  $\beta t_S$  par sa tangente à l'origine, et  $s$  par sa saturation.

## C H A P I T R E   I I I

\*\*\*\*\*

### MESURE DE LA SECTION EFFICACE D'ECHANGE DE METASTABILITE A 4,2K

#### I) Rappels théoriques

L'échange de métastabilité dans l'hélium a fait l'objet depuis 1950 de nombreux travaux théoriques, portant aussi bien sur le calcul des sections efficaces [ 12 ], [ 25 ], [ 72 ], [ 73 ] que sur celui de l'évolution des degrés de liberté internes des atomes ("aspect angulaire" de la collision [ 74 ], [ 11 ]). Il semble pourtant, comme nous le verrons, que le sujet ne soit pas épuisé en ce qui concerne l'échange de métastabilité aux très basses températures d'une part, et entre isotopes différents d'autre part.

Nous allons résumer rapidement les résultats théoriques obtenus par les différents auteurs, et situer notre expérience par rapport à l'état actuel des calculs.

#### A) GENERALITES SUR L'ECHANGE DE METASTABILITE

##### a) Origine physique de l'échange de métastabilité

Considérons deux atomes d'hélium supposés discernables (isotopes différents par exemple) et désignés par les numéros 1 et 2. L'un des atomes est dans l'état fondamental  $f$ , d'énergie nulle par convention, l'autre dans l'état métastable  $m$ , d'énergie  $E_0$ . Quand les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre, le système est dans un état d'énergie  $E_0$  deux fois dégénéré, et correspondant au sous-espace engendré par les vecteurs d'état  $|fm\rangle$  et  $|mf\rangle$  (nous faisons abstraction des sous-niveaux magnétiques).

Quand la distance  $r$  entre les deux noyaux devient assez faible, les états  $|fm\rangle$  et  $|mf\rangle$  ne sont plus stationnaires. Il existe un couplage résonnant entre les cortèges électroniques : les atomes ont une probabilité non nulle d'échanger leur excitation, le système passant par exemple de l'état  $|mf\rangle$  à l'état  $|fm\rangle$ .

Puisque les noyaux ont la même charge (cas d'une molécule homonucléaire) l'hamiltonien électronique est symétrique par rapport au milieu de l'axe inter-nucléaire. Donc les niveaux électroniques doivent être symétriques ou antisymétriques, c'est-à-dire avoir une parité déterminée. A une distance  $r$  finie les états propres sont :

Etat pair  $|\phi_g\rangle$  énergie  $E_g$

Etat impair  $|\phi_u\rangle$  énergie  $E_u$

On a  $E_g \neq E_u$ , et la dégénérescence est levée. La différence  $|E_g - E_u|$  est d'autant plus grande que le recouvrement des fonctions d'onde des deux atomes est plus grand, c'est-à-dire que l'échange entre les états non perturbés  $|f_m\rangle$  et  $|m_f\rangle$  est plus rapide.

A l'instant  $t = -\infty$ , l'état initial est par exemple :

$$|f_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |\phi_g, r = \infty\rangle + |\phi_u, r = \infty\rangle ]$$

Puisque  $E_g$  et  $E_u$  sont différents, il en est de même des opérateurs d'évolution de  $\phi_g$  et  $\phi_u$ . A l'instant  $t$ , pour  $r$  fini, les vecteurs d'état  $|\phi_g\rangle$  et  $|\phi_u\rangle$  sont donc affectés de facteurs de phase différents. A l'instant  $t = +\infty$  et en supposant que ces facteurs de phase diffèrent de  $e^{i\eta}$ , l'état final est :

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ e^{i\eta/2} |\phi_g, r = \infty\rangle + e^{-i\eta/2} |\phi_u, r = \infty\rangle ] \\ &= \frac{1}{2} [(e^{i\eta/2} + e^{-i\eta/2}) |f_m\rangle + (e^{i\eta/2} - e^{-i\eta/2}) |m_f\rangle] \\ &= \cos \frac{\eta}{2} |f_m\rangle + i \sin \frac{\eta}{2} |m_f\rangle \end{aligned}$$

Une mesure effectuée sur le système à l'instant  $t = +\infty$  donne la probabilité  $\cos^2 \eta/2$  de trouver l'état final identique à l'état initial  $|f_m\rangle$ , mais une probabilité  $\sin^2 \eta/2$  de trouver l'état final  $|m_f\rangle$  correspondant à l'échange de 1 et 2 : c'est l'échange de métastabilité.

#### b) Probabilité d'échange de métastabilité

Nous allons supposer vérifiée l'hypothèse adiabatique [75] qui est l'analogie pour les collisions de l'approximation de Born-Oppenheimer pour les molécules. Ceci signifie que le temps de collision est long devant l'inverse des fréquences de Bohr des électrons, c'est-à-dire que la vitesse des atomes est assez faible pour qu'à chaque instant les cortèges électroniques puissent "s'adapter" à la position des noyaux. Le temps de collision étant au moins égal à  $10^{-13}$ s, il suffit que les

écarts entre le niveau métastable et les autres niveaux excités soient très supérieurs à  $6.10^{-3} \text{ eV}$  (ou  $50 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est le cas.

On peut donner une expression simple du déphasage  $\eta$  dans une approximation semi-classique, lorsque la longueur d'onde de de Broglie est petite devant la portée des potentiels, ce qui permet de raisonner avec des trajectoires (approximation BKW). Alors, les facteurs de phase dus aux opérateurs d'évolution se réduisent à  $\exp - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_{g,u}(t') dt'$ , les deux énergies  $E_g$  et  $E_u$  dépendant du temps par l'intermédiaire des distances  $r_g$  et  $r_u$  relatives à  $|\phi_g\rangle$  et  $|\phi_u\rangle$ . On en déduit la valeur du déphasage  $\eta$  :

$$\eta = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [E_u(t') - E_g(t')] dt'$$

Sur la figure 32 nous avons schématisé les fonctions  $E_g(r)$  et  $E_u(r)$ . Ce sont elles qui représentent les énergies potentielles au cours de la collision, énergies différentes pour l'onde  $|\phi_g\rangle$  et l'onde  $|\phi_u\rangle$  (il faut en réalité leur ajouter, aux paramètres d'impact non nuls, l'énergie de la "barrière centrifuge"  $L^2/2\mu r^2$ , dans laquelle  $L$  est le moment cinétique et  $\mu$  la masse réduite). Les distances d'approche classique sont désignées par  $r_g^m$  et  $r_u^m$ ,  $E_c$  étant l'énergie cinétique pour  $r = \infty$ ,  $t = -\infty$ , et le paramètre d'impact étant supposé nul. Depuis  $t = -\infty$ ,  $r = +\infty$ , la vitesse relative décroît jusqu'à une distance de l'ordre de  $r_{g,u}^m$  atteinte à l'instant  $t_{g,u}^m$ , puis croît de nouveau jusqu'à sa valeur initiale pour  $r = \infty$ ,  $t = +\infty$ . Dans de nombreux cas  $r_{g,u}^m$  croît lentement lorsque  $E_c$  décroît.

Nous avons également dessiné sur la figure 32 les courbes représentant  $E_g/\hbar$  et  $E_u/\hbar$  en fonction non plus de la distance  $r$  mais du temps  $t$ . L'aire hachurée comprise entre ces courbes est égale au déphasage  $\eta$ . Qualitativement cette aire varie comme la différence entre les courbes  $E_g$  et  $E_u$ , c'est-à-dire comme le recouvrement des fonctions d'onde électroniques en  $r_{g,u}^m$ ; la variation en fonction de  $r_{g,u}^m$  est très rapide, puisque les fonctions d'onde non perturbées des atomes décroissent exponentiellement en fonction de  $r$  pour  $r$  assez grand.

### c) Traitement quantique de la trajectoire

Les notions de trajectoire et de paramètre d'impact ne sont plus utilisables aux basses températures, lorsque les dimensions du paquet d'onde minimum associé à l'atome deviennent comparables à la portée du potentiel d'interaction. Il faut alors introduire l'amplitude d'échange de métastabilité.

Nous allons écrire à nouveau l'état initial ( $t = -\infty$ ) mais en le complé-



tant par la fonction d'onde orbitale :

$$|\vec{k}, fm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |\phi_g, r = \infty\rangle + |\phi_u, r = \infty\rangle ] \exp ikz$$

Il y a deux amplitudes de diffusion  $f_g(\chi)$  et  $f_u(\chi)$  correspondant aux deux énergies potentielles  $E_g(r)$  et  $E_u(r)$ ,  $\chi$  étant l'angle de diffusion de la particule relative, par exemple la direction dans laquelle est détecté l'atome 1. L'état final ( $t = +\infty$ ) s'écrit donc :

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ f_g(\chi) |\phi_g, r = \infty\rangle + f_u(\chi) |\phi_u, r = \infty\rangle ] \frac{1}{r} \exp ikr + |\vec{k}, fm\rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ [ f_g(\chi) + f_u(\chi) ] |fm\rangle + [ f_g(\chi) - f_u(\chi) ] |mf\rangle \} \frac{1}{r} \exp ikr + |\vec{k}, fm\rangle \end{aligned}$$

A côté de l'amplitude de diffusion élastique  $[ f_g(\chi) + f_u(\chi) ] / 2$ , il existe une amplitude d'échange de métastabilité  $[ f_g(\chi) - f_u(\chi) ] / 2$ . La section efficace d'échange de métastabilité vaut donc :

$$\frac{1}{4} | f_g(\chi) - f_u(\chi) |^2$$

Que se passe-t-il si les deux atomes sont identiques ? Ce problème a été discuté par exemple par Dupont-Roc [76] : l'amplitude de diffusion est la combinaison symétrique (cas des bosons, et des fermions dans un état de spin total antisymétrique) ou antisymétrique (cas des fermions dans un état de spin total symétrique) de l'amplitude de diffusion élastique prise pour l'angle  $\chi$  et de l'amplitude d'échange de métastabilité prise pour l'angle  $\pi - \chi$  :

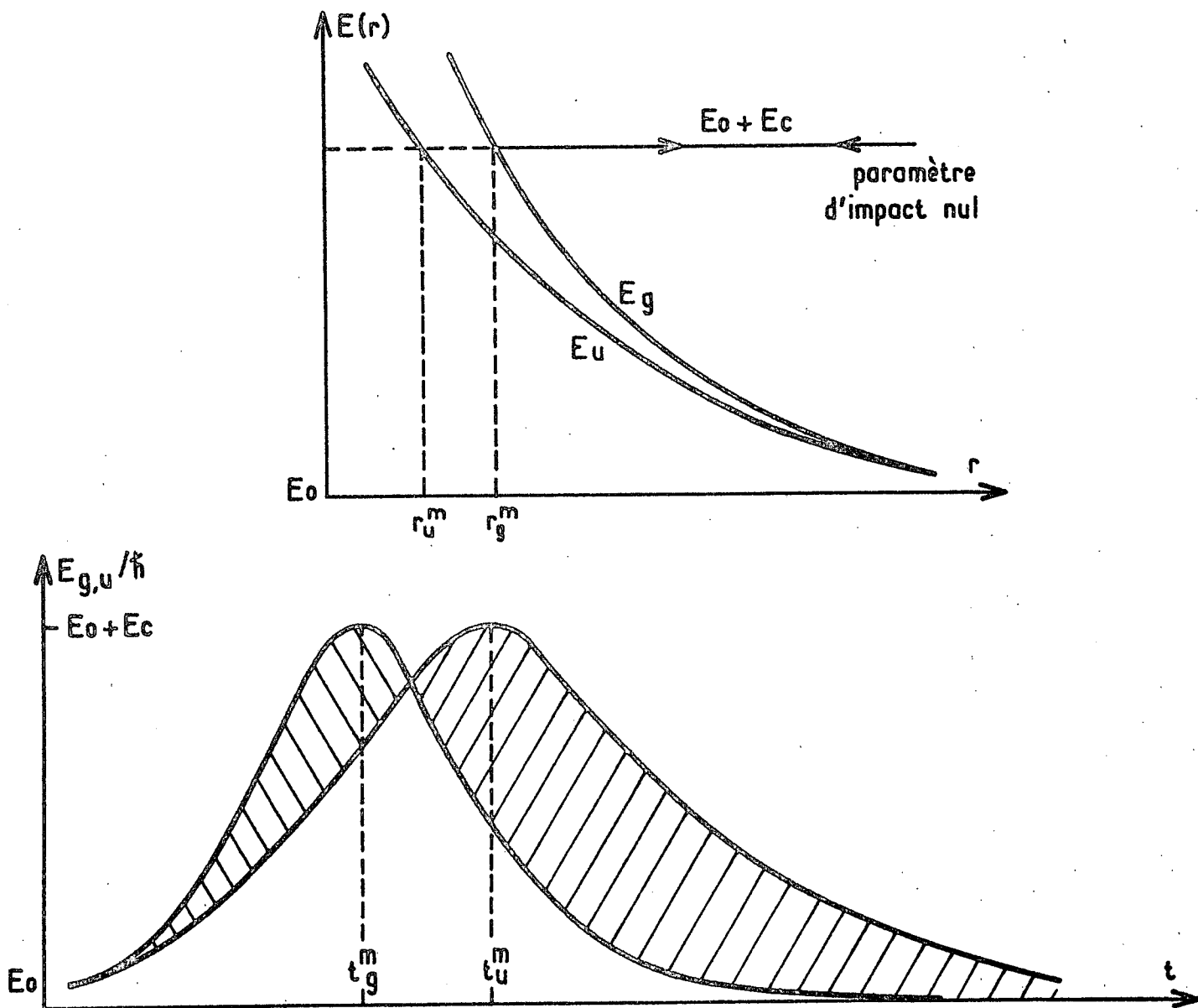
$$f^\pm(\chi) = \frac{1}{2} [ f_g(\chi) + f_u(\chi) \pm f_g(\pi - \chi) \mp f_u(\pi - \chi) ]$$

Du point de vue "orbital" cette formule décrit entièrement la collision, dans laquelle on ne peut plus distinguer la diffusion élastique de l'échange ; en effet cette expression ne se simplifie pas puisque les termes d'interférence  $f(\chi) f(\pi - \chi)$  ne sont pas négligeables, contrairement à ce que l'on suppose en général à haute température [77]. La formule ci-dessus donne l'amplitude de diffusion d'un atome, atome étant pris au sens de cortège électronique, dans une expérience sur  $^4\text{He}$  par exemple.

#### d) Evolution des degrés de liberté internes

La difficulté mentionnée ci-dessus n'existe pas dans notre problème, qui consiste à calculer l'évolution des variables internes des atomes sous l'effet de l'échange de métastabilité.

Les collisions d'échange détectées sur les propriétés atomiques ne pro-



Représentation graphique des fonctions  $E_{g,u}(r)$  et  $E_{g,u}(t)$  au cours d'une collision. Le point de demi-tour classique de la particule relative de moment cinétique nul est désigné par  $r_{g,u}^m$  et  $t_{g,u}^m$ . Le déphasage  $\eta$  est égal à l'aire hachurée

Fig - 32

duisent un effet mesurable que si elles modifient le spin des noyaux, c'est-à-dire si elles mettent en jeu des noyaux dans des états  $|m_I\rangle$  différents [72] : dans le cas de  $^3\text{He}$ , ce sont les collisions  $|m_I = + 1/2\rangle$  sur  $|m_I = - 1/2\rangle$ . Il est alors facile de calculer la section efficace d'échange de métastabilité.

• Désignons par  $|S\rangle$  et  $|T\rangle$  l'état singulet (antisymétrique) et l'état triplet (symétrique). Avec l'état initial  $|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|S\rangle + |T\rangle)$  l'onde diffusée est :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [f^+(\chi)|S\rangle + f^-(\chi)|T\rangle] = \frac{1}{2} [f^+(\chi) + f^-(\chi)] |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2} [f^-(\chi) - f^+(\chi)] |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$$

L'amplitude d'échange de métastabilité est  $\frac{1}{2}[f^-(\chi) - f^+(\chi)] = -\frac{1}{2}[fg(\pi - \chi) - fu(\pi - \chi)]$

• Plus simplement, nous pouvons "suivre" les noyaux en les identifiant grâce à leur valeur de  $m_I$ . En cas d'échange le noyau 1 est diffusé dans la direction  $\pi - \chi$  (rappelons que maintenant  $\chi$  est attaché au cortège électronique) et la section efficace d'échange vaut  $\frac{1}{4}|fg(\pi - \chi) - fu(\pi - \chi)|^2$  comme dans le cas des atomes discernables.

Un tel raisonnement a aussi été utilisé à propos de la diffusion de spin (voir Chapitre V) en l'absence d'une théorie plus complète. Dans le cas de l'échange de métastabilité, on a pu montrer qu'il est insuffisant dans le cas où les orientations nucléaires dans l'état fondamental et dans l'état métastable n'ont pas la même direction [78], c'est-à-dire lorsque les opérateurs correspondant ne sont pas diagonaux dans la même base.

Ce raisonnement s'applique néanmoins à nos expériences, dans lesquelles il existe une direction privilégiée, celle de  $B_0$ , à laquelle sont parallèles toutes les orientations. Nous pourrions donc comparer nos résultats expérimentaux aux calculs de section efficace effectués à partir de  $\frac{1}{4}|fg(\chi) - fu(\chi)|^2$ .

## B) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Nous allons d'abord revenir sur l'origine de la décroissance rapide de la section efficace d'échange avec la température, puis nous examinerons plus particulièrement son comportement aux très basses températures.

### a) Allure des courbes de potentiel $E_g$ et $E_u$

L'état électronique moléculaire qui résulte de la réunion des deux atomes

$^3\text{He}(1^1\text{S})$  et  $^3\text{He}(2^3\text{S})$  est appelé  $^3\Sigma_{g,u}$ . La figure 33 reproduit la variation de  $E(R)$  en fonction de la distance internucléaire  $R$ . On peut se faire une idée grossière de cette variation en négligeant pour commencer la différence d'énergie  $E_g - E_u$ , c'est-à-dire en faisant les hypothèses suivantes :

- On ne tient pas compte de l'échange d'excitation entre les deux atomes.
- On construit l'orbitale antisymétrique des électrons dans l'état triplet à partir des orbitales non-perturbées.

Sur la figure 33 sont dessinées les représentations symboliques de la molécule pour plusieurs valeurs de  $R$ . On voit que la bosse d'énergie potentielle aux environs de  $R = 4$  u.a est due à la répulsion entre électrons associée à l'intervention du principe de Pauli. Entre  $R = 4$  u.a et  $R = 2$  u.a, l'énergie décroît du fait de l'existence d'orbitales liantes, comme dans la molécule  $\text{H}_2$  ; il y a en effet 3 électrons liants,  $(1\sigma)^2$  et  $2\sigma$ , et un seul antiliant  $1\sigma^*$  [79]. Enfin aux très petites valeurs de  $R$ , l'énergie croît à nouveau, du fait des influences simultanées du principe de Pauli et de la répulsion coulombienne des noyaux.

Dans cette interprétation, l'origine physique de la bosse de potentiel est analogue à celle décrite par Guberman et Goddard III pour les niveaux singulets [80]. D'autres auteurs font intervenir des "croisements évités" avec d'autres courbes de potentiel [81].

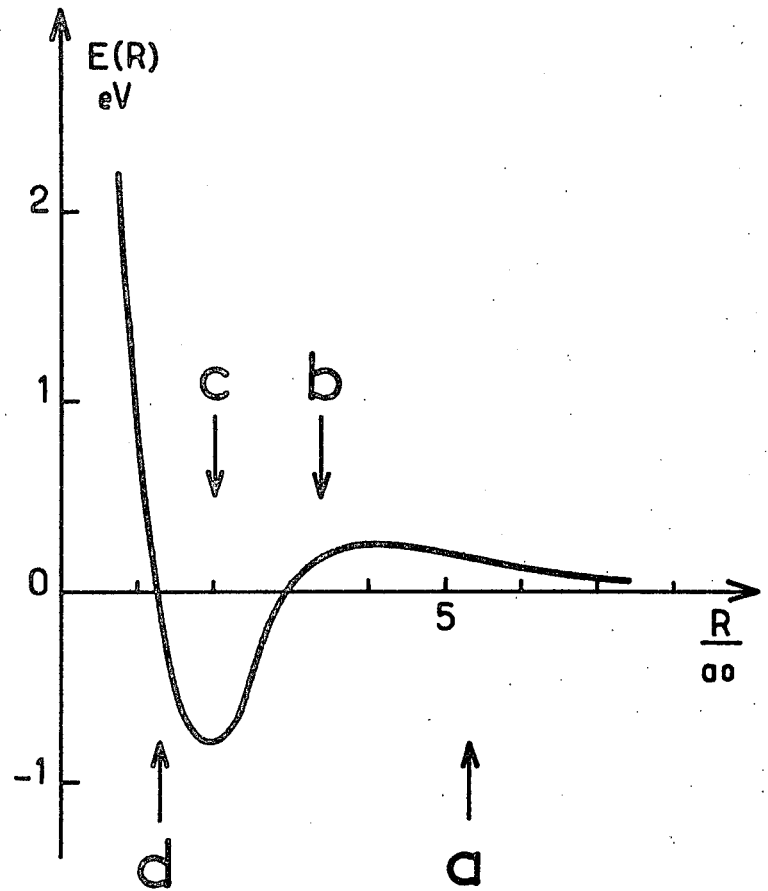
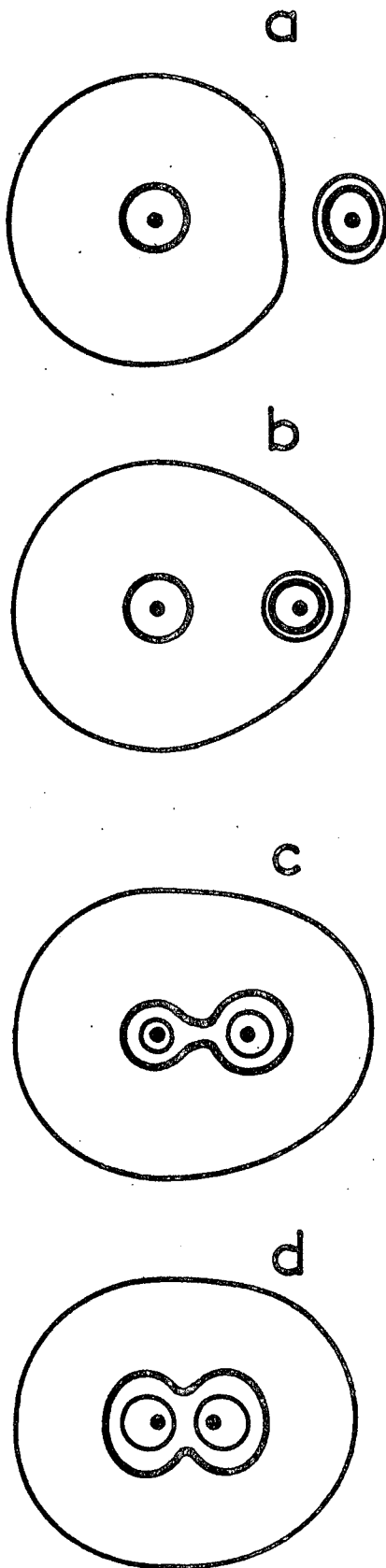
La hauteur de la bosse de potentiel est 0,35 eV et 0,14 eV respectivement pour  $E_g$  et  $E_u$  [25], [82]. Il est apparu très tôt que cette bosse devait jouer un rôle considérable dans la variation en fonction de la température des sections efficaces d'échange et de diffusion du métastable [12]. En effet, nous allons voir que c'est elle qui, dans une grande plage de température, détermine la distance d'approche lors de la collision.

L'ordre de grandeur de la "barrière centrifuge" est :

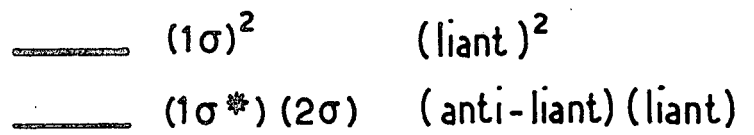
$$\frac{1}{2\mu} \frac{L^2}{r^2} = \frac{1}{2r^2} \mu b^2 v_0^2 \approx \frac{b^2}{r^2} \frac{3}{2} k\theta$$

où  $E_c = \mu v_0^2/2$  est l'énergie cinétique à l'infini, et  $b$  le paramètre d'impact. Cette barrière ne dépasse pas  $k\theta$  tant que la distance d'approche  $r_m$  est telle que l'on ait  $b/r_m \leq 1$ . Ceci est vrai lorsque la partie attractive du potentiel est négligeable : il en est ainsi bien sûr à 300 K, et nous l'admettrons à 4,2 K (dans l'approximation semi-classique  $r_m$  atteint la valeur élevée de 4Å). Dans ces conditions nous allons continuer à raisonner sur les courbes  $E_{g,u}$  : entre 300 K et 4,2 K, la différence  $E_g - E_u$  décroît très vite avec  $r_m$ , et la section efficace d'échange est divisée par un facteur de l'ordre de 100.

Fig - 33



Représentation symbolique de l'interaction  $1^1S - 2^3S$ , en négligeant l'échange de métastabilité entre les deux atomes



Remarquons enfin que cette bosse dans le potentiel d'interaction fondamental - métastable semble exister pour les autres gaz rares [ 83], [ 84]. L'état métastable est un état P, mais l'origine physique de cette particularité pourrait être la même.

#### b) Rôle des forces de Van der Waals

Il existe dans la courbe  $E(R)$  un second minimum à grande distance (une dizaine de rayons de Bohr), de très faible profondeur (probablement de l'ordre de 5K), dû aux forces de Van der Waals. L'intérêt d'une mesure de la section efficace d'échange de métastabilité à très basse température réside dans la possibilité de tester la forme du potentiel  ${}^3\text{He}(2^3\text{S}) - {}^3\text{He}(1^1\text{S})$  à grande distance.

Il est clair que si aux grandes distances  $E(R)$  s'annule pour une valeur finie de  $R$ , la distance d'approche classique  $r_m$  au cours d'une collision ne devient pas infinie quand l'énergie dans le référentiel du centre de masse devient nulle, et que  $E_g(r_m) - E_u(r_m)$  ne tend pas vers zéro. Hickman et Lane ont calculé la section efficace d'échange de métastabilité en fonction de l'énergie jusqu'à 1 K (section efficace totale, non moyennée sur la répartition de Maxwell) [ 73]. Ils ont montré que  $Q_e$  passe par un minimum, puis recommence à croître quand la température diminue (pour une certaine forme de potentiel, on trouve un minimum de l'ordre de  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{Å}^2$  pour une énergie de 5K).

Dans certaines conditions les atomes entrant en collision peuvent être réfléchis par un potentiel attractif, puisqu'une marche de potentiel de profondeur grande devant l'énergie dans le référentiel du centre de masse a un coefficient de réflexion de l'ordre de 1. Mais il semble que ce phénomène ne puisse se produire qu'à des températures extrêmement basses, et que la remontée de  $Q_e$  soit due à l'allongement du temps de collision, ou à l'effet de la partie attractive du potentiel.

#### C) PRINCIPE DE LA MESURE

La mesure de la section efficace d'échange de métastabilité par résonance magnétique électronique dans les sous-niveaux hyperfins de  ${}^3\text{He}(2^3\text{S})$  est presque aussi ancienne que le pompage optique de  ${}^3\text{He}$  [ 10]. Par contre le calcul rigoureux d'une telle expérience est plus récent [ 11]. Nous allons d'abord rappeler les résultats de ce calcul qui concernent l'évolution de l'aimantation des niveaux  $F = 1/2$  et  $F = 3/2$  de  ${}^3\text{He}(2^3\text{S})$ , puis nous envisagerons divers autres méca-

nismes de collision qui mettent en jeu le niveau métastable.

a) Effet de l'échange de métastabilité sur  ${}^3\text{He}$  ( $2^3\text{S}$ )

Le calcul détaillé est exposé dans la référence [ 55]. Les notations utilisées sont les suivantes :

$\langle \vec{F} \rangle_{1/2, 3/2}$  : orientation du sous-niveau hyperfin  $F = 1/2, 3/2$ .

$\langle \vec{I} \rangle_{m, f}$  : orientation nucléaire du niveau métastable, fondamental.

$\langle \vec{S} \rangle_m$  : orientation électronique du niveau métastable.

En l'absence de cohérences hyperfines, on a :

$$\langle \vec{S} \rangle_m = \frac{2}{3} [\langle \vec{F} \rangle_{3/2} + 2\langle \vec{F} \rangle_{1/2}] , \quad \langle \vec{I} \rangle_m = \frac{1}{3} [\langle \vec{F} \rangle_{3/2} - \langle \vec{F} \rangle_{1/2}]$$

Les signes figurant dans ces deux expressions peuvent s'interpréter géométriquement à l'aide du modèle vectoriel.

Supposons que l'alignement soit négligeable. On peut démontrer que les équations d'évolution sont :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} = -\frac{1}{\tau_e} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} + \frac{1}{6\tau_e} \langle \vec{S} \rangle_m - \frac{1}{9\tau_e} \langle \vec{I} \rangle_f \quad (\text{III,1-a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} = -\frac{1}{\tau_e} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} + \frac{5}{6\tau_e} \langle \vec{S} \rangle_m + \frac{10}{9\tau_e} \langle \vec{I} \rangle_f \quad (\text{III,1-b})$$

où  $1/\tau_e$  est la probabilité d'échange de métastabilité pour un atome métastable. Au second membre de ces équations, on trouve le terme qui traduit la disparition de  $\langle \vec{F} \rangle$ , et deux termes relatifs, le premier à la conservation de  $\langle \vec{S} \rangle$  dans l'état métastable et le second au transfert de  $\langle \vec{I} \rangle$  depuis l'état fondamental. Les signes de ces termes s'interprètent comme nous l'avons indiqué plus haut.

La présence de  $\langle \vec{S} \rangle_m$ , qui s'exprime en fonction de  $\langle \vec{F} \rangle_{1/2}$  et de  $\langle \vec{F} \rangle_{3/2}$ , entraîne une diminution du taux de destruction de  $\langle \vec{F} \rangle_f$  et un couplage entre les deux orientations :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} = -\frac{7}{9\tau_e} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} + \frac{1}{9\tau_e} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} - \frac{1}{9\tau_e} \langle \vec{I} \rangle_f \quad (\text{III,2-a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} = -\frac{4}{9\tau_e} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} + \frac{10}{9\tau_e} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} + \frac{10}{9\tau_e} \langle \vec{I} \rangle_f \quad (\text{III,2-b})$$

Nous allons enfin écrire l'équation d'évolution des orientations transversales, en faisant l'approximation séculaire  $\omega_m \tau_e \gg 1$ , dans laquelle  $\omega_m/2\pi$  est la fréquence de résonance magnétique du niveau  $2^3\text{S}_1$  de  ${}^4\text{He}$  ( $\omega_m = -2\gamma_c \text{ Bo}$ ). Cette condition entraîne les inégalités suivantes :

$$\frac{1}{\tau_d} \ll \omega_m \frac{4}{3} - \omega_m \frac{2}{3} \quad \frac{1}{\tau_d} \ll \omega_m \frac{4}{3} - \omega_f \quad \frac{1}{\tau_d} \ll \omega_m \frac{2}{3} - \omega_f$$

dans lesquelles  $\omega_m \frac{4}{3}$ ,  $\omega_m \frac{2}{3}$  et  $\omega_f$  sont des pulsations associées à  $F = 1/2$ ,  $F = 3/2$  et à l'état fondamental. Ceci veut dire que l'intervalle entre les résonances est très grand devant leur largeur, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de couplage entre les orientations transversales (pas de transfert des cohérences Zeeman). L'effet de l'échange de métastabilité se réduit donc dans ce cas aux deux équations suivantes :

$$\frac{d}{dt} \langle F_+ \rangle_{1/2} = - \frac{7}{9\tau_e} \langle F_+ \rangle_{1/2} \quad \frac{d}{dt} \langle F_+ \rangle_{3/2} = - \frac{4}{9\tau_e} \langle F_+ \rangle_{3/2}$$

Il est donc possible de mesurer le taux d'échange de métastabilité grâce aux deux largeurs extrapolées à radio-fréquence nulle :

$$(\Delta\nu)_{1/2} = \frac{7}{9\pi\tau_e} \quad (\Delta\nu)_{3/2} = \frac{4}{9\pi\tau_e}$$

et nous définissons une section efficace d'échange de métastabilité moyenne :

$$\sigma = \overline{Q_e} = \frac{1}{N} \frac{1}{V} \frac{1}{\tau_e} \quad \text{et} \quad V = \frac{V_R}{V} = 4 \sqrt{\frac{k\theta}{\pi M}}$$

où  $V$  est la vitesse relative moyenne, et  $N$  le nombre d'atomes fondamentaux par unité de volume.

On remarquera que la mesure de  $\tau_e$  sur le niveau  $F = 1/2$  par exemple est indépendante de l'orientation du niveau  $F = 3/2$  et de celle du fondamental (en particulier elle ne dépend pas de son temps de relaxation  $T_1$ ).

#### b) Effet des collisions détruisant le spin électronique

On peut imaginer des collisions qui conservent le spin nucléaire et détruisent le spin électronique de l'état  $2^3S$  qui est associé à un moment magnétique beaucoup plus important. Soit  $1/\tau_s$  la fréquence de ces collisions.

Nous allons faire d'abord l'hypothèse des collisions fortes : le spin électronique est complètement dépolarisé à chaque collision et les probabilités de destruction des grandeurs associées au spin sont toutes égales. Les calculs de la référence [55] se transposent immédiatement, et les équations (III, 1) deviennent :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} = - \frac{1}{\tau_s} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} - \frac{1}{9\tau_s} \langle \vec{I} \rangle_m \quad \text{(III, 3-a)}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} = - \frac{1}{\tau_s} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} + \frac{10}{9\tau_s} \langle \vec{I} \rangle_m \quad \text{(III, 3-b)}$$

puisque l'orientation électronique persistante est nulle, et que l'orientation nucléaire persistante n'est autre que celle du métastable lui-même.

C'est maintenant  $\langle \vec{I} \rangle_m$  qui joue le rôle de "volant" d'orientation. Nous



allons à nouveau l'exprimer en fonction de  $\langle \vec{F} \rangle_{1/2}$  et  $\langle \vec{F} \rangle_{3/2}$ , et obtenir les équations d'évolution de  $\vec{F}$  :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} = - \frac{26}{27\tau_s} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} - \frac{1}{27\tau_s} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} \quad (\text{III,4-a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} = - \frac{17}{27\tau_s} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} - \frac{10}{27\tau_s} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} \quad (\text{III,4-b})$$

Comme précédemment, les équations d'évolution de  $\langle F_+ \rangle$  en champ magnétique suffisamment fort se réduisent à :

$$\frac{d}{dt} \langle F_+ \rangle_{1/2} = - \frac{26}{27\tau_s} \langle F_+ \rangle_{1/2} \quad \frac{d}{dt} \langle F_+ \rangle_{3/2} = - \frac{17}{27\tau_s} \langle F_+ \rangle_{3/2}$$

Pour  $^4\text{He}$  les formules (III,3) n'en font qu'une :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{J} \rangle = - \frac{1}{\tau_s} \langle \vec{J} \rangle \quad (\text{III,5})$$

Examinons maintenant l'hypothèse des collisions faibles : l'effet d'une collision sur le spin électronique est faible et les probabilités de destruction des grandeurs associées au spin sont différentes. Si le cas de l'hélium n'a pas été traité explicitement dans le passé, il est analogue au cas de l'isotope  $^{199}\text{Hg}$  qui a été étudié par Faroux [85]. D'autre part la dépolarisation sans échange pour les isotopes impairs des gaz rares autres que He a été calculée par Pinard et Leduc [86]. Le calcul fait intervenir deux probabilités par unité de temps relative aux isotopes pairs :

- $\gamma^{(1)}$  : taux de destruction de l'orientation électronique.
- $\gamma^{(2)}$  : taux de destruction de l'alignement électronique ( $J \geq 1$ ).

Ces deux quantités, égales dans le cas des collisions fortes, sont à priori différentes dans le cas des collisions faibles.

Les orientations pour l'hélium obéissent aux équations suivantes :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{J} \rangle = - \gamma^{(1)} \langle \vec{J} \rangle \quad (\text{III,6})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} = - \frac{1}{27} [6\gamma^{(1)} + 20\gamma^{(2)}] \langle \vec{F} \rangle_{1/2} - \frac{1}{27} [3\gamma^{(1)} - 2\gamma^{(2)}] \langle \vec{F} \rangle_{3/2} \quad (\text{III,7a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} = - \frac{1}{27} [15\gamma^{(1)} + 2\gamma^{(2)}] \langle \vec{F} \rangle_{3/2} - \frac{10}{27} [3\gamma^{(1)} - 2\gamma^{(2)}] \langle \vec{F} \rangle_{1/2} \quad (\text{III,7b})$$

Dans le cas de l'orientation transversale, les deux dernières équations se simplifient en l'absence de transfert de cohérence Zeeman (champ magnétique assez fort) :

$$\frac{d}{dt} \langle F_+ \rangle_{1/2} = - \frac{1}{27} [ 6\gamma^{(1)} + 20\gamma^{(2)} ] \langle F_+ \rangle_{1/2}$$

$$\frac{d}{dt} \langle F_+ \rangle_{3/2} = - \frac{1}{27} [ 15\gamma^{(1)} + 2\gamma^{(2)} ] \langle F_+ \rangle_{3/2}$$

Le rapport  $\gamma^{(2)} / \gamma^{(1)}$  peut atteindre des valeurs aussi faibles que 3/5 dans le cas de l'hélium ( $J = 1, I = 1/2$ ) [85], et il est borné supérieurement par la valeur 3 en l'absence de "quenching" (Pinard, appendice A de la référence [87]). La valeur 1 correspond à l'hypothèse des collisions fortes.

### c) Conclusion

Nous voyons que le problème de l'influence des collisions sur la largeur de la résonance magnétique des niveaux  $2^3S$  fait intervenir de nombreux paramètres. Il nous faudrait de plus, parmi les collisions métastable-fondamental, considérer les collisions de quenching qui aboutissent aux équations suivantes :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} = - \frac{1}{\tau_q} \langle \vec{F} \rangle_{1/2} \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{F} \rangle_{3/2} = - \frac{1}{\tau_q} \langle \vec{F} \rangle_{3/2}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{J} \rangle = - \frac{1}{\tau_q} \langle \vec{J} \rangle \quad (\text{dans le cas de } ^4\text{He})$$

Il existe d'autres collisions, par exemple métastable-électron et métastable-métastable, mais on peut espérer les éliminer grâce à une extrapolation à intensité de décharge nulle.

A température ordinaire la largeur de la résonance magnétique des sous-niveaux hyperfins de  $^3\text{He}$  est entièrement due aux collisions d'échange de métastabilité [11]. Les collisions de quenching, et les collisions qui détruisent  $\langle \vec{S} \rangle$  ont un effet très faible : en extrapolant à intensité de décharge nulle les largeurs de résonance électronique de  $^4\text{He}$ , Keiser et coll. ont trouvé une valeur limite nulle [88], probablement à  $5 \text{ H}_2 / \text{ torr}$  près (c'est-à-dire à  $2\mu\text{G} / \text{ torr}$  près). Mais cette limite supérieure n'est plus forcément valable à 4,2 K, en dépit de la diminution des vitesses relatives : une augmentation du taux de désorientation n'est pas impossible, qui serait liée par exemple à l'accroissement de la durée de vie des espèces moléculaires, ou à des résonances à basse énergie.

Appelons  $\Delta B(^4\text{He})$ ,  $\Delta B(1/2)$  et  $\Delta B(3/2)$  les largeurs des résonances magnétiques pour les niveaux  $2^3S_1$  de  $^4\text{He}$  et  $2^3S(F = 1/2, 3/2)$  de  $^3\text{He}$ . Chaque type de collision est caractérisé par la valeur des rapports des largeurs :

$$\frac{\Delta B(^4\text{He})}{\Delta B(1/2)} \quad , \quad \frac{\Delta B(^4\text{He})}{\Delta B(3/2)} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta B(3/2)}{\Delta B(1/2)}$$

Le dépouillement des résultats expérimentaux va consister à chercher quelles sont les collisions compatibles avec les largeurs obtenues, et à essayer de calculer certains paramètres de ces collisions (trois au plus). C'est cette méthode qui a permis à Pinard et Leduc de mettre en évidence, dans un cas plus complexe (5 paramètres et 6 déterminations expérimentales), l'échange de métastabilité dans les collisions  $\text{Ne}(^3\text{P}_2) - \text{Ne}$  fondamental [86].

Nous avons représenté sur la figure 34 :

- Un tableau donnant l'expression des différentes largeurs (en unités de fréquence) pour les différents types de collision, en fonction de la probabilité de collision par unité de temps.

- Un schéma représentant les rapports de ces largeurs (en unités de champ magnétique) dans les différents cas. Le report sur ce schéma des valeurs expérimentales permet une première évaluation de l'importance relative des différents types de collision. Une discussion plus poussée aura lieu dans la deuxième partie de ce Chapitre.

## 2) Résultats expérimentaux et discussion

### A) MESURE

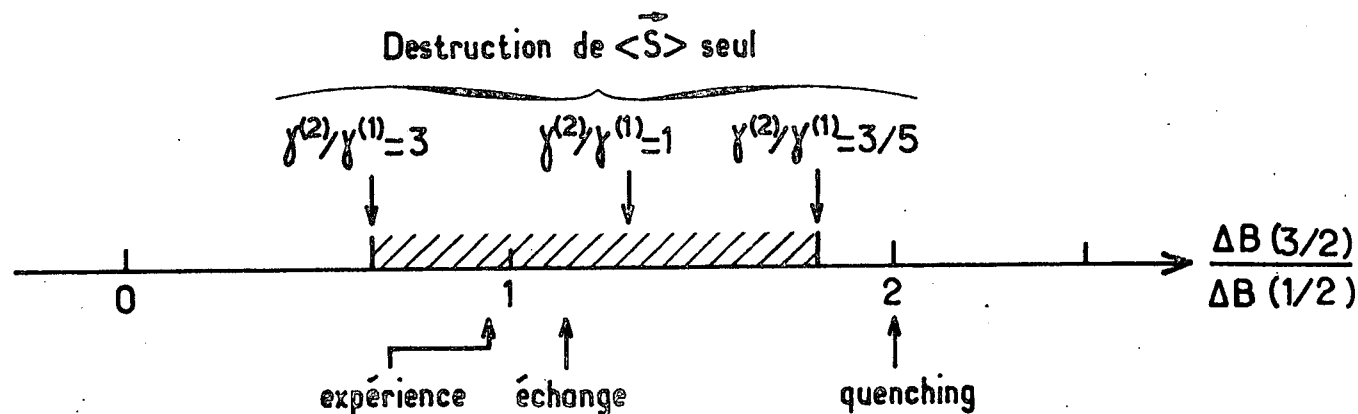
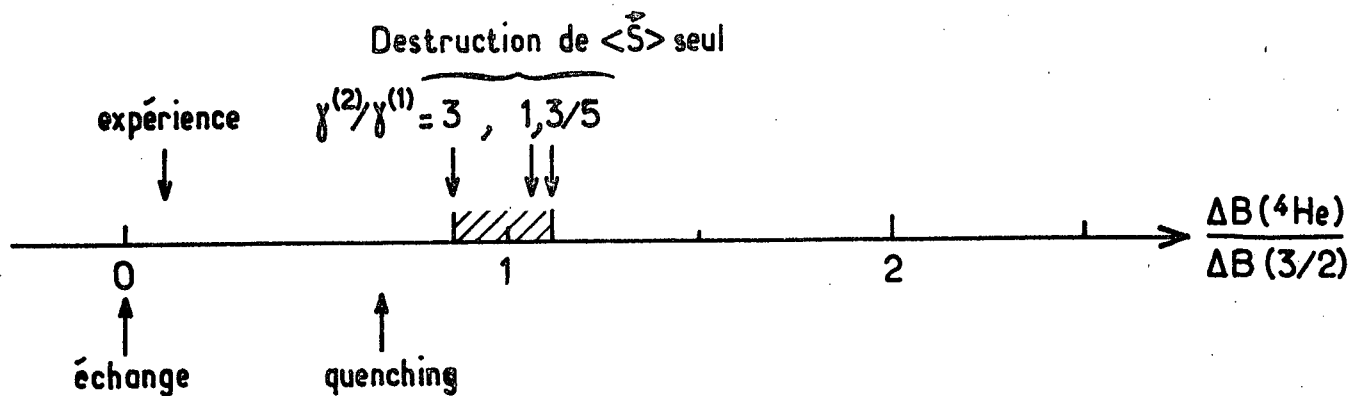
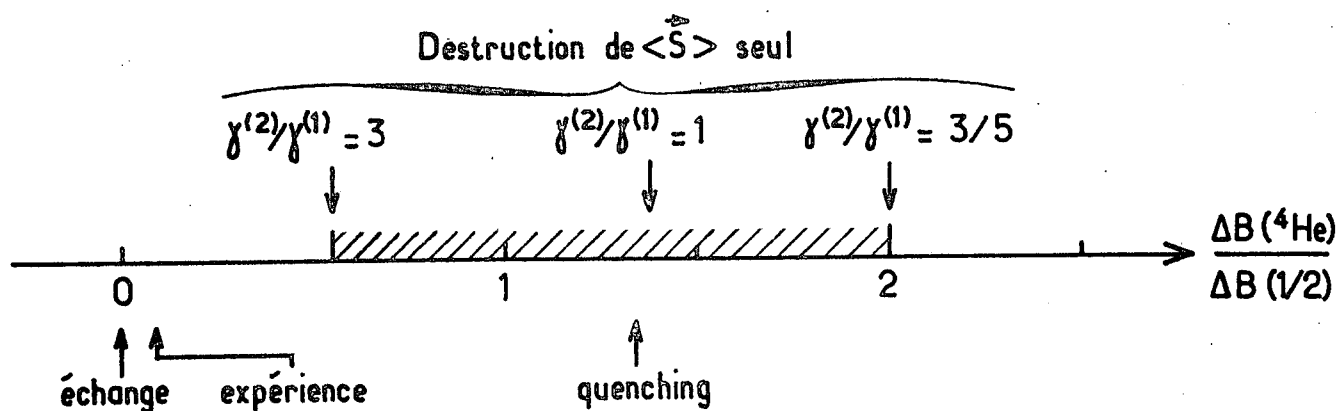
#### a) Montage expérimental

Le montage expérimental est identique à celui des Chapitres I et II. Les bobines de radiofréquence de résonance électronique ont les mêmes dimensions que les bobines de résonance nucléaire et sont aussi placées à l'extérieur du cryostat, mais elles ne comportent que 4 spires.

Nous allons voir que la probabilité de destruction de l'orientation du niveau métastable est de l'ordre de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , à 4,2 K et pour une densité équivalente à quelques torr à 300 K. Les raies de résonance magnétique ont alors une largeur de l'ordre de 1 mG ( $10^3$  fois moins qu'à 300 K). Il suffit donc de travailler dans un champ magnétique statique  $B_0$  de quelques dizaines de mG pour que les deux résonances correspondant à  $F = 1/2$  ( $g = 8/3$ ) et  $F = 3/2$  ( $g = 4/3$ ) soient bien séparées. En réalité la largeur de la courbe de désorientation en champ nul qui était dans nos expériences de 80 mG, impose un champ  $B_0$  plus élevé. Nous avons utilisé une fréquence de résonance électronique de  $1 \text{ MHz}$ , correspondant à des valeurs de  $B_0$  de 0,27 G et 0,54 G, et excluant tout transfert de cohérence entre les deux sous-niveaux hyperfins (voir § 1)C-a).

Fig - 34

	Echange	Destruction de $\langle \vec{S} \rangle$ seul	quenching
$\Delta V(^4\text{He})$	0	$\frac{1}{\pi} \gamma^{(1)}$	$\frac{1}{\pi \tau}$
$\Delta V(1/2)$	$\frac{1}{\pi} \frac{7}{9\tau e}$	$\frac{1}{\pi} \frac{6\gamma^{(1)} + 20\gamma^{(2)}}{27}$	$\frac{1}{\pi \tau}$
$\Delta V(3/2)$	$\frac{1}{\pi} \frac{4}{9\tau e}$	$\frac{1}{\pi} \frac{15\gamma^{(1)} + 2\gamma^{(2)}}{27}$	$\frac{1}{\pi \tau}$



Les courbes de résonance magnétique, détectées sur le taux de polarisation circulaire  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  de la lumière émise par la décharge, sont enregistrées à l'aide d'une table traçante dont la voie  $\chi$  est commandée par le courant de balayage du champ  $B_0$ . Cette voie  $\chi$  a été étalonnée en champ magnétique avec la résonance nucléaire de  $^3\text{He}$ .

La finesse des courbes de résonance électronique rend les enregistrements très sensibles aux fluctuations du champ magnétique  $B_0$ . Nous avons dû constamment chercher un compromis entre le rapport signal / bruit et la rapidité de l'enregistrement. La détermination d'une courbe de résonance résultait de la comparaison de plusieurs enregistrements consécutifs, d'une durée de 30s chacun, et avec une constante de temps électronique ne dépassant pas 0,3s.

#### b) Choix des cellules et des lampes

Les cellules utilisées contiennent un isotope pur,  $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$  ; les cellules à  $^3\text{He}$  ne comportent pas d'enduit à 4,2 K, et l'orientation nucléaire  $y$  est donc nulle (mais ceci n'intervient que dans l'équation d'évolution de l'orientation longitudinale  $\langle F_z \rangle$ ). La lampe de pompage contient le même isotope que la cellule.

A cause de la faiblesse du taux d'échange de métastabilité à 4,2 K, nous avons choisi les pressions les plus fortes compatibles avec un taux de polarisation circulaire  $\mathcal{P}(\sigma^+)$  acceptable : 2 torr, 4 torr et 6 torr [à plus forte pression, les collisions dépolarisantes atome excité - atome fondamental réduisent notablement  $\mathcal{P}(\sigma^+)$ ].

Un atome métastable ne moyenne pas les inhomogénéités magnétiques sur le volume de la cellule, puisqu'il est détruit à son premier contact avec la paroi. Dans le but de diminuer l'influence de ces inhomogénéités, nous avons utilisé des cellules de diamètre  $\varnothing = 3$  cm. Des essais ont également été effectués avec des cellules de diamètre  $\varnothing = 1,6$  cm, mais ils semblent montrer que dans ces conditions, à 4,2 K, les décharges sont trop fortes pour une expérience de pompage optique.

Même si les atomes métastables se réfléchissaient parfaitement sur la paroi, il ne faudrait pas attendre un "rétrécissement par le mouvement" de la largeur inhomogène. Nous avons vu en effet [§2) du Chapitre II] que les inhomogénéités magnétiques dues à l'environnement du montage sont de l'ordre de 0,3 mG sur une cellule de diamètre  $\varnothing = 3$  cm, soit  $\omega_r \approx 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Pour nos densités le

temps de diffusion est toujours plus long que  $10^{-2}$  s, et on a donc simultanément  $\Delta v \cdot \tau_d \gg 1$  et  $\omega r \tau_d \gg 1$ ; ces deux relations expriment que les atomes métastables n'ont pas le temps de diffuser sans être soumis à un effet notable de la part des inhomogénéités magnétiques statiques.

Remarquons qu'il ne suffirait pas de se protéger contre les gradients de champ statique. Les champs alternatifs à 50 Hz sont également une cause d'élargissement, et il conviendrait aussi de les éliminer. C'est d'ailleurs ce qu'ont fait Rosner et Pipkin dans une mesure de l'échange de métastabilité jusqu'à 19 K [13].

### c) Procédure de mesure

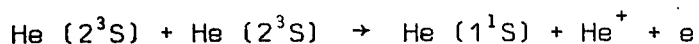
Pour une décharge et une intensité de pompage données, la largeur de la résonance magnétique est mesurée par une première extrapolation à intensité de radiofréquence nulle.

Pour chaque décharge, nous avons fait les mesures avec trois intensités du faisceau de pompage 1,083  $\mu$ , qui variaient de 35 % à 100 %. Du fait de la grande dispersion des points, nous n'avons pu mettre en évidence aucun élargissement dû au pompage; ce dernier est inférieur ou égal à 0,1 mG, c'est-à-dire grossièrement  $\tau_p \geq 10^{-3}$  s. Ce chiffre est vraisemblable, compte tenu des pertes introduites par le cryostat (reflexion sur 4 parois de verre, etc.).

Nous avons fait, pour chaque pression et chaque niveau, au moins une dizaine de déterminations de la largeur de la résonance pour 4 ou 5 valeurs de l'intensité de la lumière émise par la décharge. Cette intensité variait dans un rapport 5, entre une décharge moyenne et la décharge la plus faible possible. La figure 35 montre le résultat des mesures sur les niveaux  $F = 1/2$  et  $F = 3/2$  de  $^3\text{He}$ , à une pression de 4 torr (mesurée à 300 K). On notera l'importante dispersion des points, conséquence de l'incertitude sur les deux extrapolations précédentes.

L'élargissement par la décharge, s'il est négligeable à température ordinaire devant des largeurs de l'ordre de 1 G, est important dans nos expériences puisqu'il peut atteindre 1,5 mG. Nous n'avons pas essayé de l'interpréter car les largeurs observées rentrent difficilement dans le cadre d'un modèle simple. Cet élargissement peut être dû aux collisions avec n'importe quelle espèce créée dans la décharge, notamment :

- Les collisions métastable-métastable. Si l'on admet, avec LoDato et Katsujura [89], que la section efficace du processus :



est de l'ordre de  $100 \text{ \AA}^2$  à 4,2 K, on aboutit à des densités d'atomes métastables de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour une décharge assez forte, c'est-à-dire  $10^2$  fois plus élevées qu'à 300 K. Cette conclusion est infirmée par nos mesures décrites dans l'Appendice II [et signalées au Chapitre II, §1) C]. La contribution des collisions métastable - métastable à la dépolarisation du niveau  $2^3\text{S}$  semble donc faible.

- Les collisions métastable - électron. Le taux de dépolarisation est du même ordre de grandeur que la fréquence des collisions inélastiques (excitation des niveaux radiatifs, ou ionisation) [90]. Cependant le rapport des largeurs de  $F = 1/2$  et de  $F = 3/2$  ne correspond pas à un quenching pur et simple. Un exemple d'élargissement trouvé expérimentalement est donné sur la figure 35.

Les largeurs de courbe extrapolées à intensité de décharge nulle constituent nos résultats expérimentaux, qui seront discutés dans les paragraphes suivants.

## B) RESULTATS ET DISCUSSION

### a) Résultats

Nos résultats sont illustrés par la figure 36, qui représente la largeur des courbes de résonance magnétique pour  $^3\text{He}$  ( $F = 1/2$  et  $F = 3/2$ ) et  $^4\text{He}$ , en fonction de la pression de l'isotope étudié (mesurée à 300 K). On peut faire au premier coup d'œil trois remarques.

- Les trois points qui définissent chaque courbe sont assez bien alignés.
- Les deux droites correspondant à  $F = 3/2$  et  $F = 1/2$  ont des ordonnées à l'origine non nulles mais voisines.
- La droite des largeurs de  $^4\text{He}$  a une ordonnée à l'origine très supérieure aux deux autres.

Un examen plus quantitatif des résultats est résumé sur la figure 34, où nous avons reporté les valeurs expérimentales des rapports des pentes de nos droites (pentes prises deux à deux et toujours exprimées en mG / torr). Deux autres faits apparaissent :

- Les résultats expérimentaux sont voisins des prévisions basées sur le modèle des collisions d'échange de métastabilité.
- Si ce modèle doit être affiné, ce ne peut être que par l'introduction des collisions détruisant le spin électronique, collisions faibles à forte valeur du rapport  $\gamma^{(2)} / \gamma^{(1)}$  (c'est-à-dire correspondant à  $\gamma^{(2)} / \gamma^{(1)}$  très supérieur à 1).

Mais avant d'aller plus loin il est indispensable de discuter la précision des mesures, et de considérer les conséquences d'éventuelles erreurs systématiques. La pression dans les cellules a été mesurée directement, à température ordinaire, à l'aide d'une jauge de Mc Léod : la précision est de l'ordre de  $\pm 2\%$ . Du fait de la dispersion des points expérimentaux, les largeurs sont mesurées en général à  $\pm 0,15$  mG près. Les deux droites  $F = 1/2$  et  $F = 3/2$  ont la même ordonnée à l'origine, de l'ordre de 0,23 mG. C'est une valeur tout à fait vraisemblable pour une largeur due aux inhomogénéités magnétiques sur la cellule [voir Chapitre II, §2) B - c]. En tenant compte de ce fait et de l'alignement acceptable des trois points expérimentaux, nous prendrons pour les pentes les valeurs :

$$F = 1/2 : (0,300 \pm 0,025) \text{ mG / torr}$$

$$F = 3/2 : (0,285 \pm 0,025) \text{ mG / torr}$$

En faisant la somme de toutes les erreurs, nous trouvons une incertitude de  $\pm 10\%$  sur les résultats concernant  $^3\text{He}$ .

Nous trouverions de la même façon pour  $^4\text{He}$  :

$$2^3\text{S}_1(^4\text{He}) : (0,028 \pm 0,035) \text{ mG / torr}$$

Mais ici l'ordonnée à l'origine est anormalement grande, et rend suspecte la valeur annoncée. Précisons tout de suite que cette anomalie n'a pas été expliquée ; mais la recherche des erreurs systématiques nous permettra d'avancer quelques hypothèses.

#### b) Largeur magnétique

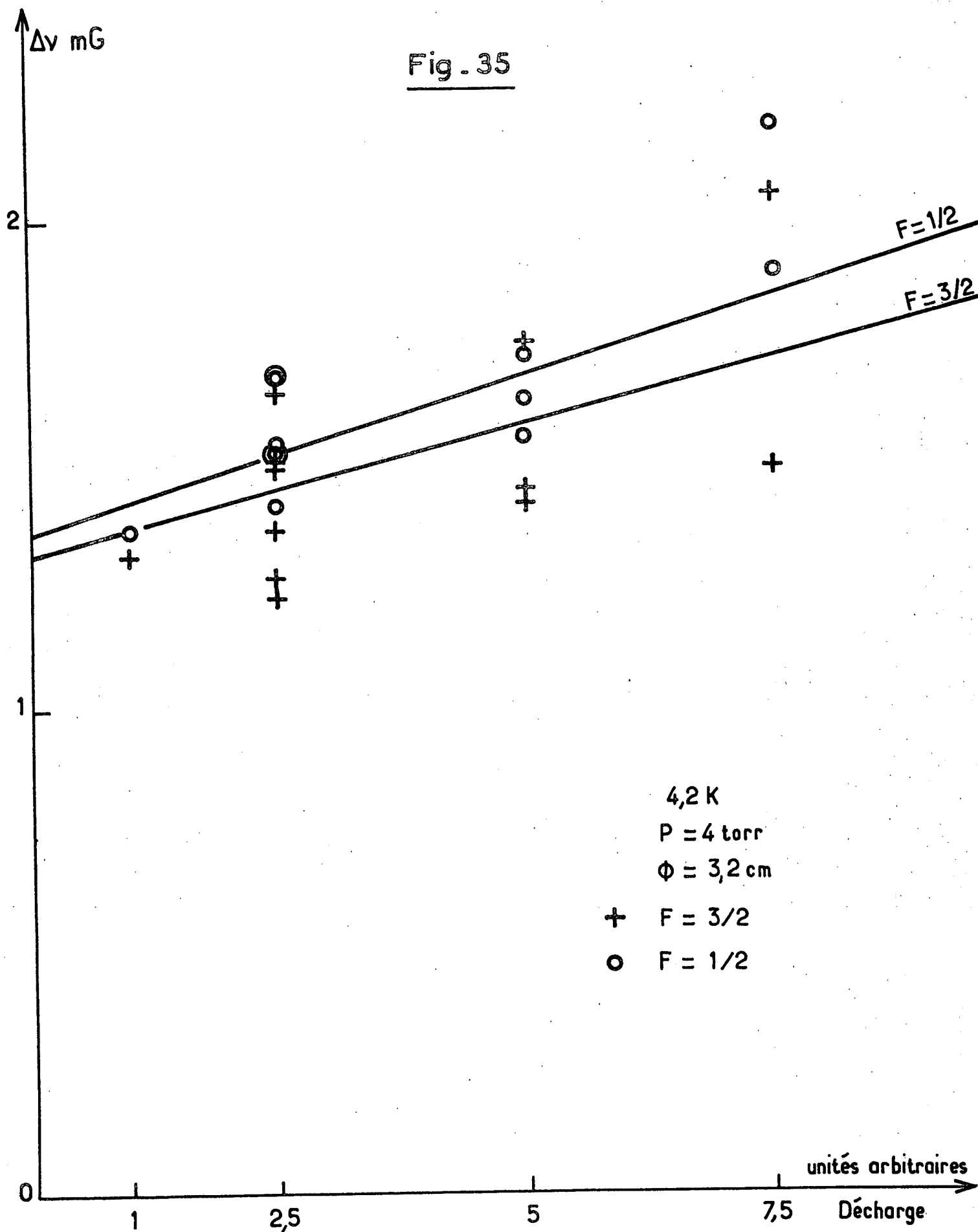
En plus des collisions subies par les atomes métastables, il existe d'autres causes d'élargissement de la résonance magnétique. La première, qui a déjà été mentionnée, réside dans la présence d'inhomogénéités de champ statique, de l'ordre de 0,1 mG / cm au moins.

Nous allons admettre, dans le cas de  $^3\text{He}$ , que les largeurs mesurées aux trois pressions sont essentiellement dues aux collisions, c'est-à-dire que ce sont des largeurs homogènes. Dans ces conditions, on peut supposer que la largeur magnétique ne modifie pas la pente des droites expérimentales.

La largeur magnétique peut-elle être différente pour  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  ? En principe oui, car la répartition des atomes métastables orientés est différente pour  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  (et aussi pour  $F = 1/2$  et  $F = 3/2$ ). Cette répartition dépend de l'atténuation de l'intensité du faisceau de pompage tout au long de la



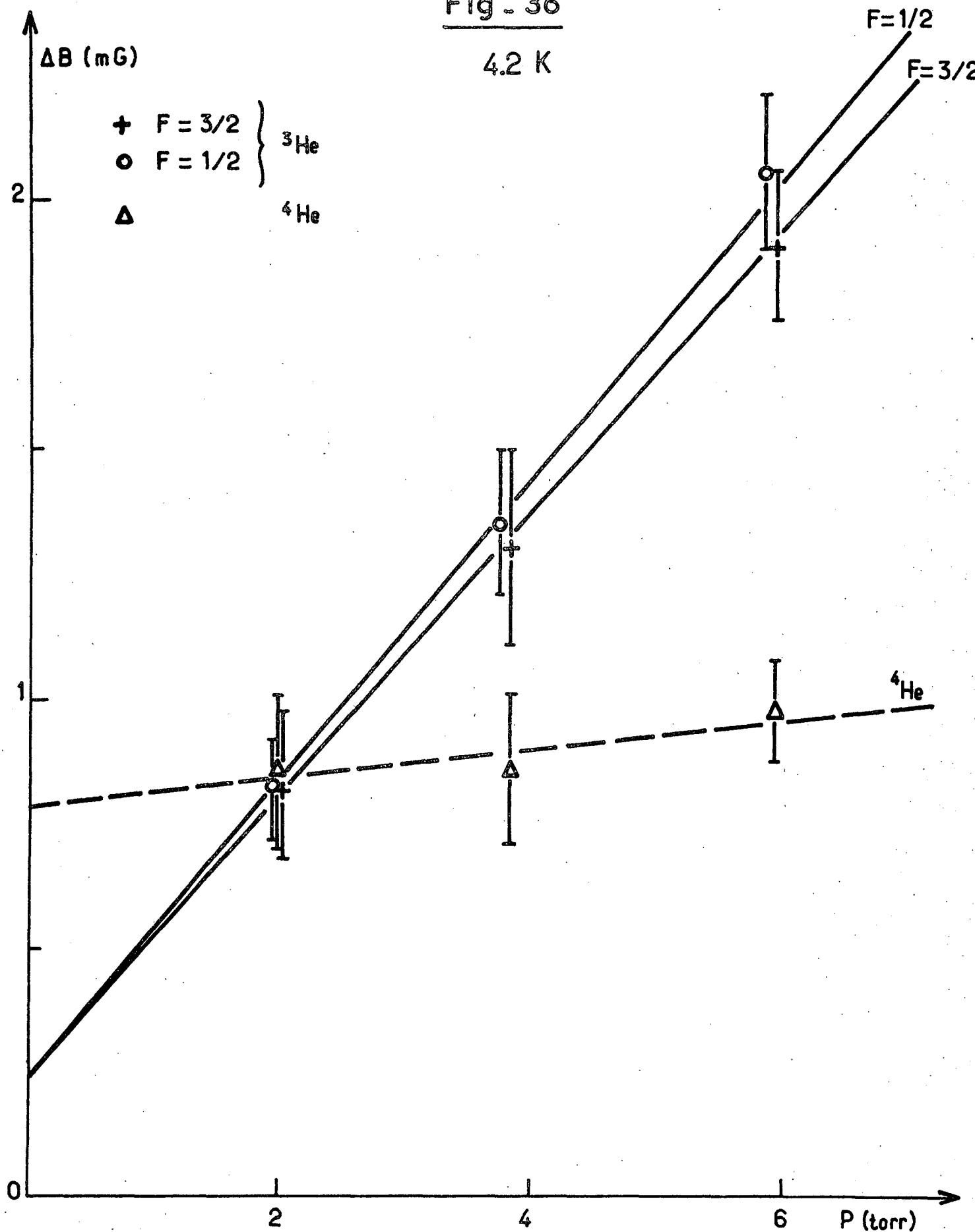
Fig. 35



Largeur des résonances de  $^3\text{He}$  en fonction de l'intensité de la décharge

Fig - 36

4.2 K



Largeurs des résonances de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  en fonction de la pression de l'isotope

traversée de la cellule, atténuation qui n'est pas la même pour  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  pour deux raisons :

- Les atomes métastables de  $^3\text{He}$  se répartissent en deux sous-niveaux hyperfins qui correspondent à des longueurs d'onde d'absorption distinctes.

- La force d'oscillateur de la raie  $1,083\mu$  se partage entre les différentes composantes hyperfines de la raie dans le cas de  $^3\text{He}$ .

Il en résulte donc que, pour une densité totale d'atomes métastables donnée, l'absorption de la raie de pompage est plus forte pour  $^4\text{He}$  que pour  $^3\text{He}$ , et que les métastables  $^4\text{He}$  ( $2^3\text{S}_1$ ) sont orientés plus près de la face d'entrée de la lumière. La largeur magnétique est alors plus faible pour  $^4\text{He}$  que pour  $^3\text{He}$ , si l'on suppose que le gradient de champ magnétique est constant sur la cellule.

Nous avons mesuré la densité des atomes métastables à 4,2 K (Appendice II) en utilisant l'absorption de la raie  $1,083\mu$  émise par une lampe  $^4\text{He}$  (après passage éventuellement dans un interféromètre de Fabry - Pérot) et nous avons trouvé les résultats suivants :

- Aux faibles décharges, la densité des atomes métastables croît à peu près linéairement avec l'intensité de la lumière émise par la décharge. Ceci justifie notre extrapolation linéaire des largeurs.

- A décharge donnée, les densités d'atomes métastables sont à peu près les mêmes pour  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ .

Il en résulte que l'effet d'atténuation du faisceau de pompage devrait diminuer la largeur magnétique dans le cas de  $^4\text{He}$ , et ne peut donc pas expliquer la différence des ordonnées à l'origine entre  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ .

### c) Largeur de diffusion

La diffusion vers la paroi constitue une seconde cause d'élargissement de la résonance des niveaux métastables. La largeur de diffusion n'est pas la même pour  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ , si l'on admet que les atomes métastables  $^4\text{He}$  ( $2^3\text{S}_1$ ) sont orientés plus près de la paroi que les métastables  $^3\text{He}$ .

Nous avons trouvé expérimentalement que la densité des atomes métastables augmente peu quand on passe de la température ordinaire à 4,2 K : elle n'est multipliée que par un facteur 2 ou 3, alors que le coefficient de diffusion des atomes métastables est divisé par 10 [25]. A 4,2 K l'épaisseur optique pour la raie de résonance  $1,083\mu$  de  $^4\text{He}$  est inférieure à 3 pour nos pressions et nos décharges ; la longueur de diffusion  $\sqrt{D\tau}$  (c'est-à-dire la distance moyenne parcourue en ligne droite par un atome métastable orienté pendant le temps  $\tau$  avant

destruction sur la paroi) est supérieure à 0,1 cm, et la largeur de diffusion  $1/\pi$  est, en unité de champ magnétique, inférieure à 0,3 mG.

Néanmoins, et en dépit de l'extrapolation à décharge nulle, la diffusion peut donner des contributions différentes à la largeur de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$ .

#### d) Erreur systématique d'extrapolation

Nous allons supposer que les courbes de résonance magnétique de  $^4\text{He}$ , pour les valeurs les plus faibles de la décharge, ont une largeur inhomogène due au gradient de champ statique (comme ce serait le cas à température ordinaire). Ceci pourrait expliquer une valeur systématiquement trop grande des largeurs  $\Delta B$  de  $^4\text{He}$ .

Dans le cas d'une largeur inhomogène la courbe  $\Delta B^2$  fonction de  $\omega_1^2$  (où  $\omega_1$  est l'amplitude du champ de radiofréquence) n'est plus en général une droite. Nous avons fait le calcul de la forme de raie en prenant la convolution d'une courbe de résonance magnétique lorentzienne avec diverses fonctions de distribution du champ magnétique statique, en supposant les atomes métastables immobiles dans la cellule. Ces fonctions de distribution du champ statique, qui reflètent la répartition sur la cellule du champ mais aussi des atomes métastables orientés, peuvent avoir des formes très dissymétriques. Dans le cas où la fonction de distribution a une "queue" prononcée à l'opposé de la face d'entrée de la lumière de pompage,  $\Delta B^2$  décroît plus vite qu'une fonction linéaire quand  $\omega_1^2$  tend vers zéro. Un tel comportement, masqué par la dispersion des points, peut conduire à des valeurs extrapolées augmentées de plusieurs dixièmes de mG.

Rappelons que pour toutes les décharges les courbes de résonance de  $^3\text{He}$  ont une largeur homogène due aux collisions.

Après examen des erreurs systématiques possibles, il paraît illusoire de déduire de nos mesures l'élargissement de la résonance de  $^4\text{He}$  en fonction de la pression. Nous avons choisi d'admettre :

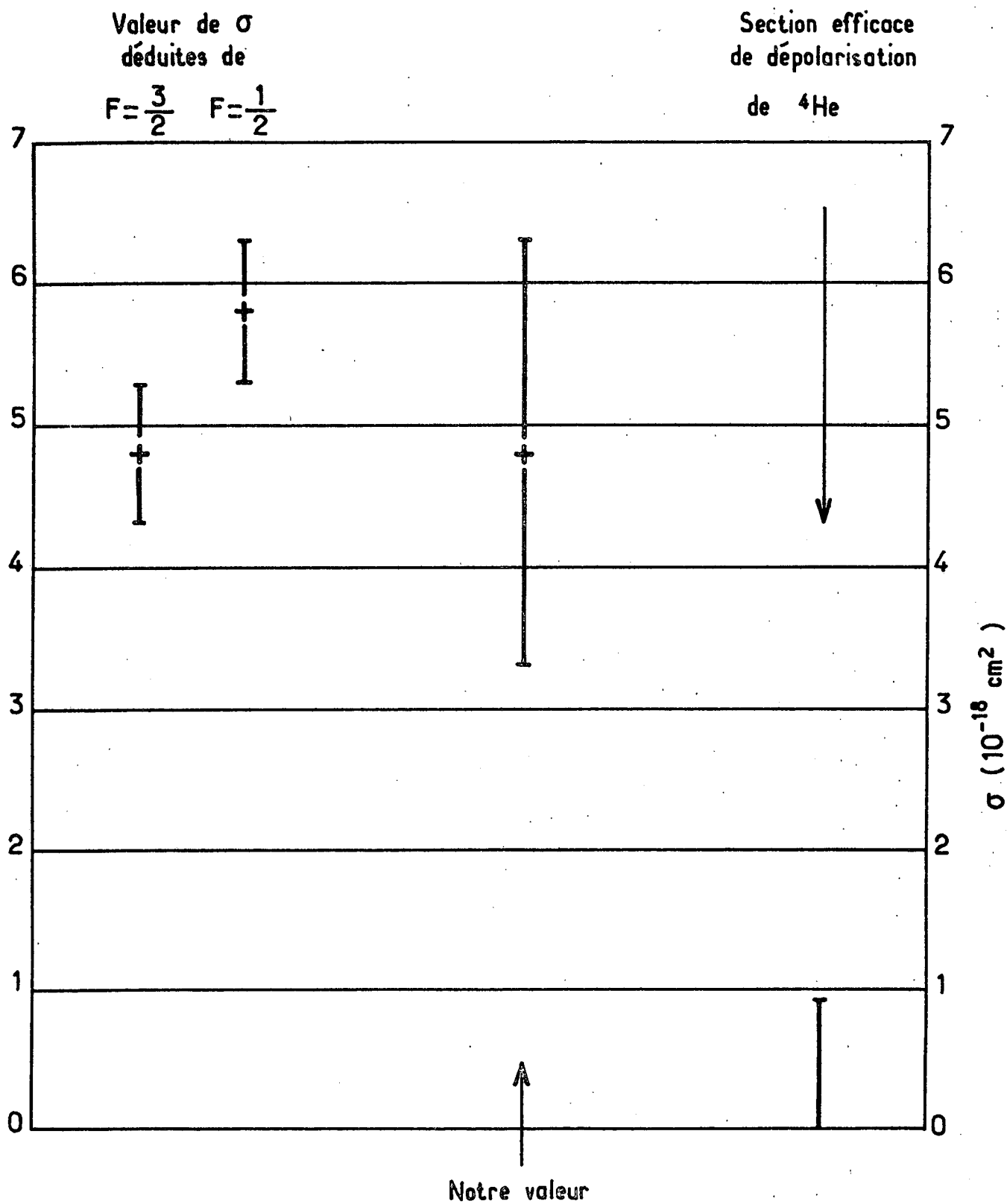
$$2^3S_1 (^4\text{He}) : \leq 0,080 \text{ mG / torr}$$

#### e) Section efficace d'échange de métastabilité

Avant de passer des élargissements aux sections efficaces, il nous reste à discuter les erreurs systématiques sur la pression et sur la température.

- Une première cause d'erreur réside dans la diffusion de l'hélium du cryostat à l'intérieur de la cellule. Négligeable à basse température, elle est de l'ordre de 0,1 torr / jour pour une cellule  $\phi = 3$  cm plongée dans l'hélium gazeux à pression atmosphérique et à température ordinaire, valeur en accord avec les mesures de diffusion à travers le pyrex [ 9 ] . Il est nécessaire de laisser le

Fig. 37



Section efficace d'échange de métastabilité

moins possible une cellule sous atmosphère d'hélium à température ambiante.

• Une deuxième cause d'erreur peut provenir du phénomène inverse : une cellule stockée à l'air libre se vide à un taux de l'ordre de 0,5 % par mois. Nous n'avons utilisé que des cellules remplies depuis moins de deux mois.

• Les atomes métastables produits par collision avec les électrons sont-ils en moyenne à la température de 4,2 K ? La réponse est oui, bien que juste après son excitation l'atome possède une énergie de l'ordre de  $10^{-4}$  fois celle de l'électron, soit  $2 \cdot 10^{-3}$  eV ou 25 K. En effet le temps de thermalisation (qui vaut quelques temps de collision élastique, c'est-à-dire quelques  $10^{-6}$  s) est court devant le temps d'échange de métastabilité ( $10^{-4}$  s), lui-même court devant la durée de vie du métastable.

• Une dernière cause d'erreur peut provenir d'un éventuel "chauffage" des atomes fondamentaux par la décharge. Nous montrerons au Chapitre V (mesure du coefficient de diffusion), §2) A-c, que cet effet est négligeable.

Notre valeur de  $\sigma = \overline{Qe}$  résulte des deux hypothèses :

• L'élargissement par la pression de la résonance de  $^3\text{He}$  ( $F = 1/2$  et  $F = 3/2$ ) est dû à l'échange de métastabilité.

• L'élargissement par la pression de la résonance de  $^4\text{He}$  ( $2^3S_1$ ) est négligeable.

Ces deux hypothèses sont bien entendu liées, mais la barre d'erreur sur le résultat va dépendre de l'incertitude sur les mesures relatives aux deux isotopes :

$$\sigma (^3\text{He} - ^3\text{He}) = (4,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ à } 4,2 \text{ K}$$

La figure 37 illustre le choix de la valeur de  $\sigma$ . On a représenté à gauche les valeurs de  $\sigma$  déduites des mesures sur  $^3\text{He}$  :

$$\Delta B (1/2) = \frac{3}{8} \frac{1}{\gamma_c} \frac{7}{9} \frac{2}{\tau_e} = \frac{7}{12} \frac{1}{\gamma_c} \text{ NoV}$$

$$V = \overline{V}_R = 4 \sqrt{\frac{k\theta}{\pi M}}$$

$$\Delta B (3/2) = \frac{3}{4} \frac{1}{\gamma_c} \frac{4}{9} \frac{2}{\tau_c} = \frac{2}{3} \frac{1}{\gamma_c} \text{ NoV}$$

En bas à droite figure la limite supérieure de la section efficace de dépolarisation de  $^4\text{He}(2^3S_1)$ . Nous avons représenté au milieu la valeur choisie pour  $\sigma$ .

Dans le dernier paragraphe du chapitre nous allons comparer notre valeur aux résultats des calculs aux très basses températures, et envisager d'éventuelles améliorations à apporter à cette méthode de mesure.

### C) CONCLUSION AU CHAPITRE III

#### a) Comparaison avec les résultats théoriques

Hickman et Lane ont calculé  $Q_e(E)$ , section efficace d'échange de métastabilité fonction de l'énergie dans le référentiel du centre de masse, jusqu'à  $E \approx 1$  K [73]. Les valeurs publiées sont relatives à une forme de potentiel baptisée (1) (ou "best fit") dans la référence citée. Ce potentiel a les caractéristiques suivantes pour  $r > 6$  u.a. :

- Il contient le terme de Van der Waals  $-C/r^6$  avec  $C = 29,1$  u.a.
- $(V_g - V_u)$  est de la forme  $\exp - \frac{r}{r_c}$  avec  $r_c = 0,4484$  u.a, c'est-à-dire  $r_c \approx 0,24$  Å. Cette variation exponentielle traduit le recouvrement des fonctions d'onde s des deux atomes.

Le potentiel (1) est représenté sur la figure 38. La profondeur du puits de Van der Waals est de 0,24 meV ou 2,8 K. L'existence de ce puits a le même effet, sur la distance d'approche classique, qu'une augmentation de plusieurs K de l'énergie de la particule relative. Un tel effet n'est plus négligeable aux basses températures.

Il est possible de remonter, à partir de la courbe  $Q_e(E)$ , à la section efficace moyenne  $\sigma = \overline{Q_e}$  à 4,2 K. On trouve  $\sigma$  de l'ordre de  $2,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Cette valeur peut être considérée comme en bon accord avec notre mesure. Il suffirait d'un puits de potentiel légèrement plus profond (associé à la même valeur de  $V_g - V_u$ ) pour que les valeurs expérimentales et théoriques coïncident.

Hickman et Lane proposent deux autres potentiels, appelés (2) et (3) dans la référence [73], qui sont reproduits figure 39 après adjonction du terme de Van der Waals  $-C/r^6$ . Ils correspondent à un puits de potentiel nettement plus profond que dans le cas (1) (0,56 meV ou 6,5 K). Aux très faibles énergies, la différence  $V_g - V_u$  est beaucoup plus grande pour (2) et (3) que pour (1), et il semble que ces deux potentiels conduisent, à 4,2 K, à une section efficace d'échange 5 à 10 fois trop grande.

En résumé, nous pourrions dire que notre mesure montre l'existence d'un palier dans la décroissance de la section efficace d'échange moyenne avec la température (voir figure 40). Elle confirme en cela les calculs de Hickman et Lane, et est en assez bon accord avec le potentiel (1) qui donne les meilleurs résultats entre 17 et 120 K.

Fig -38

Potentiel "(1)" He-He à grande distance

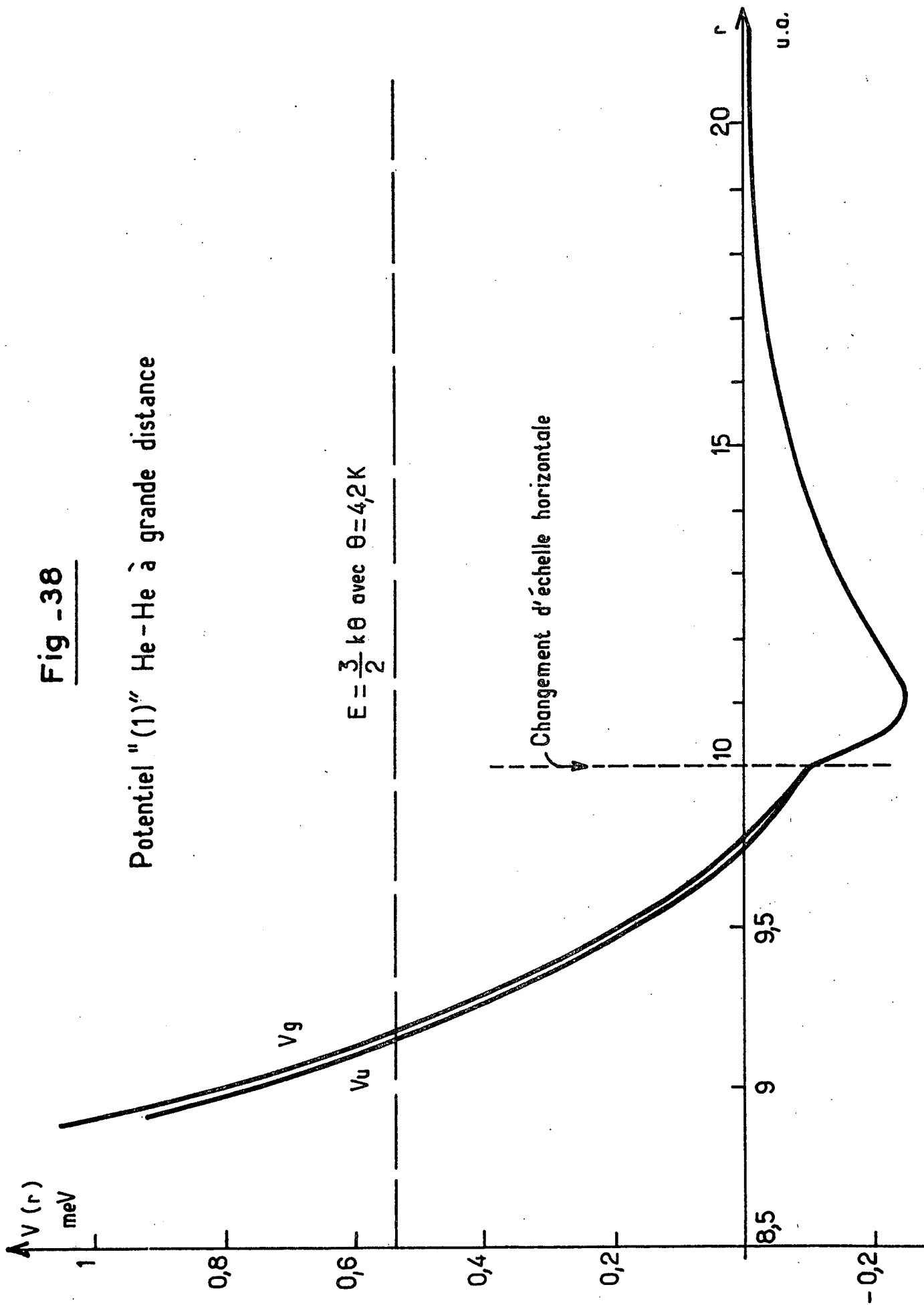




Fig - 39

$E = \frac{3}{2} k \theta$  avec  $\theta = 4,2K$

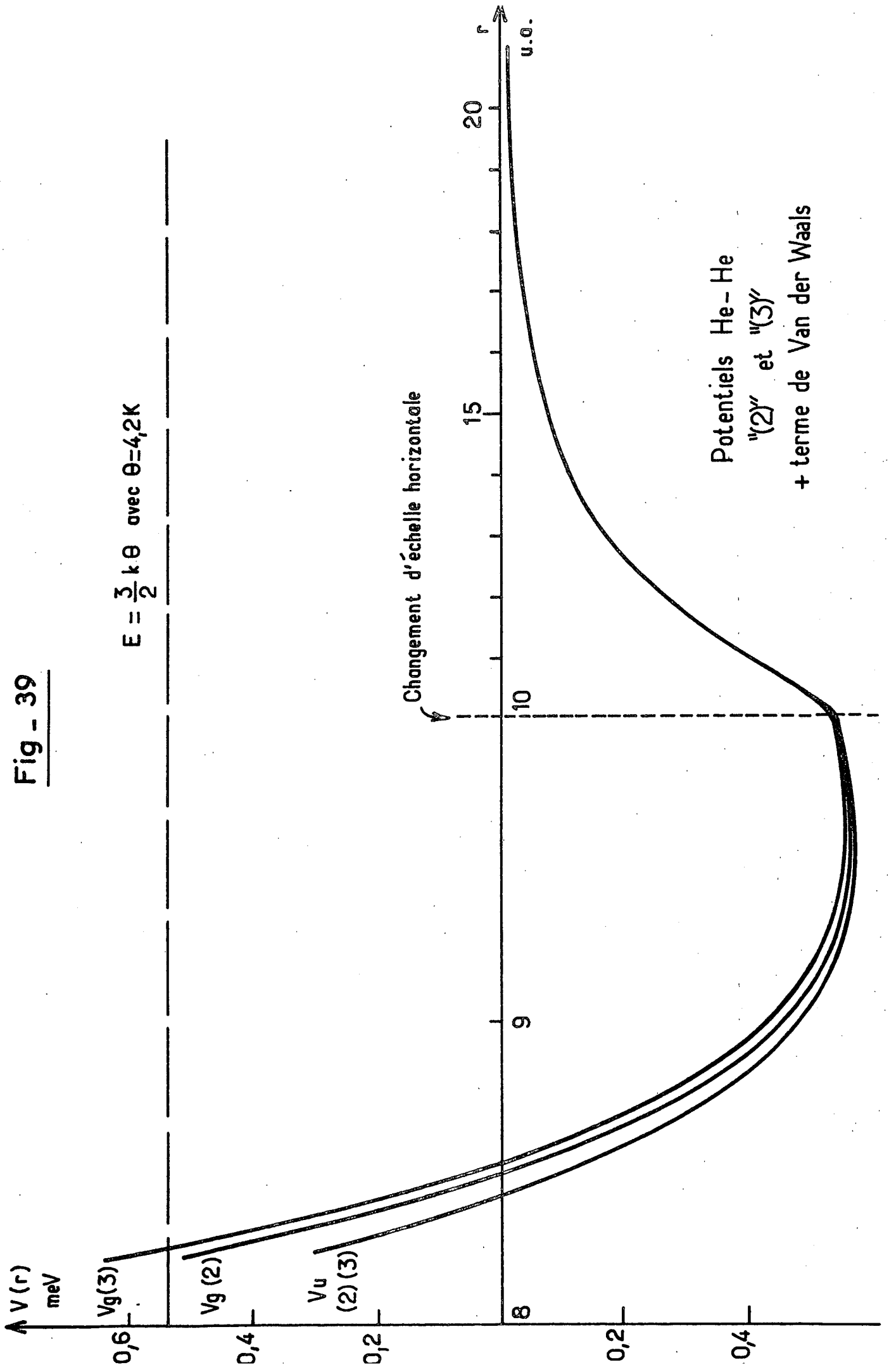
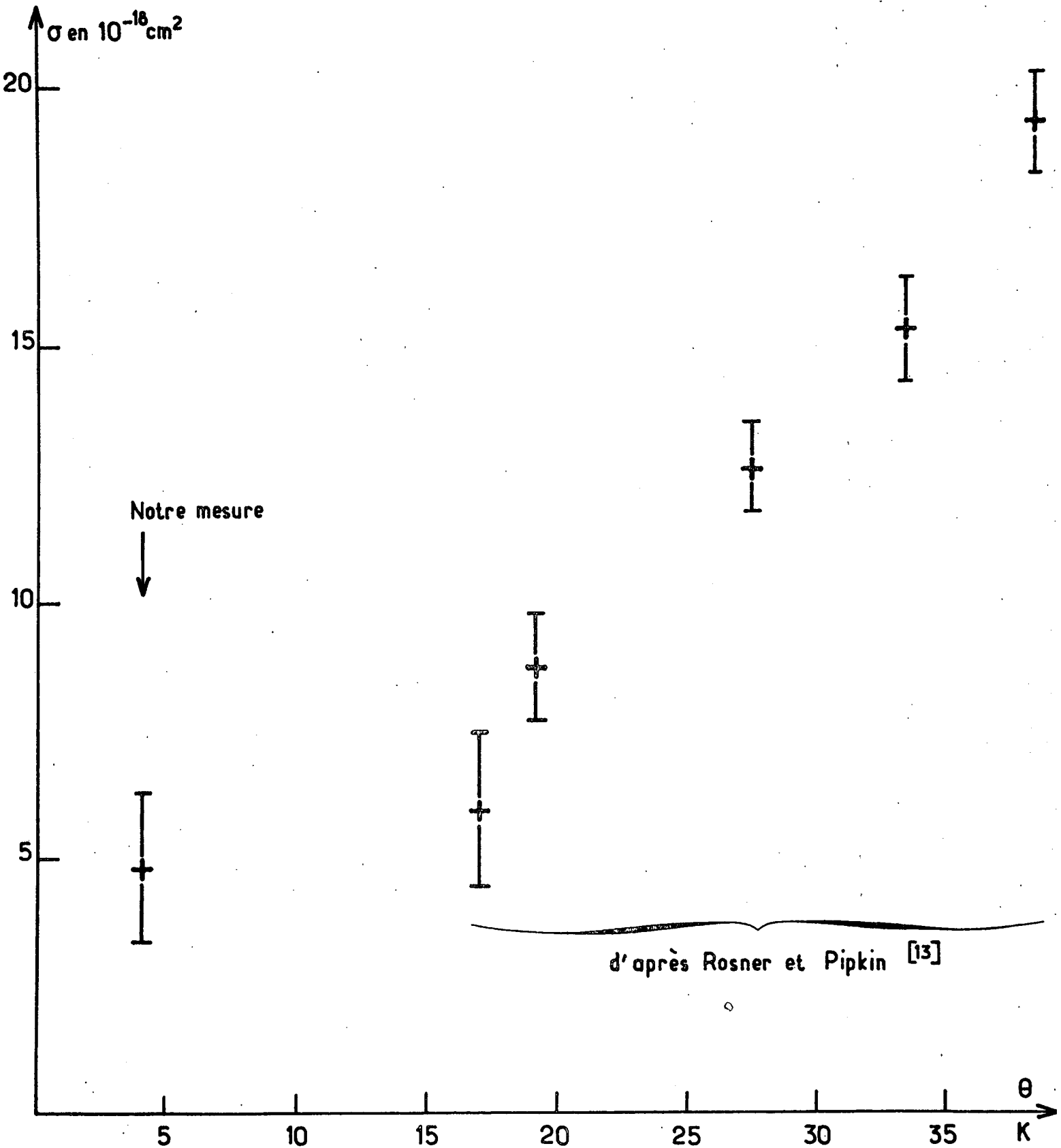


Fig. 40

Section efficace d'échange de métastabilité  $\sigma$  fonction de la température



## b) Critique de l'expérience

Les méthodes associant le pompage optique et la résonance magnétique représentent des outils précieux pour l'étude des collisions. Si certaines ambiguïtés demeurent après notre mesure, il faut n'y voir que les conséquences de la grande simplicité du montage, qui n'a pas permis de maîtriser entièrement la mesure de très faibles largeurs.

La réalisation d'un montage avec blindage magnétique présente certaines difficultés, du fait de la nécessaire coexistence du blindage, du cryostat et des bancs d'optique. Mais elle permettrait :

- d'améliorer la crédibilité des mesures, en éliminant la largeur magnétique,
- d'augmenter le rapport signal/bruit, en permettant l'utilisation de cellules plus grosses et de pressions plus faibles,
- d'augmenter la rapidité des mesures, en éliminant les dérives et les incidents d'origine magnétique.

Il serait également possible, avec un blindage magnétique, de mesurer le temps de relaxation  $T_2$  de l'orientation nucléaire transversale. A l'inverse de ce qui se passe à température ordinaire,  $T_2$  doit être de l'ordre de  $T_1$  en présence de décharge, à 4,2 K. Nous avons pu observer les transitoires à la fréquence de Rabi, mais avec une constante de temps de l'ordre de 2s correspondant à la relaxation magnétique  $T_2^m \approx 1/\omega_r^2 T_d$ .

Remarquons qu'il ne semble pas que la mesure de  $T_2$ , associée à la mesure de la densité d'atomes métastables, puisse donner une mesure de la section efficace d'échange de métastabilité analogue à celle de Greenhow [28]. En effet l'échange de métastabilité n'est peut-être plus le processus dominant de relaxation transversale.

L'amélioration du montage expérimental permettrait par contre de diminuer l'incertitude sur la mesure à 4,2 K, et de reprendre la question de l'élargissement éventuel de  ${}^4\text{He}(2^3\text{S}_1)$  par la pression. Au prix de quelques modifications du cryostat, il serait possible d'étendre la mesure jusqu'à 1 K. D'autres expériences peuvent être envisagées (échange croisé  ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ , collisions métastable-métastable, etc...) : nous reviendrons sur ce point dans la conclusion générale.

## C H A P I T R E IV

\*\*\*\*\*

## Relaxation par inhomogénéités de champ de radio-fréquence

I) Point de vue microscopique

Nous avons vu, en I-5), que la relaxation magnétique due au mouvement des spins dans un champ statique inhomogène dépend du temps de diffusion  $\tau_d$  (dans l'approximation du rétrécissement par le mouvement). Il y a là, en principe, le point de départ d'une mesure du coefficient de diffusion D.

En pratique la méthode présente de sérieux inconvénients, au moins dans notre cas :

- La probabilité de relaxation est résonnante pour  $B_0 = 0$ . C'est-à-dire que la résonance se produit pour tous les niveaux à la fois lorsque plusieurs niveaux paramagnétiques sont présents (dans le cas de  $^3\text{He}$ , il y a les niveaux  $1^1S_0$ ,  $2^3S_1$   $F = 1/2$  et  $2^3S_1$   $F = 3/2$ ).

- Les gradients de champ statique, surtout ceux qui sont dus à l'environnement du laboratoire, sont difficiles à contrôler dans l'espace et dans le temps. Dans notre cas, avec des inhomogénéités "naturelles" de l'ordre de 0,4 mG, il faudrait imposer un champ complètement inhomogène d'environ 10 mG pour obtenir des résultats reproductibles. Ceci signifie  $\omega_r \approx 2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  (c'est-à-dire  $T_m \approx 10^{-2} \text{ s}$  pour  $B_0 = 0$ ) pour le spin nucléaire de l'état fondamental, mais  $\omega_r \approx 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  pour un spin électronique : la condition  $\omega_r \tau_c \ll 1$  n'est même plus satisfaite.

Tous ces inconvénients disparaissent avec l'utilisation d'un gradient de champ de radiofréquence.

A) INTRODUCTION

Nous allons présenter un premier calcul de la résonance magnétique en champ inhomogène, basé sur un point de vue que nous appellerons "microscopique". Nous allons calculer l'effet, sur le moment magnétique, du mouvement d'un atome dans un champ de radiofréquence inhomogène. En prenant le cas particulier d'un

mouvement de diffusion, nous aurons une expression simple de la fonction d'auto-corrélation de la perturbation "vue" par l'atome qui permet de mener les calculs jusqu'au bout.

Les calculs qui suivent sont basés sur un modèle simple. Ils sont extraits de la référence [23] (partie théorique), dans laquelle est exposé ensuite un calcul complet dans le cadre de l'hypothèse du rétrécissement par le mouvement. Ce calcul complet n'est pas indispensable à la compréhension de notre méthode de mesure des coefficients de diffusion.

Un bref résumé de la référence [23] est donné dans la référence [92].

#### a) Rappel sur les inhomogénéités de champ statique

Le principe général des expériences de résonance magnétique est bien connu [41] : on considère un ensemble d'atomes, dont chacun possède un moment cinétique  $\vec{S}$  et un moment magnétique  $\vec{m} = \gamma \vec{S}$  ( $\gamma$  : rapport gyromagnétique des atomes) qu'un processus quelconque (relaxation thermique, pompage optique, etc...) tend à orienter dans une direction Oz ; ces atomes sont plongés dans un champ statique  $\vec{B}_0$  parallèle à Oz et soumis à l'action d'un second champ magnétique  $\vec{B}_1(t)$  (champ de radiofréquence), tournant autour de Oz avec la vitesse angulaire  $\omega$  ; lorsque  $B_0 \approx -\frac{\omega}{\gamma}$ , il se produit un phénomène de résonance (résonance magnétique) : le champ de radiofréquence, même faible, peut détruire l'orientation des atomes. Les variations en fonction de  $B_0$  de la composante  $M_z$  sur Oz de  $\vec{M}$  (aimantation globale de l'ensemble des atomes) sont données par une courbe d'absorption de Lorentz, centrée en  $B_0 = -\frac{\omega}{\gamma}$ , et dont la largeur dépend de  $B_1$  ainsi que des temps de relaxation longitudinale et transversale du système.

En pratique, les champs  $\vec{B}_0$  et  $\vec{B}_1$  ne sont évidemment jamais parfaitement homogènes, et il se pose le problème de tenir compte de cette inhomogénéité. Si chaque atome est parfaitement immobile, on peut simplement calculer l'évolution de son moment magnétique à partir du champ local  $\vec{B}_0(\vec{r})$  et  $\vec{B}_1(\vec{r}, t)$  qu'il "voit", quitte à sommer ensuite sur les différents atomes pour obtenir l'aimantation globale  $\vec{M}$ . En fait, dans un grand nombre d'expériences, les atomes se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique et, par l'intermédiaire de leur position  $\vec{r}$ , les valeurs des champs  $\vec{B}_0$  et  $\vec{B}_1$  auxquels ils sont soumis sont des fonctions aléatoires du temps. C'est d'ailleurs surtout l'effet des inhomogénéités du champ  $\vec{B}_0$  qui est susceptible de se manifester car, le champ statique étant généralement bien plus intense que le champ de radiofréquence, ses variations sur l'échantillon étudié peuvent être beaucoup plus grandes. Ainsi l'effet des inhomogénéités de  $\vec{B}_0$  a-t-il été fréquemment étudié ; par exemple, dans le cas où le mouvement des atomes est suffisamment rapide (condition de rétrécissement par le mouvement [41] [93]), ces inhomogénéités se traduisent simplement par un raccourcissement des temps de relaxa-

tion exponentielle de  $\vec{M}$  [ 57 ] [ 53 ] [ 94 ] [ 56 ] et, par suite, par un élargissement de la courbe de Lorentz donnant la résonance. Des déplacements de la fréquence de résonance sont également possibles mais, sauf dans certains cas particuliers (voir par exemple [ 95 ]), ils restent faibles devant la largeur de raie. Toutefois, bien que souvent faible, l'effet des inhomogénéités de  $\vec{B}_1$  n'est pas toujours négligeable, surtout dans les expériences où, pour obtenir une puissance importante de radiofréquence, on utilise des bobines de petite taille pour créer  $\vec{B}_1$  ; il existe d'ailleurs des types d'expériences où, précisément pour éliminer les effets des inhomogénéités de  $\vec{B}_0$ , on utilise un champ  $\vec{B}_1$  très intense [ 41 ] [ 96 ] [ 97 ] ( $B_1$  doit être supérieur aux inhomogénéités de  $B_0$  sur la cellule). Ce sont alors les inhomogénéités de  $\vec{B}_1$  qui deviennent gênantes et, pour s'en affranchir, on utilise quelquefois la technique des "rotary echoes" [ 98 ] ou "échos de spin dans le référentiel tournant".

#### b) Conséquences des inhomogénéités de champ de radiofréquence

Les inhomogénéités du champ de radiofréquence dans une expérience de résonance magnétique peuvent donc dans certains cas jouer un rôle important ; c'est ce rôle que nous allons étudier ici. Nous allons d'emblée considérer un cas extrême, celui où la radiofréquence est complètement inhomogène (à tout instant, la valeur moyenne de  $\vec{B}_1$  sur la cellule renfermant les atomes est nulle) ; le cas où  $\vec{B}_1$  comprend également une partie homogène sera examiné ensuite. Nous nous limiterons cependant toujours au cas où le champ  $\vec{B}_1$  est suffisamment faible (ou le mouvement des atomes dans la cellule suffisamment rapide) pour que son action soit soumise au "rétrécissement par le mouvement", comme c'est très fréquemment le cas en pratique (au moins dans les expériences de résonance magnétique sur des échantillons gazeux). L'hypothèse du rétrécissement par le mouvement permet de mener les calculs jusqu'au bout en caractérisant l'orientation des atomes par une aimantation globale  $\vec{M}$ , sans avoir besoin d'introduire une aimantation  $\vec{M}(\vec{r})$  dépendant de  $\vec{r}$  [ 99 ]. [ Dans la deuxième partie de ce Chapitre nous reviendrons sur le problème de la répartition dans la cellule de l'aimantation  $\vec{M}(\vec{r})$  ].

Nous verrons que l'effet des inhomogénéités de la radiofréquence peut être plus radical qu'un simple changement des caractéristiques (largeur, hauteur) de la courbe de résonance. De fait, cette courbe apparaîtra comme la superposition d'une courbe d'absorption large (souvent beaucoup plus large que celle de résonance magnétique habituelle) et d'une courbe fine (de largeur comparable à la largeur habituelle) dont la forme peut, suivant les conditions expérimentales, être plus

ou moins compliquée : elle peut se présenter comme une courbe d'absorption, positive ou négative ( $M_z$  est minimal ou maximal à résonance), ou encore comme une superposition d'une courbe d'absorption et d'une courbe de dispersion. De plus, des déplacements notables (comparables à la largeur) de la courbe fine sont possibles. D'un point de vue pratique, de tels déplacements peuvent être importants pour certaines expériences de haute résolution : si le champ de radiofréquence n'est <sup>pas</sup> parfaitement homogène, la faible composante inhomogène peut produire une courbe large peu visible dans l'expérience (elle apparaîtra comme une légère remontée du fond continu) ; cependant, lors du pointé de la résonance fine, le fait qu'elle soit déplacée et, de plus, comprenne une courbe de dispersion (courbe asymétrique) peut conduire à des erreurs. Une autre application pratique de notre étude provient de ce que les paramètres associés à la courbe large (forme et largeur) dépendent de façon critique du mouvement des atomes dans la cellule ; dans le cas où ce mouvement obéit à l'équation de la diffusion, l'étude expérimentale de ces caractéristiques peut conduire à des mesures de coefficients de diffusion.

## B) CHAMP DE RADIOFREQUENCE PARFAITEMENT INHOMOGENE ; COURBE LARGE

### a) Calcul du temps de relaxation

Nous supposons ici que la cellule contenant les atomes est plongée dans un champ statique  $\vec{B}_0$ , parallèle à l'axe Oz, d'intensité

$$B_0 = - \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (IV,1)$$

Les atomes sont également soumis à l'action d'un champ inhomogène oscillant  $\vec{B}_1(\vec{r}, t)$  que nous appellerons "champ de radiofréquence" :

$$\vec{B}_1(\vec{r}, t) = - \frac{\vec{\Omega}_1(\vec{r})}{\gamma} \cos \omega t \quad (IV,2)$$

où  $\vec{\Omega}_1(\vec{r})$  est une fonction vectorielle donnée variant d'un point  $\vec{r}$  à un autre dans la cellule. La valeur moyenne sur la cellule, de volume V, s'écrit :

$$\langle \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \rangle = \int \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \frac{d^3r}{V} \quad (IV,3)$$

Nous allons commencer par supposer ici que  $\langle \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \rangle = 0$  (champ de radiofréquence parfaitement inhomogène) ; par contre, bien évidemment :

$$\langle \vec{\Omega}_1^2(\vec{r}) \rangle \neq 0 \quad (IV,4)$$

Du fait de son mouvement d'agitation thermique, chaque atome du gaz "voit" un champ qui dépend du temps à la fois explicitement et implicitement, la dépendance implicite venant des variations aléatoires de sa position  $\vec{r}$ . Pour com-

prendre l'effet sur les atomes du champ de radiofréquence, il est utile d'utiliser le référentiel tournant (référentiel tournant autour de Oz à la vitesse angulaire  $\omega$ ) (\*). Le champ de radiofréquence devient alors un champ statique, à condition de négliger en chaque point  $\vec{r}$  de la cellule la composante tournante antirésonnante de  $\vec{B}_1(\vec{r}, t)$  ainsi que sa partie oscillante parallèle à Oz ; cette approximation est valable lorsque l'intensité du champ  $\vec{B}_0$  n'est pas trop faible (il faut notamment que  $\omega_0 \gg \Omega_1(\vec{r})$ ), ce qui est le cas en pratique dans la plupart des expériences. Nous sommes alors ramenés à un problème bien connu : celui de l'effet d'un champ statique inhomogène sur une collection d'atomes en mouvement thermique ; on sait [53] [56] [57]) que l'existence d'un tel champ se traduit pour les atomes par une relaxation supplémentaire de leur aimantation globale. Nous allons supposer ici que la pression dans la cellule est telle que le mouvement des atomes peut être traité classiquement et qu'il obéit à l'équation de diffusion (\*\*). Désignons par  $\tau_d$  le temps de diffusion des atomes dans la cellule (la définition précise de  $\tau_d$  sera donnée un peu plus loin);  $\tau_d$  est le temps de corrélation de la perturbation magnétique aléatoire agissant sur les atomes. Lorsque :

$$\langle \Omega_1^2(\vec{r}) \rangle \tau_d^2 \ll 1 \quad (\text{IV}, 5)$$

(condition de rétrécissement par le mouvement [41] [93] [100]), le temps de relaxation  $T_{1^*}$  de la composante longitudinale  $M_z$  de l'aimantation globale  $\vec{M}$  des atomes est donné par (\*\*\*) :

$$\frac{1}{T_{1^*}} = \frac{(\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle / 4) \tau_d}{1 + (\Delta_0 \tau_d)^2} \quad (\text{IV}, 6)$$

---

(\*) On prend en fait en chaque point  $\vec{r}$  un référentiel tournant, dont l'origine reste au point fixe  $\vec{r}$ , et animé d'une rotation de vitesse angulaire  $\omega$ . En d'autres termes, on effectue en chaque point une transformation sur les composantes de  $\vec{M}$  et de  $\vec{B}_1$ , mais pas de  $\vec{r}$ .

---

(\*\*) Aux faibles pressions où le libre parcours moyen des atomes serait comparable ou supérieur aux dimensions de la cellule, cette hypothèse ne serait pas valable.

---

(\*\*\*) Dans l'expression (IV,6), le facteur 1/4 provient de ce que seule une des deux composantes tournantes du champ de radiofréquence intervient. Il faut d'ailleurs noter que cette expression n'est qu'approchée ; la valeur précise de  $T_{1^*}$  est donnée dans le calcul complet [23].



où :

$$\Delta_0 = \omega_0 - \omega \quad (\text{IV},7)$$

et où :

$$\langle \Omega_{1z}^2 \rangle = \langle \Omega_{1x}^2(\vec{r}) + \Omega_{1y}^2(\vec{r}) \rangle \quad (\text{IV},8)$$

est la valeur moyenne sur la cellule du carré de la projection transversale du champ de radiofréquence inhomogène (physiquement, il est évident que la composante longitudinale  $\Omega_{1z}(\vec{r})$  n'agit pas sur  $M_z$ ). La formule (IV,6) est classique ; on notera seulement que c'est  $\Delta_0$  qui apparaît à son dénominateur, et non  $\omega_0$  comme habituellement ; ceci tient tout simplement au fait que nous raisonnons ici dans le référentiel tournant où l'intensité du champ statique efficace le long de Oz est proportionnelle à  $\Delta_0$  (et non à  $\omega_0$ ). La probabilité de relaxation  $1/T_1^*$  a donc un comportement résonnant dans la région  $\Delta_0 \approx 0$ , et devient beaucoup moins importante dès que  $|\Delta_0| \gg 1/\tau_d$  ; physiquement, ceci tient au fait que la perturbation aléatoire magnétique dans le référentiel tournant possède une densité spectrale notable dans une bande de fréquence centrée en zéro et de largeur comparable à  $1/\tau_d$ , la fréquence propre du spin dans ce référentiel étant  $|\Delta_0| / 2\pi$ .

#### b) Equation de la courbe large

L'effet d'un champ de radiofréquence complètement inhomogène est donc très notablement différent de celui d'un champ homogène ; au lieu de coupler entre elles les composantes longitudinale  $M_z$  et transversale  $M_+ = M_x + iM_y$ , il ne couple  $M_z$  qu'à  $M_z$ , dont l'évolution globale s'écrit :

$$\frac{dM_z}{dt} = -M_z \left( \frac{1}{T_r} + \frac{1}{T_1^*} \right) + \frac{1}{T_p} (M_0 - M_z) \quad (\text{IV},9)$$

Dans cette équation, le terme en  $1/T_p$  traduit l'action d'un processus d'orientation longitudinale des atomes (pompage optique par exemple), le terme en  $1/T_r + 1/T_1^*$  l'effet des autres processus de relaxation ( $T_r$  désigne le temps de relaxation de  $M_z$  en l'absence d'inhomogénéités de radiofréquence et du processus d'orientation des atomes). L'orientation  $M_z$  évolue donc avec une constante de temps globale  $T_1$  donnée par :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{1}{T_1^*} \quad (\text{IV},10-a)$$

où :

$$\frac{1}{T_1^0} = \frac{1}{T_r} + \frac{1}{T_p} \quad (\text{IV},10-b)$$

désigne la probabilité de relaxation de  $M_Z$  en l'absence de champ de radiofréquence inhomogène. Quant à la valeur stationnaire limite  $M_Z^S$  de  $M_Z$ , on l'obtient facilement à partir de (IV,6), (IV,9) et (IV,10) :

$$M_Z^S = M_0 \frac{T_1}{T_p} = M_0 \frac{T_r}{T_r + T_p} \left[ 1 - \frac{(\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle / 4) T_1^0 \tau_d}{1 + (\Delta_0 \tau_d)^2 + (\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle / 4) T_1^0 \tau_d} \right] \quad (\text{IV,11})$$

Comme en résonance magnétique ordinaire, les variations de  $M_Z^S$  sont donc données par une courbe de Lorentz, centrée en  $\Delta_0 = 0$ , et dont la largeur et la hauteur sont des fonctions croissantes de l'intensité du champ de radiofréquence appliqué. Des différences importantes apparaissent toutefois ; par exemple, le temps de relaxation transversale  $T_2^0$  ne figure pas dans (IV,11), ce qui se comprend bien puisque  $M_Z$  n'est pas couplé à  $M_+$ . La différence la plus importante tient cependant à la valeur de la demi-largeur  $L$  de la courbe prévue par (IV,11), qui vaut (exprimée en unités de pulsation) :

$$L = \frac{1}{\tau_d} \sqrt{1 + (\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle / 4) T_1^0 \tau_d} \quad (\text{IV,12})$$

Cette demi-largeur, extrapolée à intensité de radiofréquence nulle, donne  $1/\tau_d$ , et non  $1/T_2^0$  comme en résonance magnétique ordinaire ( $T_2^0$  : temps de relaxation transversale en l'absence de champ R.F. inhomogène). Nous allons supposer ici que :

$$\tau_d \ll T_2^0 \quad (\text{IV,13})$$

La courbe de résonance donnée par (IV,11) est alors beaucoup plus large que celle que donnerait la résonance avec un champ de radiofréquence homogène ; c'est pourquoi nous l'appellerons "courbe large".

Remarques :

- (i) La formule (IV,9) prévoit exactement la même forme de courbe que les formes habituelles de résonance magnétique pour un système dont les temps de relaxation longitudinale et transversale seraient  $T_1^0$  et  $\tau_d$ .

- (ii) Les courbes centrées en  $\omega_0 = \pm \omega$  ne se recouvrent pas si :

$$\omega \gg L \quad (\text{IV,14})$$

Dans toute la suite, nous supposons que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \gg 1/\tau_d \quad \text{(IV, 15a)} \\ \omega \gg \sqrt{\langle \Omega_1^2 \rangle} > \sqrt{\frac{T_1^0}{\tau_d}} \quad \text{(IV, 15b)} \\ \omega \gg |\omega_0 - \omega| \quad \text{(IV, 15c)} \end{array} \right.$$

L'effet de la composante antirésonnante est alors négligeable.

### c) Expression de $\tau_d$

Dans les solutions de l'équation de diffusion interviennent une double infinité de temps de diffusion, dont tient compte d'ailleurs le calcul complet de la référence [23]. En prenant par exemple le cas d'une sphère de rayon R peut-on simplifier les calculs en utilisant un seul temps de diffusion ?

Le champ de radiofréquence  $\Omega_1 = \Omega_1 x + i \Omega_1 y$  est en général une fonction harmonique et peut se développer suivant les harmoniques sphériques  $Y_1^m(\theta, \phi)$  [23]. Le calcul avec un seul temps de diffusion représente une bonne approximation lorsque ce développement contient, pour l'essentiel, une seule valeur de l (qui dépend de la carte du champ). C'est alors le temps  $\tau_{11}$  qui intervient, car on peut démontrer que la contribution des modes  $\tau_{n1}$  pour  $n > 1$  est faible (Appendice de la partie théorique de la référence [23]).

On peut écrire dans ce cas :

$$\Omega_1 + (\vec{r}) \approx r^1 \sum_m c_{1m} Y_1^m(\theta, \phi) \quad \text{avec une seule valeur de l}$$

Notons qu'on a toujours  $l \neq 0$  si le champ de radiofréquence n'a pas de partie homogène (la partie homogène échappe à notre traitement, puisqu'elle ne satisfait pas la condition  $\omega_1 \tau_d \ll 1$ ).

En précisant la valeur de  $\langle \Omega_1^2 \rangle$  on obtient :

$$\frac{1}{T_1^*} = R^{21} \frac{3}{16\pi} \frac{|I_{11}|^2}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{1 + (\Delta\delta\tau_{11})^2} \sum_m |c_{1m}|^2$$

Les quantités  $I_{11}$  et  $Q_{11}$  sont des intégrales relatives à la diffusion en symétrie sphérique et définies dans la référence [23].

C) CHAMP DE RADIOFREQUENCE COMPORTANT UNE PARTIE HOMOGENE ; COURBE FINE

a) Position du problème

Que se passe-t-il maintenant si le champ de radiofréquence n'est pas parfaitement inhomogène, c'est-à-dire si  $\langle \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \rangle$  n'est pas nul (ou parallèle à Oz) ? Il est clair que, contrairement à ce qui se produisait au §B précédent, les évolutions de  $M_z$  et de  $M_+$  ne sont plus découplées ; on s'attend donc à une modification de la forme de courbe de résonance.

On peut décomposer tout champ de radiofréquence inhomogène en deux parties, la première :

$$-\frac{1}{\gamma} \left[ \vec{\Omega}_1(\vec{r}) - \langle \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \rangle \right] \cos \omega t \quad (\text{IV, 16-a})$$

est purement inhomogène ; la seconde :

$$-\frac{1}{\gamma} \langle \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \rangle \cos \omega t = -\frac{\vec{\omega}_1}{\gamma} \cos \omega t \quad (\text{IV, 16-b})$$

est au contraire parfaitement homogène et dépend uniquement de la valeur moyenne du champ de radiofréquence, notée pour simplifier :

$$\vec{\omega}_1 = \langle \vec{\Omega}_1(\vec{r}) \rangle \quad (\text{IV, 17})$$

Le problème est maintenant de savoir dans quelle mesure on peut simplement ajouter l'effet de la partie inhomogène du champ (relaxation résonnante) et celui de sa partie homogène. Dans tout cet exposé, nous supposons que :

$$\omega_1 \tau_d \ll 1 \quad (\text{IV, 18})$$

Cette condition, réalisée en pratique dans la plupart des expériences du fait de la petite valeur du temps de diffusion ( $\tau_d$  est couramment de l'ordre de  $10^{-3}$  s), exprime que la partie homogène du champ de radiofréquence n'a pas le temps d'agir pendant le temps de corrélation de la perturbation magnétique aléatoire à laquelle est soumis chaque atome. Dans ce cas, on sait [41] [100] que la relaxation associée à cette perturbation aléatoire n'est pas modifiée par la présence du champ de radiofréquence homogène (\*). Par suite, tous les résultats du §B précédent concernant l'effet de la partie inhomogène sur l'évolution de l'aimantation  $\vec{M}$  restent valables. L'équation d'évolution globale de  $\vec{M}$  s'obtient donc simplement en ajoutant au second membre les termes provenant de la présence du champ de radiofréquence homogène.

---

(\*) La condition (IV, 18) est discutée dans la référence [101] (chap. VII) en termes d'atomes habillés par le champ de radiofréquence (elle exprime que les modifications des fréquences de Bohr sont faibles devant la largeur spectrale de la perturbation aléatoire).

b) Equation de la courbe fine

Nous sommes donc ramenés à un problème de résonance magnétique : calculer l'effet d'un champ de radiofréquence oscillant homogène sur l'aimantation  $\vec{M}$  d'un ensemble d'atomes, compte tenu bien sûr du fait que la partie inhomogène du champ oscillant produit une relaxation supplémentaire pour  $\vec{M}$ . Au §B précédent, nous avons vu que la modification de la relaxation longitudinale conduit à remplacer  $T_1^0$  par  $T_1 < T_1^0$  [cf. (IV, 10-a)]; il faut évidemment envisager également les modifications de la relaxation transversale, et remplacer le temps transversal  $T_2^0$  en l'absence de radiofréquence par un temps  $T_2$  plus court (\*):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{T_2^*} \quad (\text{IV, 19})$$

( $T_2^*$  : temps de relaxation transversale associé au champ de radiofréquence inhomogène (\*\*)). Ces modifications une fois faites, on peut appliquer les classiques formules de Bloch pour obtenir l'effet sur la valeur stationnaire de  $\vec{M}$  du champ de radiofréquence homogène ; on trouve pour la valeur stationnaire  $M_Z^S$  de  $M_Z$  l'expression habituelle (voir par exemple, réf. [41], formule (3) du chap. III, p44) :

$$M_Z^S = M_0 \frac{T_1}{T_p} \left( 1 - \frac{\omega_{1\perp}^2 T_1 / 4T_2}{\Delta_0^2 + (1/T_2)^2 + \omega_{1\perp}^2 T_1 / 4T_2} \right) \quad (\text{IV, 20})$$

où  $\omega_{1\perp}$  désigne le module de la projection de  $\vec{\omega}_1$  sur le plan xOy perpendiculaire à Oz. Si  $T_1$  et  $T_2$  étaient des constantes, cette formule donnerait pour  $M_Z^S$  une courbe de Lorentz de largeur :

$$\ell = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \omega_{1\perp}^2 T_1 T_2 / 4} \quad (\text{IV, 21})$$

En fait,  $T_1$  et  $T_2$  dépendent de  $\Delta_0$  par l'intermédiaire de  $T_1^*$  et  $T_2^*$  (voir par exemple (IV,6) et (IV,10)). Cependant leurs variations ne sont notables que si  $\Delta_0$  varie d'une quantité de l'ordre de  $1/\tau_d$  ; nous allons supposer ici que :

$$\ell \ll \frac{1}{\tau_d} \quad (\text{IV, 22-a})$$

(\*) La relaxation produit également un déplacement  $\delta\omega_0^*$  de la fréquence propre de  $M_+$  ; ce déplacement est étudié dans le calcul complet [23].

(\*\*) La valeur de  $T_2^*$  est précisée dans le calcul complet [23] ; signalons simplement que  $T_2^*$  est comparable à  $T_1^*$ .

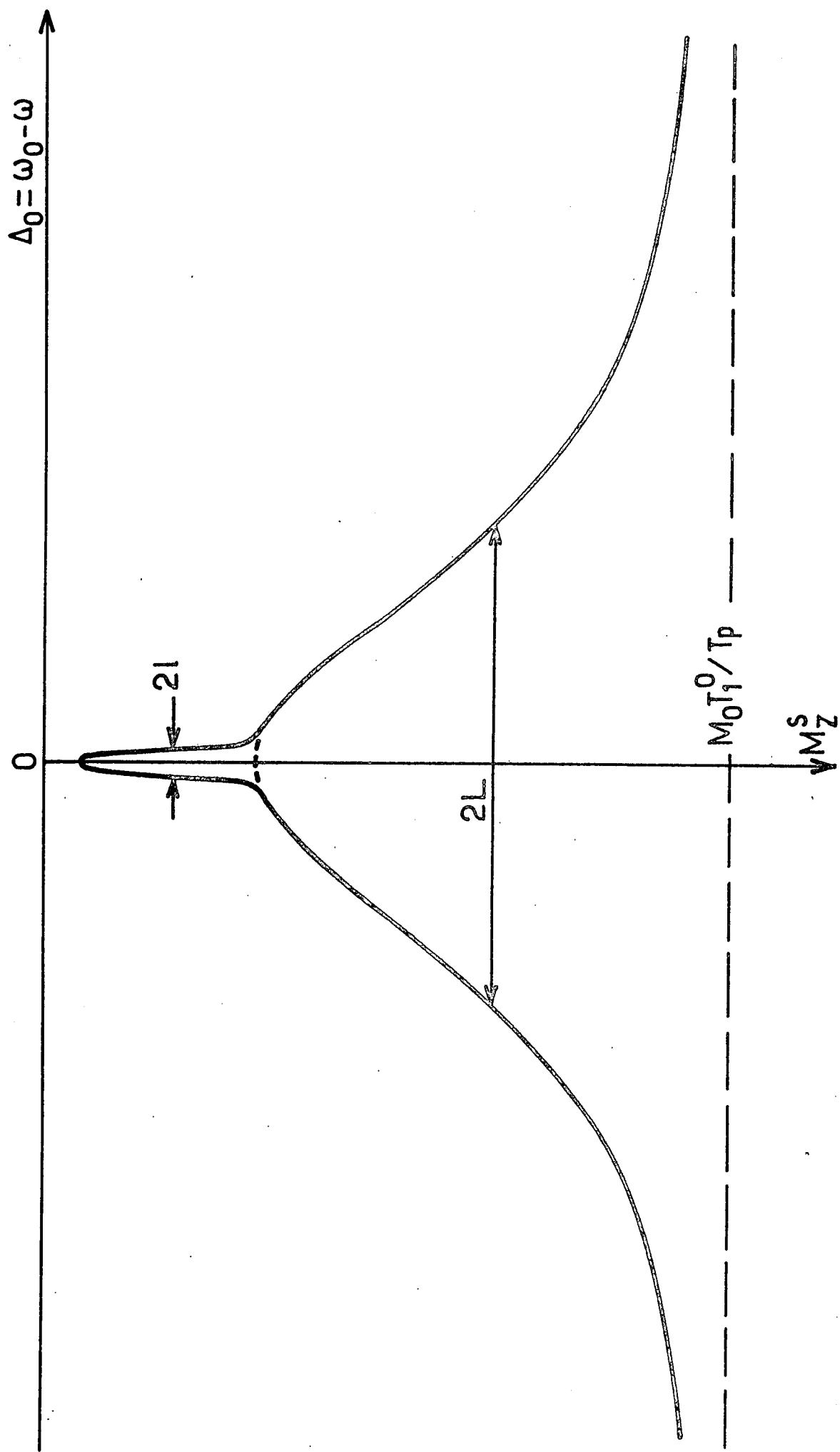


Fig - 41

Forme de la courbe de résonance obtenue avec un champ de radiofréquence partiellement inhomogène

hypothèse qui, sauf pour les très grandes valeurs du champ de radiofréquence homogène (résonance très fortement saturée) revient à :

$$T_2^0 \gg \tau_d \quad (\text{IV,22-b})$$

Dans ces conditions, les variations de  $T_1$  et  $T_2$  sur la largeur  $\ell$  sont complètement négligeables et on peut les remplacer dans (IV,20) par leurs valeurs pour  $\Delta_0 = 0$  ; cette formule prévoit alors pour la valeur stationnaire  $M_z^s$  de l'orientation longitudinale une variation lorentzienne dans la région  $|\Delta_0| \lesssim \ell$ .

Globalement, la courbe de résonance est donc la somme de deux courbes d'absorption lorentziennes (cf. fig. 41). Loin de la résonance ( $|\Delta_0| \gg \ell$ ), l'effet du champ de radiofréquence homogène est négligeable, et la courbe de résonance est confondue avec la courbe large donnée par (IV,11). L'effet du champ de radiofréquence homogène n'est sensible (comme habituellement en résonance magnétique) que si  $|\Delta_0| \lesssim \ell$  ; lorsque cette condition est réalisée, la partie homogène du champ de radiofréquence peut, suivant son intensité, détruire une proportion plus ou moins grande de l'orientation  $M_0 T_1$  ( $\Delta_0 = 0$ ) /  $T_p$  qui aurait subsisté au sommet de la courbe large ; il en résulte une courbe de résonance fine, superposée à la précédente (\*).

#### D) DISCUSSION : DANS QUELLES CONDITIONS EXPERIMENTALES LA COURBE LARGE APPARAÎT-ELLE ?

Dans une expérience où le champ de radiofréquence est homogène il faut, pour produire la résonance fine, un champ d'intensité telle que :

$$\omega_{1\perp}^2 \gtrsim \frac{1}{T_1^0 T_2^0} \quad (\text{IV,23})$$

(\*) On peut se demander si la condition (IV,22-b) est réellement essentielle et s'il ne suffit pas, pour s'en affranchir, de remplacer dans (IV,20)  $T_1$  et  $T_2$  par leurs expressions complètes sans négliger leur dépendance en  $\Delta_0$ . En fait, cette manière de faire ne serait pas correcte : pour écrire (IV,6), nous avons supposé implicitement que, parmi les processus d'évolution des atomes, seule l'évolution due au champ magnétique statique est capable d'agir notablement sur les atomes en  $\tau_d$ . De même que la condition (IV,18) est nécessaire pour assurer que l'action du champ de radiofréquence homogène est négligeable pendant le temps  $\tau_d$ , de même il faut pour que (IV,6) reste valable qu'aucun processus de relaxation n'agisse efficacement sur l'atome pendant le même temps, ce qui implique nécessairement (IV,22-b).

Par contre, si le champ de radiofréquence est parfaitement inhomogène, la résonance large apparaît lorsque :

$$\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle \approx \frac{1}{T_1^0 \tau_D} \quad (\text{IV},24)$$

Comme  $T_2^0 \gg \tau_D$ , l'intensité du champ oscillant nécessaire pour observer une résonance est plus faible (d'un facteur  $\sqrt{\tau_D / T_2^0}$ ) lorsque ce champ est homogène que lorsqu'il est inhomogène. On peut alors se poser la question suivante : dans les expériences réalisées en pratique où le champ n'est, ni parfaitement homogène, ni parfaitement inhomogène, l'effet de la composante homogène du champ de radiofréquence ne suffira-t-il pas dans la plupart des cas à masquer celui de la composante inhomogène ? En d'autres termes, si l'on désire observer la résonance large, avec quelle précision faut-il annuler la valeur moyenne du champ oscillant sur la cellule ?

Désignons par  $k$  un coefficient caractérisant l'inhomogénéité du champ de radiofréquence :

$$k = \frac{\sqrt{\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle}}{\omega_{1\perp}} \quad (\text{IV},25)$$

$k$  varie entre 0 (champ parfaitement homogène) et l'infini (champ de radiofréquence nul en valeur moyenne sur la cellule). Pour que l'on puisse distinguer la courbe large de la courbe fine il faut que, lorsque l'intensité du champ de radiofréquence est assez grande pour qu'apparaisse la courbe large, la courbe fine soit encore suffisamment peu élargie pour rester nettement plus étroite que la courbe large. Or la courbe large apparaît lorsque :

$$\omega_{1\perp} \approx \frac{1}{k \sqrt{T_1^0 \tau_D}} \quad (\text{IV},26)$$

Pour cette intensité de radiofréquence, la largeur de la courbe étroite est, d'après (IV,21) :

$$\ell \approx \frac{1}{T_2^0} \sqrt{1 + T_2^0 / 4k^2 \tau_D} \quad (\text{IV},27)$$

Compte tenu de (IV,13), on montre facilement que cette largeur est très inférieure à  $\tau_D^{-1}$  si :



$$k \gg \sqrt{\frac{\tau_d}{T_2^0}} \quad (\text{IV},28)$$

Donc, pour observer nettement l'effet des inhomogénéités du champ de radiofréquence et obtenir une courbe ayant l'allure de celle de la figure 41, il faut que l'inhomogénéité du champ de radiofréquence, repérée par le paramètre  $k$ , soit supérieure à une quantité qui ne dépend que de  $\tau_d$  et du temps de relaxation transversale  $T_2^0$ . D'après (IV,22-b), cette condition n'est pas très sévère ; si l'on pousse suffisamment l'intensité du champ de radiofréquence, la courbe large doit apparaître en fait dans la plupart des expériences.

Remarque :

Compte tenu de (IV,26), l'inégalité (IV,18) devient

$$k \gg \sqrt{\frac{\tau_d}{T_1^0}} \quad (\text{IV},29)$$

condition qui est, en général, satisfaite si (IV,28) l'est.

## II) Point de vue macroscopique

Nous allons maintenant oublier l'existence de moments magnétiques individuels animés d'un mouvement à l'intérieur de la cellule, et considérer un fluide continu aimanté. Nous supposons tout de suite que nous sommes en régime de diffusion.

Nous allons nous intéresser non seulement à l'aimantation globale de la cellule, obtenue après une moyenne sur tous les moments magnétiques individuels, mais aussi à l'aimantation  $\vec{M}$  en un point de la cellule, mesurée dans un volume élémentaire. Au cours du temps ce ne sont pas toujours les mêmes spins qui contribuent à l'aimantation  $\vec{M}$ , puisque les atomes sortent constamment du volume élémentaire pour être remplacés par d'autres.

Remarquons à ce propos que dans le cas qui nous intéresse, celui d'une orientation nucléaire, il n'y a pas de collision d'échange de spins : chaque moment magnétique individuel reste attaché à un atome.

L'évolution de l'aimantation  $\vec{M}$  provient de l'action du champ statique  $\vec{B}_0$ , du champ de radiofréquence complètement inhomogène  $\vec{B}_1$  et de la diffusion vers et hors du volume élémentaire.

A) EQUATION DE BLOCH-TORREYa) Introduction du terme de diffusion

Nous allons éliminer le caractère oscillant du champ  $\vec{B}_1$  en nous plaçant comme plus haut, en tout point de la cellule, dans un système d'axes tournant à la fréquence de la radiofréquence inhomogène, c'est-à-dire dans le référentiel tournant (voir note 1 de ce chapitre). Appelons  $\vec{B}_e$  le champ effectif qui agit sur l'aimantation.

L'évolution de  $\vec{M}$  est décrite par l'équation de Bloch-Torrey [96] :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_e - \left[ \frac{1}{T_R} \right] (\vec{M} - \vec{M}_e) + (\vec{\nabla} \cdot D_s \vec{\nabla}) \vec{M} \quad (\text{IV},30)$$

( $\vec{M}_e$  est l'aimantation à l'équilibre thermodynamique, supposée uniforme).

Rappelons que le "courant" par unité de surface de la composante  $M_u$  sous l'effet de la diffusion est égal à  $-D_s \vec{\nabla} M_u$ , et que l'opérateur  $\vec{\nabla}$  est relatif aux variables  $x, y$  et  $z$  du laboratoire. L'écriture tient compte d'une éventuelle dépendance en  $x, y$  ou  $z$  de  $D_s$ .

En général l'opérateur relaxation  $\left[ \frac{1}{T_R} \right]$  n'est pas un scalaire, car la relaxation n'a pas la symétrie sphérique (\*). Par contre, nous allons supposer que  $D_s$  est un scalaire, ce qui signifie physiquement que la diffusion est indépendante :

- de  $\vec{B}_0$ , champ homogène qui n'agit pas sur le mouvement des atomes.
- de  $\vec{B}_1$ , d'amplitude trop faible pour perturber sensiblement la trajectoire des atomes paramagnétiques.

- du vecteur aimantation  $\vec{M}$ . Cette dernière hypothèse doit être considérée comme une approximation. En l'absence d'une théorie de la diffusion de l'aimantation (grandeur vectorielle) nous nous contentons de raisonner par analogie avec la diffusion de la concentration d'un mélange binaire (grandeur scalaire) : le coefficient de diffusion est alors à peu près indépendant de la concentration (voir Chapitre V, §A).

(\*) Par exemple si  $\vec{B}_0$  est assez grand, la direction de  $\vec{B}_0$  est une direction privilégiée de la relaxation (ceci implique  $\omega_0 \gg \omega_R$ ,  $\omega_R$  étant la perturbation désorientante).

b) Application à la relaxation par gradient de champ

Nous allons projeter l'équation de Bloch-Torrey sur trois axes, Oz (parallèle à  $\vec{B}_0$ ), Ou (axe tournant à la fréquence  $\omega_1$  du champ  $\vec{B}_1$ ), Ov qui forme avec les deux premiers un trièdre direct. Pour aboutir à l'équation de diffusion habituelle, il faut faire l'hypothèse que  $D_s$  ne dépend pas de  $\vec{r}$  : c'est une conséquence des hypothèses précédentes. Nous allons supposer de plus que l'aimantation  $\vec{M}$  varie peu d'un point à l'autre de la cellule :  $|\vec{M}|$  et  $M_z$  dépendent peu de  $\vec{r}$ . Ceci est bien entendu une conséquence de la condition de rétrécissement par le mouvement  $\langle \Omega_1^2(\vec{r}) \rangle \tau_d^2 \ll 1$ . Le temps de diffusion  $\tau_d$  n'est autre que le temps de "brassage" des atomes qui sont soumis, à un instant donné, à des perturbations de signes opposés. Ces perturbations font apparaître pendant le temps  $\tau_d$  une orientation transversale qui reste faible devant  $|\vec{M}|$ .

Nous ferons une deuxième hypothèse, moins fondamentale : la probabilité de relaxation  $[\frac{1}{T_R}]$  est très faible. Dans le cas contraire il suffirait de l'ajouter aux constantes de temps fournies par le calcul.

Nous avons donc le système d'équations linéaires aux dérivées partielles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial M_U}{\partial t} = \Omega_{1V}(\vec{r}) M_Z - \Delta \omega_0 M_V + D \Delta M_U \\ \frac{\partial M_V}{\partial t} = -\Omega_{1U}(\vec{r}) M_Z + \Delta \omega_0 M_U + D \Delta M_V \\ \frac{\partial M_Z}{\partial t} = \Omega_{1U}(\vec{r}) M_V - \Omega_{1V}(\vec{r}) M_U + D \Delta M_Z \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV,31-a)} \\ \text{(IV,31-b)} \\ \text{(IV,31-c)} \end{array}$$

dans lequel  $\Omega_{1U,V}(\vec{r})$  sont les composantes du champ tournant. La résolution de ce système est un problème difficile, même dans le cas de fonctions  $\Omega_{1U,V}(\vec{r})$  très simples (sauf le cas d'une constante !), car les modes de diffusion de 1 différents sont couplés entre eux par la présence des termes produits de  $\Omega_{1U,V}(\vec{r})$  par  $M_{U,V,Z}$ .

Nous allons prendre le champ le plus simple dans les axes du laboratoire :

$$\Omega_{1X} = 2\alpha \frac{X}{R}, \quad \Omega_{1Y} = 2\alpha \frac{Y}{R} \quad \text{et} \quad \Omega_{1Z} = -4\alpha \frac{Z}{R}$$

$$\Omega_{1+} = 2\alpha \frac{x+iy}{R} = \frac{2\alpha}{R} \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r Y_1^1 \quad \text{donc} \quad C_{11} = \frac{2\alpha}{R} \sqrt{\frac{8\pi}{3}}$$

où  $C_{11}$  est le coefficient du développement de  $\Omega_{1+}$  sur les harmoniques sphériques.

Dans le référentiel tournant, le champ résonnant a la même symétrie de révolution que le champ  $\vec{\Omega}_1$  (nous n'écrivons pas la composante suivant Oz qui reste modulée et a une action en général négligeable) :

$$\Omega_{1U}(\vec{r}) = \alpha \frac{r}{R} \sin\theta \cos\phi \quad \Omega_{1V}(\vec{r}) = \alpha \frac{r}{R} \sin\theta \sin\phi$$

Rappelons encore une fois que les coordonnées d'un point (vecteur  $\vec{r}$ ) et les dérivées partielles (opérateur  $\Delta$ ) sont exprimées avec les variables x, y et z du référentiel du laboratoire.

### B) SOLUTION APPROCHÉE DE L'ÉQUATION DE BLOCH-TORREY

Dans ce problème, le changement de  $\alpha$  en  $-\alpha$  équivaut pour  $\Omega_{1U}$  et  $\Omega_{1V}$  à une rotation de  $\pi$  autour de l'axe Oz. En l'absence de champ, l'aimantation est homogène dans la cellule et vaut  $M_z = M_0$ . En présence de champ, d'après nos hypothèses, il apparaît des corrections de la forme :

$$M_0 - M_z = \text{termes en } \alpha^2 + \dots + \text{termes en } \alpha^{2n} + \dots$$

$$M_U, M_V = \text{termes en } \alpha + \dots + \text{termes en } \alpha^{2n-1} + \dots$$

Le formalisme est le même que celui de la théorie des perturbations, mais nous ne calculerons que le premier terme.

Pour l'évolution temporelle nous chercherons un temps de relaxation  $T_1^*$  :

$$\frac{1}{T_1^*} = \text{terme en } \alpha^2$$

Nous ne prenons pas en considération les régimes transitoires caractérisés par les temps de diffusion  $\tau_{n1}$ , ce qui veut dire que les modes de diffusion s'adaptent instantanément à la perturbation due à la radiofréquence : le temps  $T_1^*$  que nous cherchons est beaucoup plus long que n'importe quel temps de diffusion.

#### a) Calcul de $M_U$ et $M_V$

Nous allons calculer  $M_U$  et  $M_V$  au premier ordre en  $\alpha$ , c'est-à-dire au premier ordre en  $\Omega_1 \tau_D$ , en éliminant tous les termes en  $\alpha^2$  et au-delà dans les équations (IV, 31-a) et (IV, 31-b)

$$\begin{cases} 0 = \alpha M_0 \frac{r}{R} \sin\theta \sin\phi \exp\left(-\frac{t}{T_1^*}\right) - \Delta\omega_0 M_V + D \Delta M_U \\ 0 = -\alpha M_0 \frac{r}{R} \sin\theta \cos\phi \exp\left(-\frac{t}{T_1^*}\right) + \Delta\omega_0 M_U + D \Delta M_V \end{cases}$$

Nous savons que les fonctions  $M_z$ ,  $M_U$  et  $M_V$  peuvent se développer sur

la base des  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) Y_1^m$ , où les  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R})$  sont les fonctions de Bessel sphériques stationnaires sur la paroi de la sphère  $r = R$  (Appendice théorique de la référence [23]). Dans un but de simplification, nous avons choisi pour  $\Omega_1(\vec{r})$  une forme particulière qui ne fait intervenir que les  $Y_1^{\pm 1}$ ; il en résulte que dans le calcul au premier ordre de  $M_{u,v}$  seul  $l = 1$  interviendra.

Nous allons calculer, dans le développement de  $M_{u,v}$  le terme en  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) Y_1^{\pm 1}$ , le calcul des autres termes ( $n = 2, \dots$ ) étant identique. Pour cela nous allons projeter nos équations sur  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R})$ , en écrivant  $M_{u,v}$  sous la forme suivante suggérée par la figure 42 :

$$\begin{cases} M_u = B \alpha M_0 j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) \sin\theta \cos(\phi - \frac{\pi}{2} + \gamma) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1^*}\right) \\ M_v = B \alpha M_0 j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) \sin\theta \sin(\phi - \frac{\pi}{2} + \gamma) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1^*}\right) \end{cases}$$

$M_u$  est proportionnel à  $\sin\theta \sin(\phi + \gamma)$ , c'est-à-dire à  $-Y_1^{-1}(\theta, \phi + \gamma) + Y_1^1(\theta, \phi + \gamma)$  et  $M_v$  est proportionnel à  $-\sin\theta \cos(\phi + \gamma)$ , c'est-à-dire à  $-Y_1^{-1}(\theta, \phi + \gamma) - Y_1^1(\theta, \phi + \gamma)$ . Les inconnues sont  $B$ ,  $\gamma$  et  $\tau_1^*$ .

La composante de  $\frac{r}{R}$  sur  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R})$  vaut :

$$\int_0^1 j_1(\beta_1^1 \rho) 4\pi \rho^3 d\rho / \int_0^1 j_1^2(\beta_1^1 \rho) 4\pi \rho^2 d\rho = I_{11} / Q_{11}$$

Maintenant les variables  $r, \theta$  et  $t$  sont éliminées :

$$\begin{cases} 0 = 2\sqrt{\pi} \frac{I_{11}}{Q_{11}} \sin\phi + \Delta\omega_0 B \cos(\phi + \gamma) - \frac{1}{\tau_{11}} B \sin(\phi + \gamma) \\ 0 = -2\sqrt{\pi} \frac{I_{11}}{Q_{11}} \cos\phi + \Delta\omega_0 B \sin(\phi + \gamma) + \frac{1}{\tau_{11}} B \cos(\phi + \gamma) \end{cases}$$

Rappelons que  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)$  est solution de l'équation de diffusion et que  $\Delta j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = (\frac{\beta_1^1}{R})^2 j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)$ . On a donc  $\tau_{11} = \frac{1}{D} (\frac{R}{\beta_1^1})^2$ .

Les deux équations sont compatibles :

$$\begin{cases} 0 = \left[ \frac{I_{11}}{Q_{11}} - \Delta\omega_0 B \sin\gamma - \frac{1}{\tau_{11}} B \cos\gamma \right] \sin\phi + B \left[ \Delta\omega_0 \cos\gamma - \frac{\sin\gamma}{\tau_{11}} \right] \cos\phi \\ 0 = \left[ -\frac{I_{11}}{Q_{11}} + \Delta\omega_0 B \sin\gamma + \frac{1}{\tau_{11}} B \cos\gamma \right] \cos\phi + B \left[ \Delta\omega_0 \cos\gamma - \frac{\sin\gamma}{\tau_{11}} \right] \sin\phi \end{cases}$$

et elles admettent une solution unique :

$$t g \gamma = \Delta \omega_0 \tau_{11} \quad B = \frac{I_{11}}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{\sqrt{1 + \Delta \omega_0^2 \tau_{11}^2}}$$

b) Calcul de  $M_z$

Nous allons cette fois garder les termes en  $\alpha^2$  dans l'équation (IV,31-c) :

$$-\frac{1}{\tau_{1\star}} M_z = B \alpha^2 M_0 \frac{r}{R} j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) \sin^2 \theta [-\cos \phi \cos(\phi + \gamma) - \sin \phi \sin(\phi + \gamma)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{1\star}}\right) + D \Delta M_z$$

Puisqu'il apparait dans cette équation  $\sin^2 \theta$ , le premier terme du développement en  $\alpha^2$  de  $M_0 - M_z$  est proportionnel à  $Y_2^m(\theta, \gamma)$  ; donc nous allons développer  $M_0 - M_z$  suivant les  $j_2(\beta_n^2 \frac{r}{R}) Y_2^m$ . Si nous nous limitons à  $n = 1$  :

$$M_z = M_0 [1 + A \alpha^2 j_2(\beta_1^2 \frac{r}{R}) (3 \cos^2 \theta - 1)] \exp(-\alpha^2 C t) \quad \frac{1}{\tau_{1\star}} = C \alpha^2$$

Le terme  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  est proportionnel à  $Y_2^0(\theta)$ . Ce choix est imposé par le fait que la variable  $\phi$  va disparaître de l'équation (symétrie de révolution). Les inconnues sont A et C.

Projetons le produit  $\frac{r}{R} j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R})$  sur 1 et sur  $j_2(\beta_1^2 \frac{r}{R})$  :

$$\int_0^1 j_1(\beta_1^1 \rho) 4\pi \rho^3 d\rho / \int_0^1 4\pi \rho^2 d\rho = 3 I_{11}$$

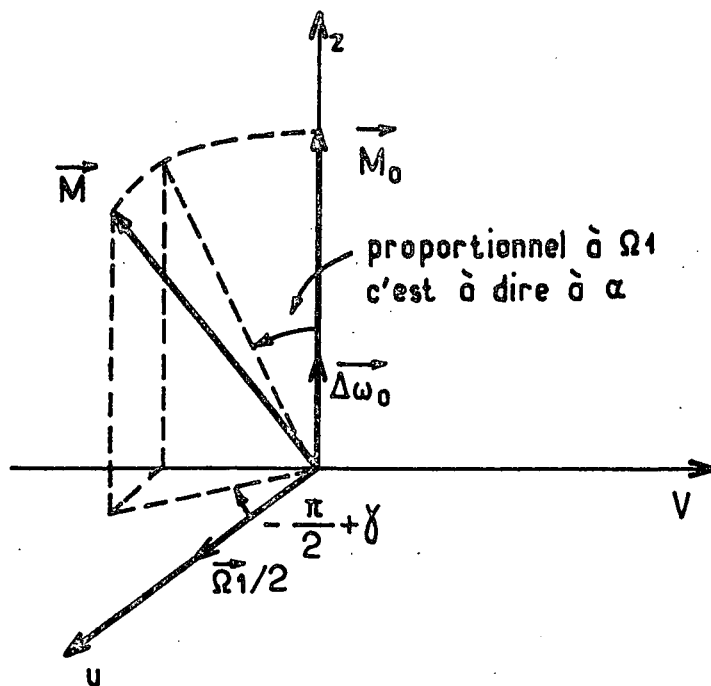
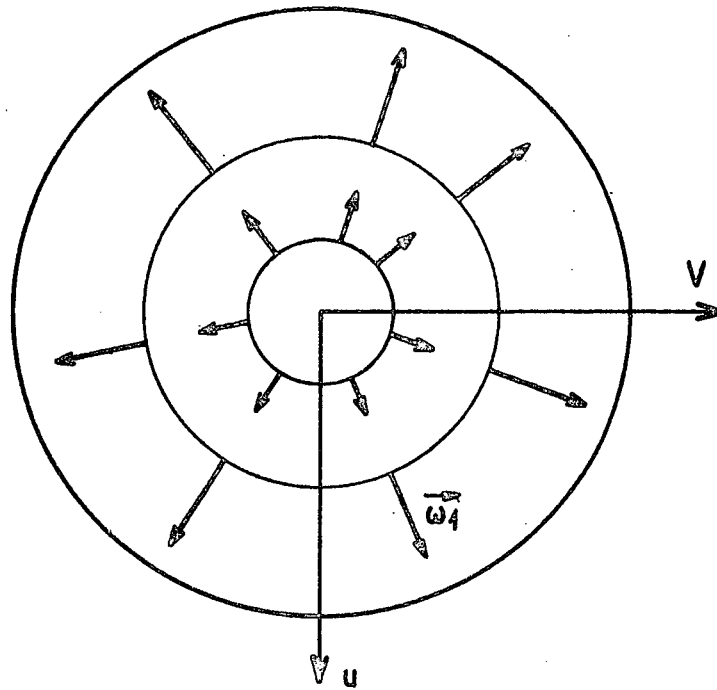
$$\int_0^1 j_1(\beta_1^1 \rho) j_2(\beta_1^2 \rho) 4\pi \rho^3 d\rho / \int_0^1 j_2^2(\beta_1^2 \rho) 4\pi \rho^2 d\rho = H_{12} / Q_{12}$$

avec par définition  $\int_0^1 j_1(\beta_1^1 \rho) j_2(\beta_1^2 \rho) \rho^3 d\rho = H_{12}$

L'équation (IV,31-c) s'écrit :

$$-\frac{1}{\tau_{1\star}} M_z = -B \alpha^2 M_0 \frac{r}{R} j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) \left[ \frac{2}{3} - \frac{1}{3}(3 \cos^2 \theta - 1) \right] \cos \gamma \exp\left(-\frac{t}{\tau_{1\star}}\right) - \frac{1}{\tau_{12}} (M_z - M_0)$$

Fig - 42



Projetons sur une constante, en ne conservant que les termes en  $\alpha^2$  :

$$-\alpha^2 C = -B \alpha^2 \frac{2}{3} \cos \gamma 3I_{11} \quad \text{ou} \quad C = 2 B I_{11} \cos \gamma$$

puis sur  $j_2(\beta_1^2 \frac{r}{R})$

$$0 = B \alpha^2 \frac{1}{3} (3 \cos^2 \theta - 1) \cos \gamma \frac{H_{12}}{Q_{12}} - \frac{A}{\tau_{12}} \alpha^2 (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$A = B \tau_{12} \frac{\cos \gamma}{3} \frac{H_{12}}{Q_{12}}$$

L'expression complète du temps de relaxation est :

$$\frac{1}{T_1^*} = C \alpha^2 = |C_{11}|^2 \frac{R^2}{4} \frac{3}{8\pi} C = |C_{11}|^2 \frac{R^2}{4} \frac{3}{8\pi} \frac{2 I_{11}^2}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{\sqrt{1 + \Delta \omega_0^2 \tau_{11}^2}} \cos \gamma$$

$$\frac{1}{T_1^*} = |C_{11}|^2 R^2 \frac{3}{16\pi} \frac{I_{11}^2}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{1 + \Delta \omega_0^2 \tau_{11}^2}$$

On retrouve la formule (B-34) de la référence [23] .

L'expression complète de A est :

$$A = \frac{1}{3} \frac{H_{12}}{Q_{12}} \frac{I_{11}}{Q_{11}} \frac{\tau_{11} \tau_{12}}{1 + \Delta \omega_0^2 \tau_{11}^2}$$

Le calcul des termes en  $j_1(\beta_n^1 \frac{r}{R}) [Y_1^+ \pm Y_1^-]$  pour  $n > 1$  dans  $M_{u,v}$  et en  $j_2(\beta_n^2 \frac{r}{R}) Y_2^0$  pour  $n > 1$  dans  $M_z$  (toujours au premier et au second ordre en  $\alpha$  respectivement) est identique au précédent. Pour  $M_{u,v}$  on trouverait un coefficient  $B_n$  et un angle  $\gamma_n$  dépendant de  $\tau_{n1}$ . Pour  $M_z$ , on calculerait  $A_n$  en fonction de  $B_n$  et de  $\tau_{n2}$ , et le temps de relaxation  $T_1^*$  apparaîtrait sous la forme suivante, où  $C_n$  s'exprime à l'aide de  $B_n$  et  $\gamma_n$  :

$$\frac{1}{T_1^*} = \alpha^2 (C_1 + \dots + C_n + \dots)$$

L'importance numérique de ces termes décroît avec  $n$ , en même temps que se multiplient les oscillations des fonctions  $j_1(\beta_n^1 \frac{r}{R})$  et  $j_2(\beta_n^2 \frac{r}{R})$  entre 0 et R.

### c) Termes d'ordre supérieur du calcul de perturbations

Il serait intéressant de calculer les termes à tous les ordres en  $\alpha$ . On pourrait ultérieurement espérer obtenir un résultat valable pour  $\Omega_1 \tau_{11} \gg 1$ , au cours d'un calcul qui convergerait pour les très faibles valeurs des  $\tau_{n1}$  de 1 grand. Mais nous allons voir que les difficultés sont considérables.

Un premier type de correction apparaît aux étapes suivantes du calcul de perturbations. La valeur de  $M_z$  détermine les corrections sur  $M_{u,v}$  et les valeurs



de  $M_{u,v}$  déterminent les corrections sur  $M_z$ , en supposant toujours une évolution en  $\exp - C \alpha^2 t$  avec la valeur de  $C$  déjà calculée qui correspond à la forme choisie pour  $\Omega_1$ . D'une manière générale, l'utilisation dans les équations (IV, 31-a) et (IV, 31-b) (donnant  $\partial M_u / \partial t$  et  $\partial M_v / \partial t$ ) d'une composante de  $M_z$  proportionnelle à  $\alpha^{2l} Y_{2l}^0$  conduit à un terme source en  $\alpha^{2l+1} Y_{2l+1}$  et  $\alpha^{2l+1} Y_{2l-1}$ . En effet, le champ  $\Omega_{1+}$  est en  $\alpha \sin \theta e^{i\phi}$  (c'est-à-dire en  $\alpha Y_1^1$ ) et l'on peut démontrer, à partir des propriétés classiques des harmoniques sphériques, la relation suivante :

$$\sin \theta e^{i\phi} Y_{2l}^0 = \sqrt{\frac{2l(2l-1)}{(4l+1)(4l-1)}} Y_{2l-1}^1 - \sqrt{\frac{2(l+1)(2l+1)}{(4l+1)(4l+3)}} Y_{2l+1}^1$$

On voit que cette étape du calcul fait apparaître :

- Un nouveau terme dans le développement de  $M_u$  et  $M_v$ , qui est un terme en  $\alpha^{2l+1} Y_{2l+1}^1$
- Une correction en  $\alpha^2$  au terme précédent (terme en  $\alpha^{2l-1} Y_{2l-1}^1$ ) qui va se répercuter sur toutes les valeurs de  $l$ .

De même l'introduction dans l'équation (IV, 31-c) donnant  $M_z$  d'une composante de  $M_u$  et  $M_v$  proportionnelle à  $\alpha^{2l+1} Y_{2l+1}^1$  conduit à un terme source en  $\alpha^{2l+2} Y_{2l+2}^0$  et  $\alpha^{2l+2} Y_{2l}^0$ . En effet ce terme source est de la forme  $\Omega_{1-} M_{\pm}$  (ou  $\Omega_{1+} M_{\pm}$ ), avec  $M_{\pm} = M_u \pm i M_v$ , et on peut encore utiliser une relation analogue à la précédente :

$$\sin \theta e^{\pm i\phi} Y_{2l+1}^{\pm 1} = \sqrt{\frac{2(l+1)(2l+1)}{4l+3}} \left[ \frac{Y_{2l+2}^0}{\sqrt{4l+5}} - \frac{Y_{2l}^0}{\sqrt{4l+1}} \right]$$

Comme précédemment, on trouve :

- Un nouveau terme dans le développement de  $M_z$ , en  $\alpha^{2l+2} Y_{2l+2}^0$ .
- Un terme en  $\alpha^{2l+2} Y_{2l}^0$  qui est une correction en  $\alpha^2$  au dernier terme calculé  $\alpha^{2l} Y_{2l}^0$ .

#### d) Relaxation non-exponentielle

D'autres corrections apparaissent, qui sont dues au fait qu'il n'est plus possible de supposer instantanée l'évolution des modes de diffusion (par rapport à  $T_1^*$ ) : en même temps que la structure des équations change, il apparaît une relaxation non-exponentielle.

Supposons pour simplifier  $\Delta \omega_0 = 0$ . Les équations IV, 31a et b peuvent se condenser en une seule ( $\Omega_{1+}/2$  est le champ tournant) :

$$\frac{\partial M_+}{\partial t} = -i \frac{\Omega_1}{2} M_z + D \Delta M_+ \quad \text{ou} \quad \frac{\partial M_+}{\partial t} - D \Delta M_+ = -i \frac{\Omega_1}{2} M_z$$

Cherchons la réponse du système à  $M_z = M_0 \exp -t/T_1^*$ , en nous limitant au mode le plus lent caractérisé par  $\tau_{11}$ . La solution générale de l'équation s'obtient en posant  $M_+ = B'(t) j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R}) Y_1^1 \exp(-\frac{t}{\tau_{11}})$ , et on trouve après un calcul élémentaire :

$$\begin{aligned} M_+(t) &= -i \alpha \frac{I_{11}}{Q_{11}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau_{11}}\right) M_0 \exp\left(-\frac{t'}{T_1^*}\right) dt' \\ &= -i \alpha \frac{I_{11}}{Q_{11}} M_0 \left(\frac{1}{\tau_{11}} - \frac{1}{T_1^*}\right)^{-1} \left[ \exp\left(-\frac{t}{T_1^*}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}}\right) \right] \end{aligned}$$

Par rapport au premier calcul, il apparaît le régime transitoire que nous avons négligé et une correction à la valeur du coefficient B qui est  $(1 - \frac{\tau_{11}}{T_1^*})^{-1} \approx 1 + \tau_{11}/T_1^* \approx 1 + \Omega_1^2 \tau_d^2$ . Cette correction sur  $M_{u,v}$  vient s'ajouter à la correction apportée par la deuxième étape du calcul des perturbations évoquée au paragraphe précédent.

Lorsque le produit  $\Omega_1 \tau_{11}$  devient de l'ordre de 1, les fonctions  $M_z(t)$  et  $M_+(t)$  sont a priori quelconques. La composante de  $M_+$  sur  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R})$  (dans le cas  $\Delta\omega_0 = 0$ ) est toujours égale à :

$$M_+(t) = -i \alpha \frac{I_{11}}{Q_{11}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau_{11}}\right) M_z(t') dt'$$

et  $M_z(t)$  obéit à l'équation :

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} - D \Delta M_z = -\frac{i\Omega_1}{2} M_+ = -\alpha \frac{\Omega_1}{2} \frac{I_{11}}{Q_{11}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{11}}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{\tau_{11}}\right) M_z(t') dt'$$

Les équations du système sont devenues des équations intégral-différentielles. On peut trouver une solution approchée aux temps  $t \gg \tau_{11}$  (Ce sont les temps  $t' \approx t$  qui apportent alors la plus grande contribution à l'intégrale, qui est alors de l'ordre de  $\tau_{11} M_z(t) \exp t/\tau_{11}$ ) mais toute l'évolution de l'aimantation se produit en un temps de l'ordre de  $\tau_{11}$ , pour lequel il n'existe aucune approximation.

Pour terminer signalons que dans l'Appendice III nous avons traité le cas où l'aimantation initiale est toujours homogène, mais transversale. Le calcul, identique à celui du §B-b, aboutit à une constante de temps qui est complexe. La partie réelle est le temps de relaxation transversal  $T_2^*$ , qui est égal à  $2T_1^*$  [23]. La partie imaginaire changée de signe représente le déplacement de fréquence de la résonance associé à la relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence.

### C) DISCUSSION DES RESULTATS

#### a) Origine physique de la relaxation dans le point de vue macroscopique

L'effet d'une radiofréquence complètement inhomogène est de créer, au premier ordre en  $\Omega_1$ , une aimantation transversale de valeur moyenne nulle. A cet effet s'ajoute, hors de la résonance, celui d'un champ magnétique  $-\Delta\omega_0/\gamma$  dans le référentiel tournant, dirigé suivant Oz.

Bien qu'en chaque point  $\vec{r}$  de la cellule une partie de l'aimantation soit transformée en aimantation transversale,  $M_z$  reste uniforme au second ordre près en  $\Omega_1$ . C'est la diffusion des composantes  $M_u$  et  $M_v$  qui est responsable de la "perte" d'aimantation, donc de la relaxation de  $M_z$ . Ce point de vue est confirmé par un calcul très simple : à chaque intervalle de temps  $\tau_d$  est associée la rotation de l'aimantation d'un angle  $\Omega_1\tau_d$ , donc une diminution de  $M_z$  de l'ordre de  $M_z \Omega_1^2 \tau_d^2$ , puis la destruction de l'aimantation transversale ainsi créée par suite du phénomène de diffusion. La vitesse de relaxation de  $M_z$  à la résonance est donc :

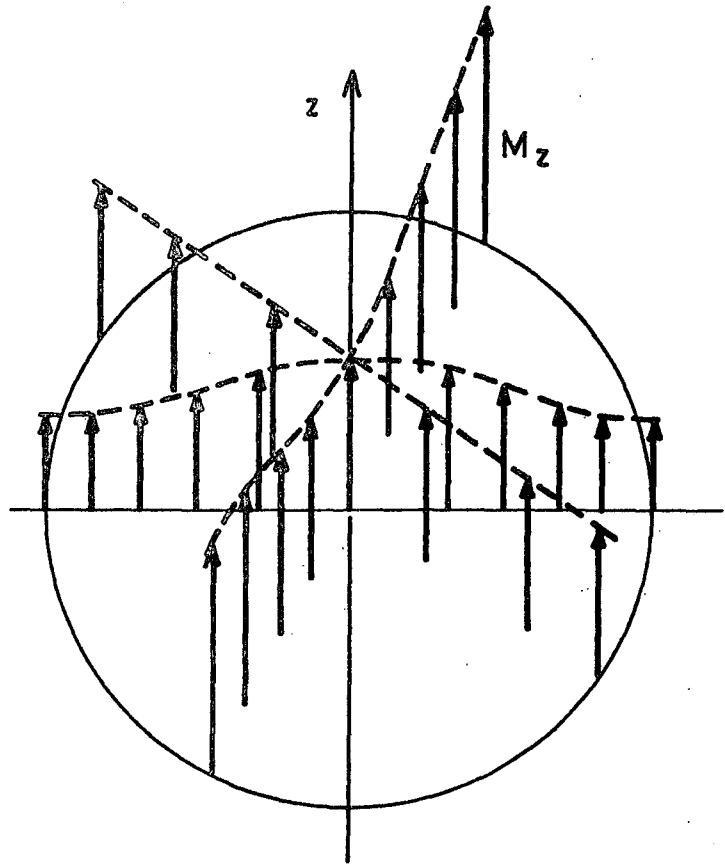
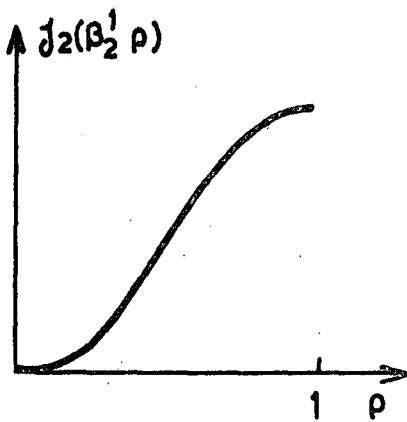
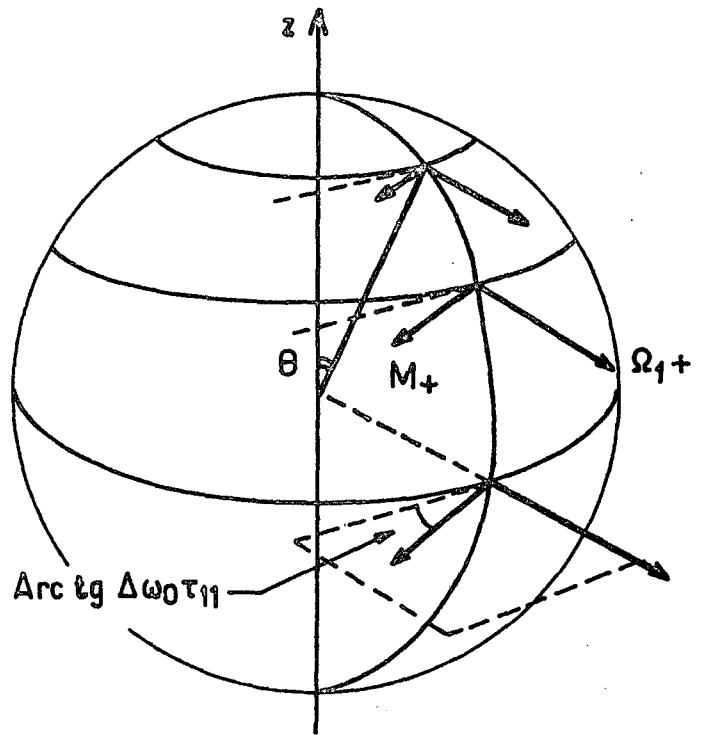
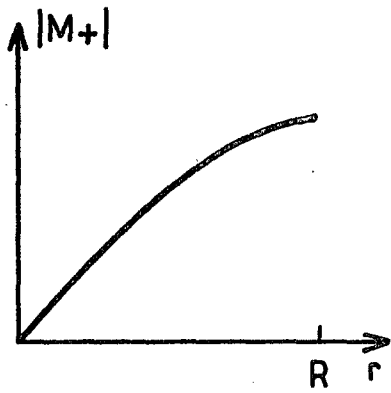
$$\frac{1}{\tau_1^*} \approx \frac{1}{\tau_d} \frac{\Delta M_z}{M_z} \approx \Omega_1^2 \tau_d$$

Nous sommes donc en présence d'un exemple de diffusion de la "direction d'aimantation", que l'on peut distinguer de la diffusion de "l'intensité de l'aimantation". Cette distinction n'est bien entendu possible que tant que l'angle  $\Omega_1\tau_d$  est faible.

#### b) Répartition spatiale de l'aimantation

La distribution angulaire de  $M_+ = M_u + iM_v$  est en  $Y_1^1$  au premier ordre en  $\Omega_1$ . Elle est identique à celle choisie pour  $\Omega_{1+}(\vec{r})$ , déphasée de  $-\pi/2 + \text{Arctg } \Delta\omega_0\tau_{11}$ . La distribution radiale est proportionnelle à  $j_1(\beta_1^1 \frac{r}{R})$  c'est-à-dire à  $\frac{\sin\beta_1^1 \rho}{(\beta_1^1 \rho)^2} - \frac{\cos\beta_1^1 \rho}{\beta_1^1 \rho}$  avec  $\rho = \frac{r}{R}$  et  $\beta_1^1 = 2,082$ .

A l'ordre zéro en  $\Omega_1$ ,  $M_z$  est isotrope et indépendant de  $r$ . Au second ordre en  $\Omega_1$ , sa distribution angulaire est en  $Y_2^0$ , c'est-à-dire en  $(3 \cos^2\theta - 1)$  et sa distribution radiale en  $j_2(\beta_2^1 \frac{r}{R})$ , c'est-à-dire en  $(\frac{3}{(\beta_2^1 \rho)^3} - \frac{1}{\beta_2^1 \rho}) \sin\beta_2^1 \rho - \frac{3}{(\beta_2^1 \rho)^2} \cos\beta_2^1 \rho$  avec  $\beta_2^1 = 3,342$ . Il existe deux cônes de part et d'autre de l'équateur sur lesquels  $M_z$  ne dépend plus de  $r$  ; ce sont les cônes définis par  $\cos^2\theta = 1/3$  ( $\theta \approx 55^\circ$  et  $\theta \approx 125^\circ$ ). Entre ces deux cônes  $M_z$  décroît quand  $r$  augmente, à l'extérieur au contraire  $M_z$  est croissant avec  $r$ .



Distribution spatiale de l'aimantation

Fig. 43

La distribution radiale de  $M_z$  s'interprète facilement. Avec notre choix de  $\Omega_{1+}(\vec{r})$  proportionnel à  $\sin\theta$ , c'est l'équateur qui est la zone de forte relaxation. L'aimantation  $M_z$  est maximum aux pôles et elle diminue quand on se rapproche de l'origine (bien que  $\Omega_{1+}$  reste nul le long de Oz) à cause de la diffusion à partir du plan équatorial. Dans ce plan  $M_z$  continue à diminuer quand on s'éloigne, à cause de l'augmentation du champ de radiofréquence inhomogène.

Les caractéristiques essentielles de  $M_+$  et de  $M_z$  sont résumées sur la figure 43.

### III) Vérification expérimentale

Les prévisions théoriques de la référence [23] ont été vérifiées expérimentalement de manière détaillée, et les résultats ont été présentés dans la deuxième partie de cet article. Le cas particulier de  $^3\text{He}$  à 300 K a été choisi pour des raisons de simple commodité et ne restreint en rien la généralité des phénomènes présentés. Seuls les calculs relatifs au temps de relaxation transversal  $T_2^*$  n'ont pu être vérifiés directement. En effet, dans le cas de  $^3\text{He}$ , et en présence de la décharge, on a  $T_2 \ll T_1$  ( $T_2$  est compris entre 0,1s et 1s à 300 K, alors que  $T_1$  est de l'ordre de  $10^2$ s), et l'on ne peut mesurer que les valeurs de  $T_2^*$  très courtes, ce qui rend les expériences délicates. Par contre la relation  $T_2^* = 2T_1^*$  a été confirmée indirectement au cours de la mesure du déplacement de fréquence de la résonance.

Les paragraphes qui suivent sont extraits de la deuxième partie de la référence [23]. Nous nous sommes limités à la description des expériences qui permettent de bien maîtriser la méthode de mesure des coefficients <sup>de diffusion</sup> par relaxation en champ de radiofréquence inhomogène.

#### A) PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

##### a) Dispositif expérimental

Les cellules de résonance sont sphériques, généralement de rayon  $R \approx 3\text{cm}$ , et renferment une vapeur dont la pression  $p$  est comprise entre 0,1 et 5 torr. Dans ces conditions, le libre parcours moyen  $\bar{\lambda}$  des atomes dans le gaz est faible ( $\bar{\lambda} \lesssim 3\text{mm}$ ), toujours bien inférieur aux dimensions des cellules : le mouvement des atomes  $^3\text{He}$  est régi par un processus de diffusion. A partir des valeurs des coefficients de diffusion de l'hélium données par d'autres auteurs [102] [103], on peut évaluer l'ordre de grandeur des temps caractérisant les modes

de diffusion les plus lents pour les atomes <sup>de</sup> $^3\text{He}$  dans une expérience à température ordinaire ; on trouve :

$$2 \cdot 10^{-4} < \tau_D < 8 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad (\text{IV},32)$$

Comparons  $\tau_D$  aux temps de relaxation longitudinale  $T_1^0$  et transversale  $T_2^0$  de l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$ . On sait qu'à température ordinaire, dans une expérience de pompage optique de  $^3\text{He}$ , les temps  $T_1^0$  sont très longs (couramment plusieurs dizaines de secondes), très supérieurs aux temps  $T_2^0$  (qui sont déterminés par l'échange de métastabilité dans la décharge [4][53][55]) :

$$0,1 < T_2^0 < 10 \text{ s} \quad (\text{IV},33)$$

On voit donc, en comparant IV.32 et IV.33, que la condition

$$\tau_D \ll T_2^0$$

est toujours satisfaite dans nos expériences (c'est l'inégalité (IV,13) du § 1)B, qui assure que la courbe liée à la partie inhomogène est beaucoup plus large que celle de la résonance habituelle).

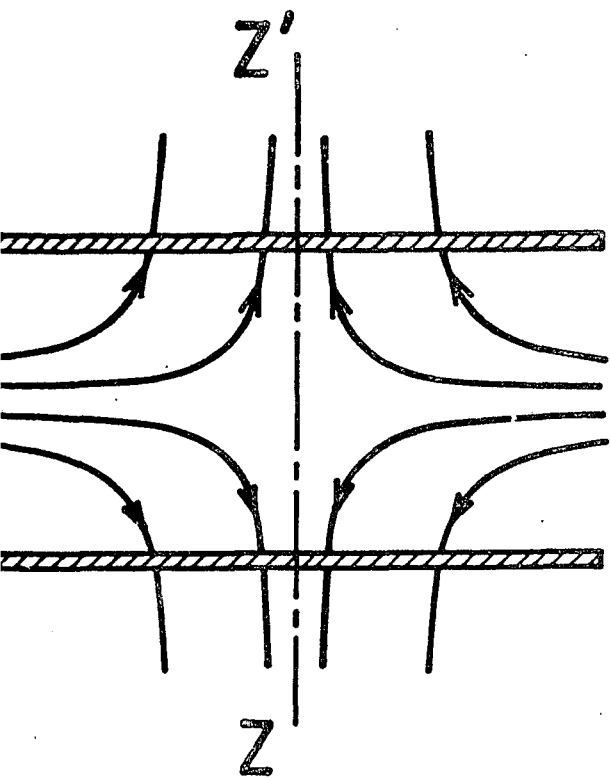
Pour obtenir les champs statique et de radiofréquence inhomogènes nous avons utilisé différents dispositifs expérimentaux que nous décrirons au fur et à mesure, selon les effets à mettre en évidence. Le plus souvent, nous avons créé les gradients de champ à l'aide de paires de bobines en position de Helmholtz connectées en opposition (bobines dites en "Holtzhelm" [53]). Les lignes de champ magnétique ont, dans ce cas, l'allure représentée sur la figure 44-a : on voit que cette configuration de champ est impaire (chaque composante du vecteur axial  $\vec{B}$  est changée en son opposée dans une opération de symétrie par rapport à l'origine). Il nous est également arrivé d'utiliser des configurations de champ paires, comme c'est le cas avec une bobine unique de faible diamètre centrée sur la cellule (voir figure 44-b). Enfin, nous nous sommes parfois servi d'un montage composé de deux fils parallèles parcourus par des courants alternatifs de même intensité et en phase : cette configuration, qui est impaire (voir figure 44-c), présente l'intérêt de fournir un champ magnétique situé dans un plan (il n'a pas de composante parallèle à la direction des fils).

Pour le champ statique  $B_0$ , nous avons couramment adopté la valeur :  $B_0 \approx 10$  Gauss ; compte tenu du rapport gyromagnétique nucléaire de  $^3\text{He}$  :

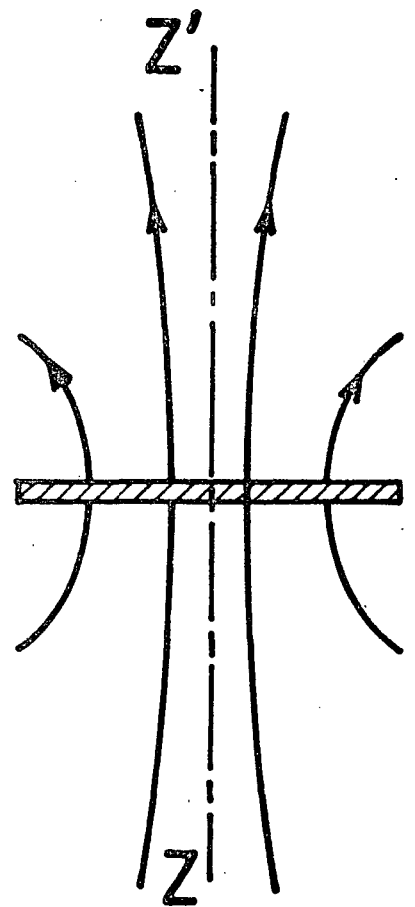
$$\gamma = 3,24 \text{ KHz / Gauss}$$

Ceci correspond à une fréquence de résonance :  $\omega/2\pi \approx 32$  KHz et, en utilisant IV.32, on voit que :

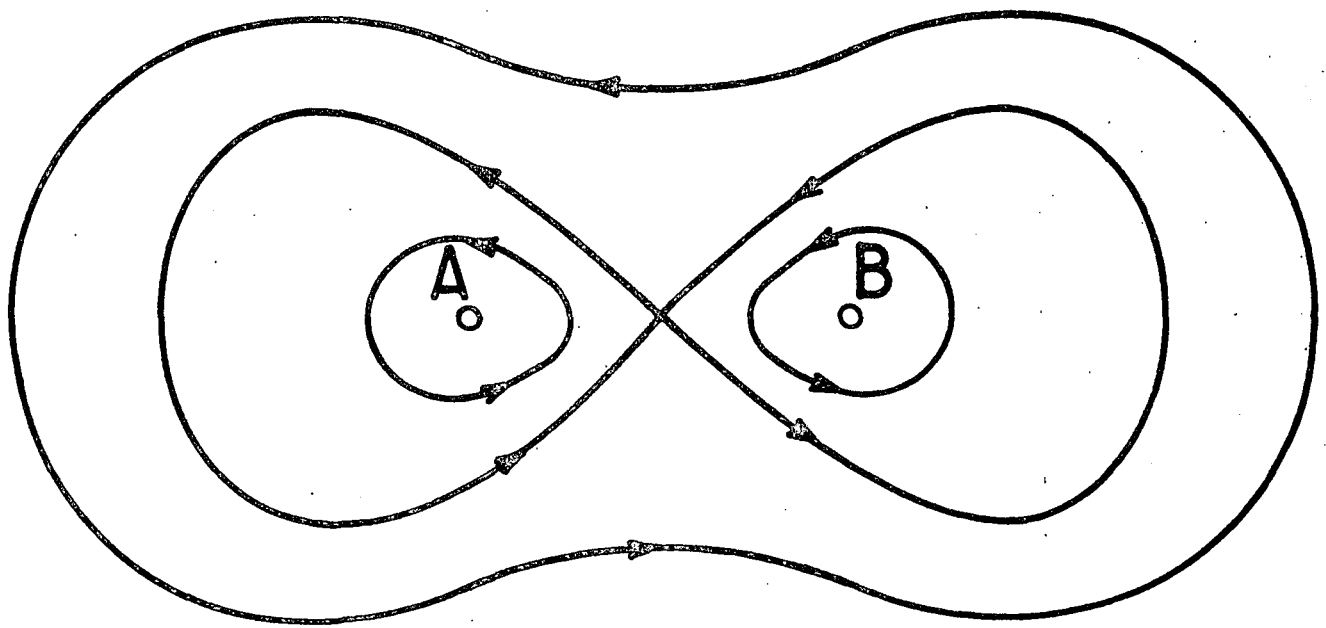
Fig. 44



- a -



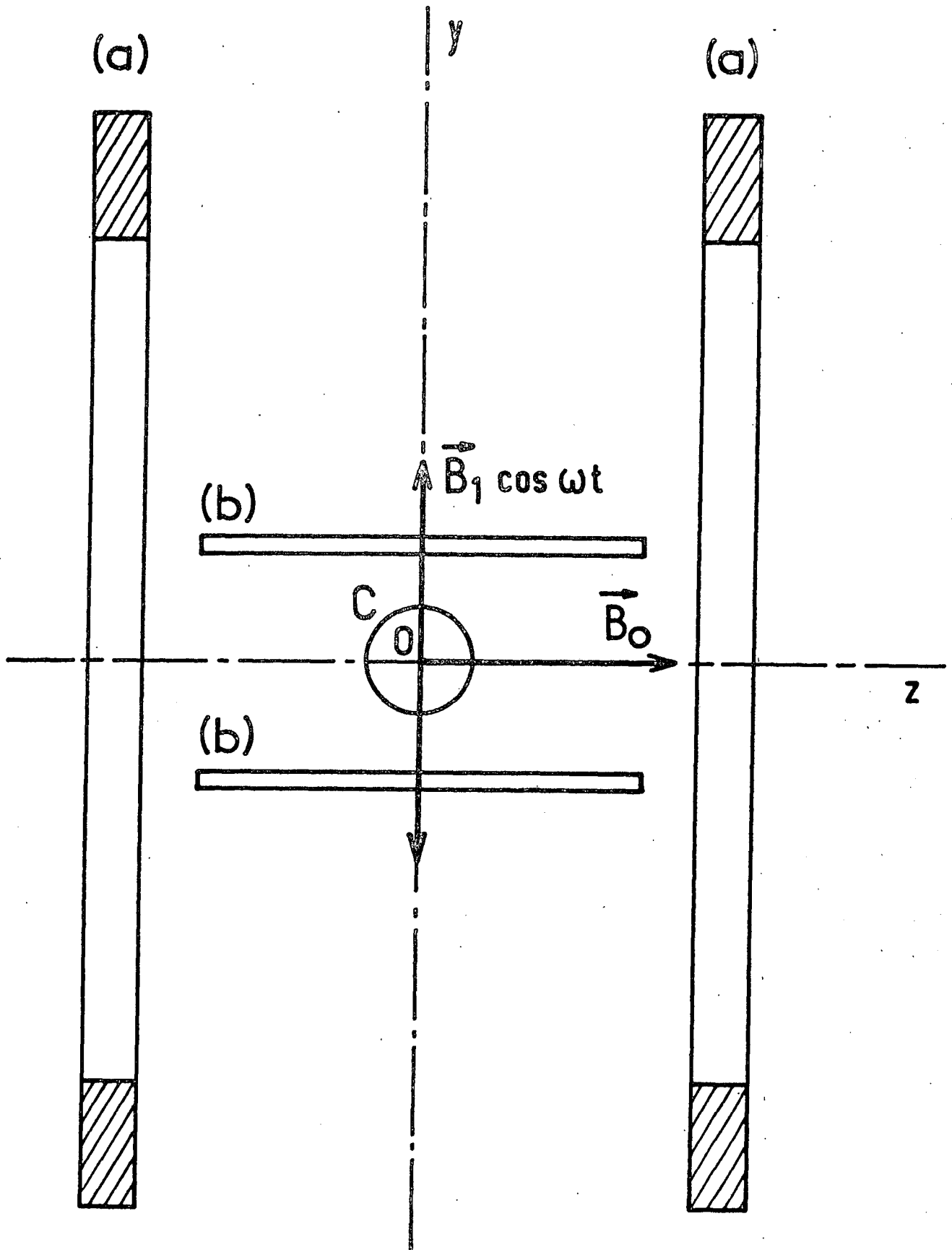
- b -



- c -

Configurations de champs de radiofréquence inhomogènes

Fig - 45



Dispositif de bobines créant un champ statique  $\vec{B}_0$  homogène et un champ de radiofréquence  $\vec{B}_1$  très inhomogène



$$\omega \tau_D > 40 \gg 1$$

(condition (IV,15-a)).

Nous avons mené les expériences de deux façons différentes : d'une part, nous avons enregistré des courbes de résonance magnétique en balayant la valeur du champ statique d'une petite quantité autour de la résonance ; d'autre part, nous avons utilisé une technique de transitoires pour mesurer directement les constantes de temps de la relaxation nucléaire.

#### b) Mise en évidence de la forme anormale des courbes de résonance

Le champ statique homogène  $\vec{B}_0$  étant produit dans la direction Oz, nous avons appliqué à la cellule de  $^3\text{He}$  un champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  très inhomogène à l'aide de bobines en "Holtzhelm" d'axe Ox perpendiculaire à Oz (voir figure 45). Nous avons ainsi enregistré des courbes analogues à celle de la figure 46. Celle-ci apparaît bien comme une superposition de deux courbes de largeurs très différentes, centrées à la même valeur du champ magnétique statique, comme prévu par le modèle simple développé au § A de [23].

La courbe large présente une forme très sensiblement lorentzienne. Elle apparaît comme non totalement saturée. Sa largeur  $\Delta B$  mesurée ( $\Delta B \approx 50$  mG) est bien, en unités de pulsation ( $L = -\frac{\Delta B}{\gamma}$ ), du même ordre de grandeur que les valeurs de  $1/\tau_D$  données par (IV,32) (cf. formule IV,12).

La courbe étroite est également une courbe d'absorption. Nous attribuons son existence au fait que le champ de radiofréquence n'est pas parfaitement inhomogène (il possède, en moyenne sur le volume de la cellule, une certaine partie homogène  $\vec{\omega}_1$  non nulle). L'observation de la courbe étroite d'absorption positive est conforme aux prévisions du § (A,2) de [23]. En particulier, sa largeur  $\ell$  ( $\ell$  mesuré  $\approx 0,5$  mG) est bien du même ordre de grandeur que  $1/T_2^0$  dont les valeurs sont données par (IV,33) ; (cf. formule IV,21).

De façon à confirmer cette interprétation, nous avons cherché à annuler exactement la partie homogène  $\vec{\omega}_1$  du champ de radiofréquence sur le volume de la cellule. Pour cela, nous avons alimenté séparément chacune des deux bobines (b) de la figure 45 ; en jouant simultanément sur l'amplitude et la phase des deux tensions alternatives appliquées à ces bobines, nous avons annulé  $\vec{\omega}_1$ . Dans ces conditions, on parvient à faire disparaître complètement la courbe étroite : la courbe large apparaît alors seule, comme le montre la courbe (B) de la figure 47, qui est à peu près à mi-saturation.

Dans une seconde étape, nous avons changé de  $\pi$  la phase relative des deux tensions appliquées aux bobines (b) : celles-ci deviennent ainsi des bobines de Helmholtz produisant un champ de radiofréquence homogène  $\vec{\omega}_1$  intense. On enre-

gistre alors la courbe (A) de la figure 47, qui est simplement une courbe de résonance lorentzienne du type habituel, mais ici très fortement saturée.

Ces deux expériences confirment donc le fait que l'existence de la courbe large de la figure 46 est bien liée à la présence d'une composante inhomogène du champ de radiofréquence.

## B) COMPORTEMENT RESONNANT DE L'AIMANTATION LONGITUDINALE

### a) Influence de l'intensité du champ de radiofréquence

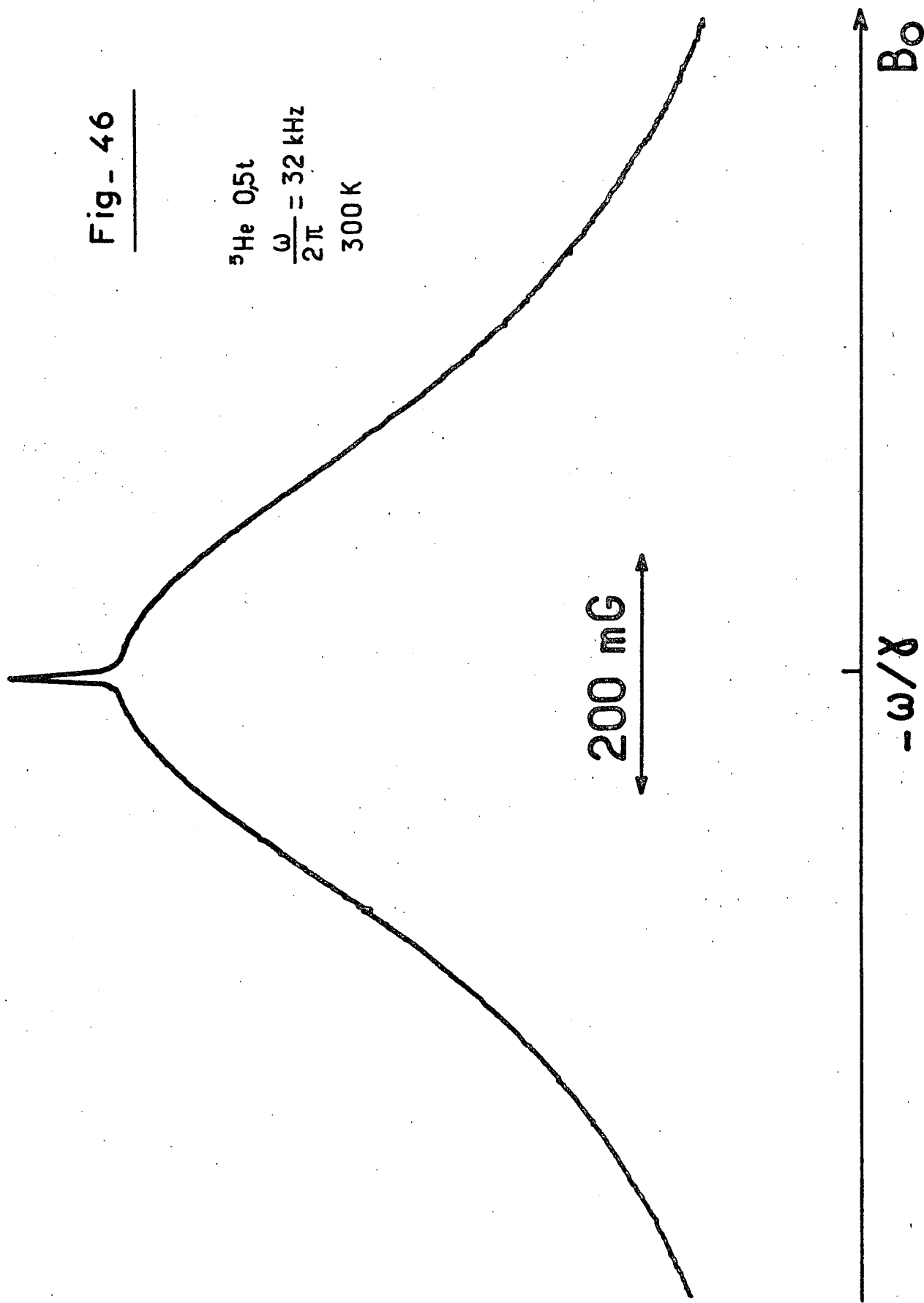
Nous avons repris l'expérience précédente (montage de la figure 45) avec les bobines (b) de radiofréquence en Holtzheim (le champ RF très fortement inhomogène présentant une petite partie homogène à la même fréquence). Nous avons fait varier son intensité : le réseau de courbes de résonance correspondant est montré sur la figure 48. Pour l'interpréter, on doit se reporter simultanément aux formules (IV,11) et (IV,20) relatives au modèle simple. A cause de l'inégalité  $\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{\tau_D}$ , il est clair que la courbe étroite est généralement beaucoup plus facile à saturer que la courbe large (à moins que la partie homogène du champ oscillant n'ait été soigneusement annulée) : aux faibles intensités du champ RF, la courbe étroite apparaît donc la première. Puis, lorsque ce champ augmente, la courbe large se manifeste à son tour ; elle croît, tout en s'élargissant, conformément aux prévisions de [23]. Finalement, aux fortes intensités de radiofréquence, la courbe étroite est pratiquement "mangée" par la courbe large.

On constate que les courbes larges enregistrées sont sensiblement lorentziennes : ceci signifie qu'avec la configuration de champ RF utilisée, l'un des modes de diffusion est beaucoup plus favorisé que les autres et apparaît seul en pratique. En fait, il est clair qu'étant donnée la symétrie impaire du champ RF créé (voir figure 44-a), seuls des modes de diffusion correspondant à des valeurs de l impaires sont susceptibles d'apparaître (voir par exemple la formule (B-31) du modèle complet de [23]). De plus, si la taille de la cellule est petite devant celle des bobines, les variations du champ peuvent, en première approximation, être considérées comme linéaires ; dans ces conditions, dans la décomposition (B-31) de [23] seuls subsistent les termes correspondant au mode 3 fois dégénéré  $l = n = 1$  ; par suite le temps de diffusion qui intervient principalement dans le problème est  $\tau_{11}$ , donné par :

$$\frac{1}{\tau_{11}} = \frac{4,34 D}{p R^2} \quad (\text{IV,34})$$

Fig- 46

$^3\text{He}$  0,5t  
 $\frac{\omega}{2\pi} = 32 \text{ kHz}$   
300 K



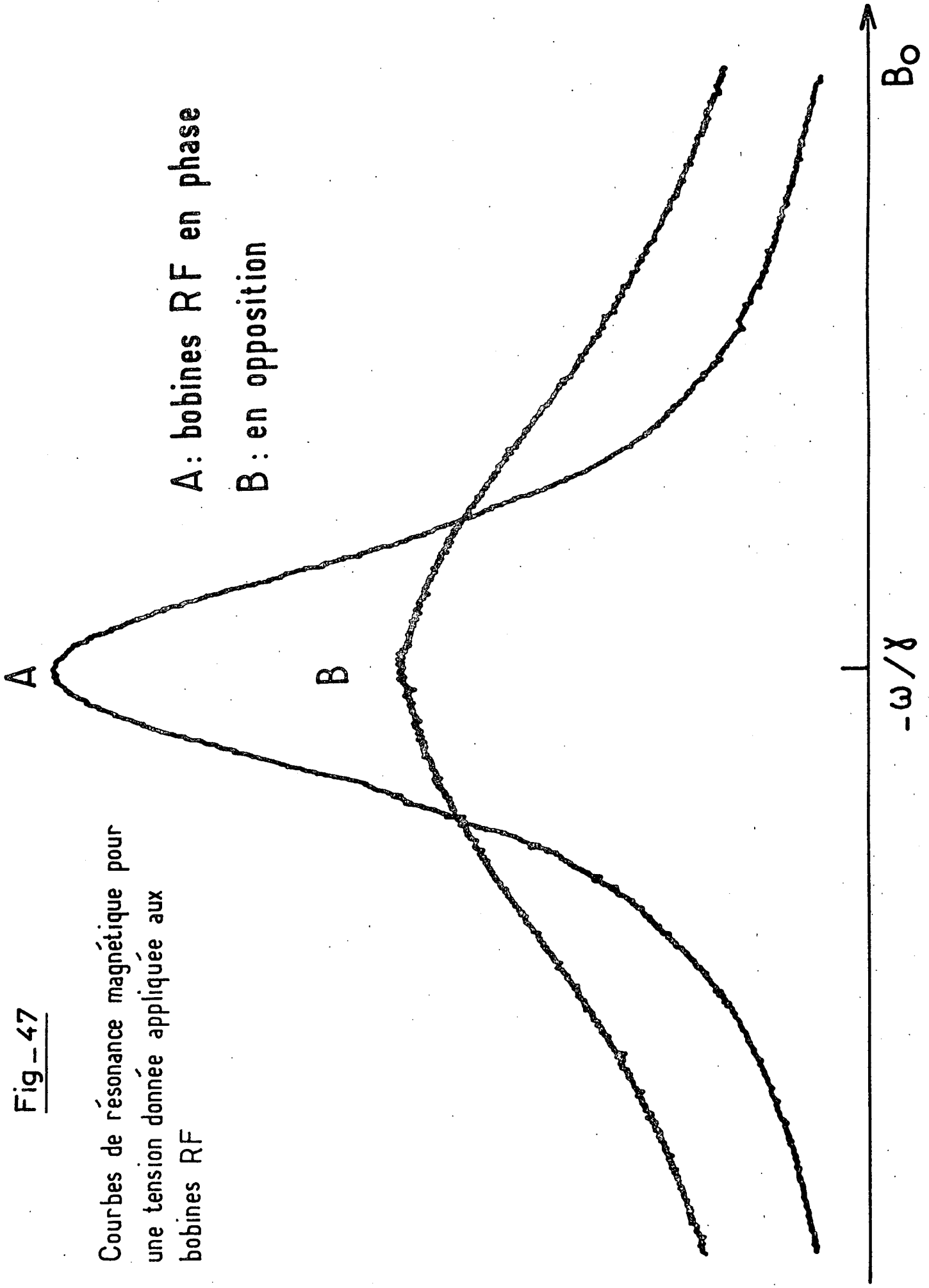
Courbe de résonance magnétique en champ de radiofréquence très inhomogène

Fig - 47

Courbes de résonance magnétique pour  
une tension donnée appliquée aux  
bobines RF

A: bobines RF en phase

B: en opposition



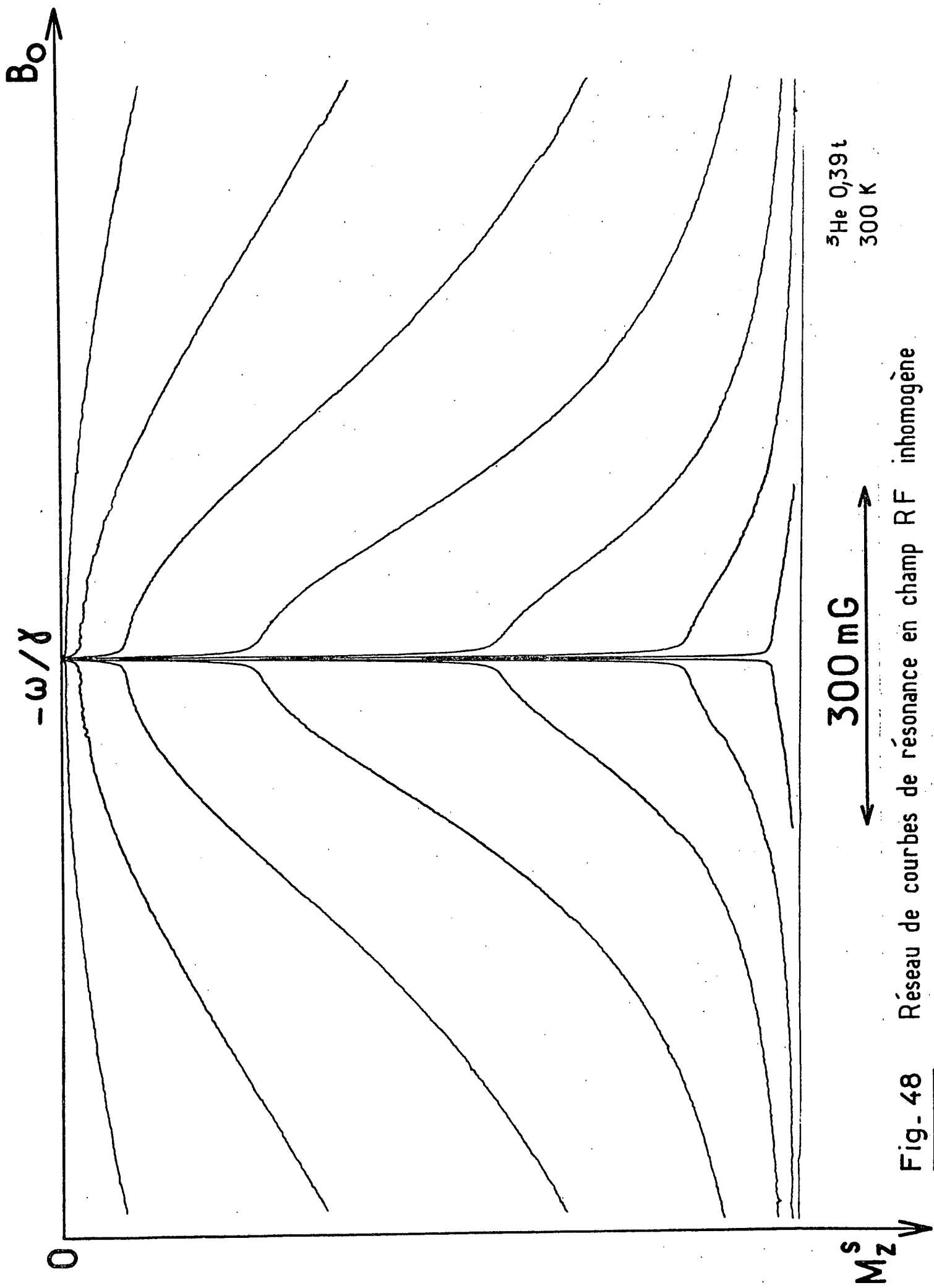
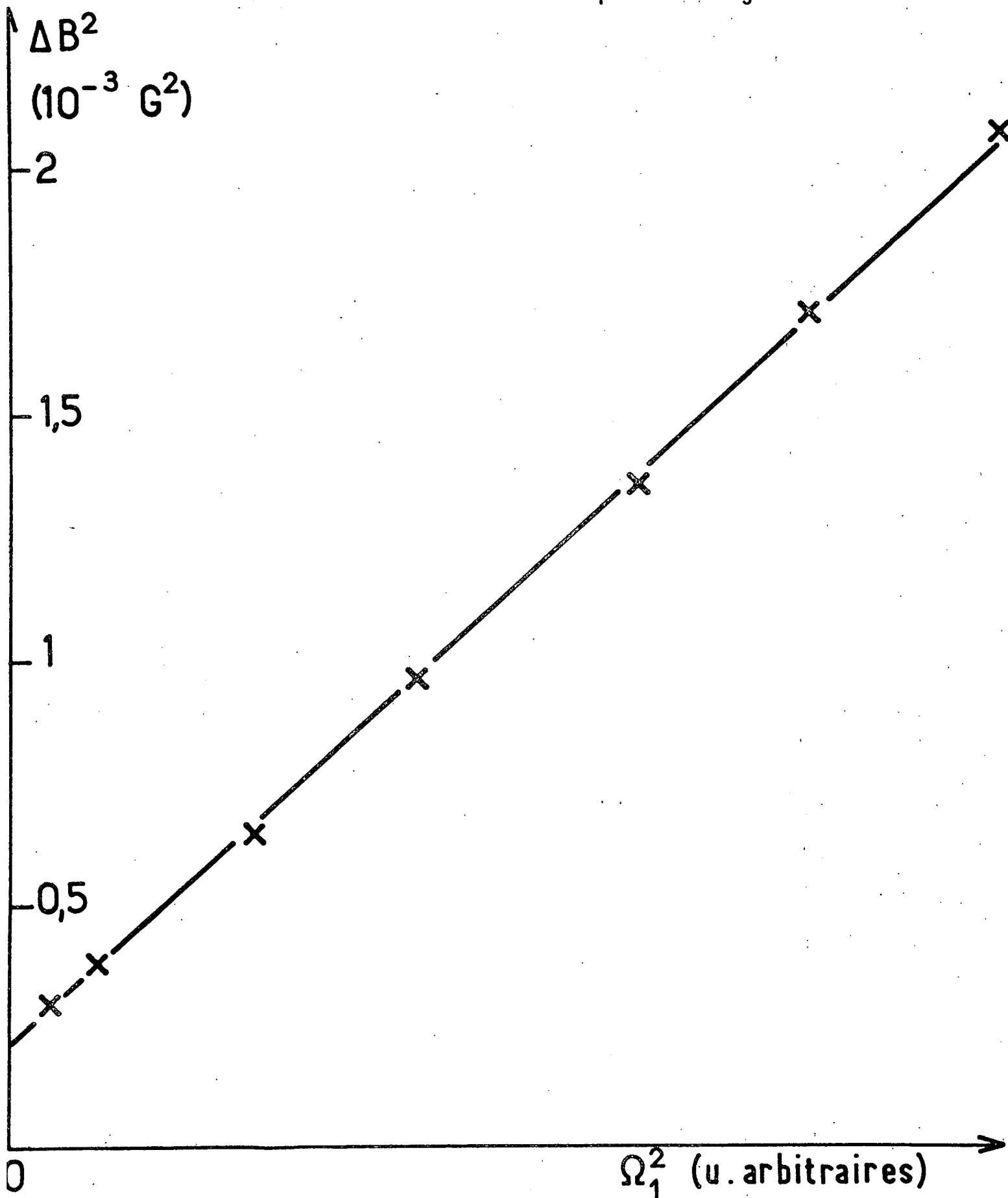


Fig- 48 Réseau de courbes de résonance en champ RF inhomogène

Fig. 49

Carré des largeurs des courbes "larges" de la fig. 48  
en fonction du carré du champ R.F. inhomogène



où  $R$  est le rayon de la cellule sphérique,  $p$  la pression du gaz et  $D$  le coefficient de la diffusion à la pression unité.

Nous avons porté sur la figure 49 le carré de la largeur  $\Delta B$  de la courbe large de la figure 48, en fonction du carré de l'intensité du champ de radiofréquence. On trouve bien une variation linéaire, conformément à la relation (IV,12). La largeur  $\Delta B^0$ , obtenue après extrapolation à intensité nulle du champ de radiofréquence, fournit une mesure du temps de diffusion  $\tau_{11}$  des atomes de  $^3\text{He}$  dans la cellule. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le Chapitre V.

#### b) Influence de la pression et de la taille de la cellule

Nous avons fait varier la pression  $p$  du gaz entre 0,1 et 5 torr, et avons utilisé des cellules sphériques de trois tailles différentes. Dans chaque cas, nous avons déterminé la largeur  $\Delta B^0$  de la courbe large extrapolée à intensité de radiofréquence nulle. Sur la figure 50, nous avons porté en ordonnées le temps de diffusion  $\tau_{11}$  déduit des mesures de  $\Delta B^0$ , en fonction de  $p$ . Ces résultats sont à comparer à la formule (IV,34). On constate que, pour chaque valeur du rayon  $R$ ,  $\tau_{11}$  est bien proportionnel à  $p$ . On voit aussi sur la figure 50 que, pour une valeur donnée de  $p$ ,  $\tau_{11}$  est sensiblement proportionnel à  $R^2$ . En d'autres termes, les valeurs de  $D$  déduites des pentes de chacune des trois droites de la figure 50, correspondant à trois rayons  $R$  différents, sont compatibles entre elles ; nous discuterons la précision de ces mesures au Chapitre V. Ces résultats confirment sans ambiguïté le rôle joué par les processus de diffusion dans le problème étudié.

#### c) Autres modes de diffusion

Nous avons vu qu'avec les bobines (b) de la figure 45 en Holtzheim, seuls les modes de diffusion  $l = 1$  intervenaient dans le problème. Nous avons ensuite cherché à fabriquer des configurations de champ radiofréquence différentes et plus complexes, de façon à faire apparaître d'autres modes de diffusion. Si plusieurs modes sont présents simultanément, le modèle simple n'est plus suffisant ; il faut utiliser les résultats du § B de la référence [23], et en particulier reporter l'expression (B,34-a) dans (C,1) pour obtenir les variations de l'aimantation longitudinale ; celles-ci ne correspondent plus à une seule courbe lorentzienne, mais à une superposition de telles courbes de largeurs différentes.

Expérimentalement, nous avons bien mis ce fait en évidence, par exemple avec une bobine de radiofréquence unique de petite taille centrée sur la cellule (voir figure 44-b). La symétrie paire du champ ainsi créé entraîne que les modes de 1 pairs ont une importance prépondérante. En fait, les modes  $l = 2$  et  $l = 4$  interviennent avec des poids du même ordre de grandeur dans nos conditions expérimentales. On enregistre alors des courbes larges analogues à celle de la figure 51 : celle-ci est visiblement non lorentzienne ; sa décomposition en deux courbes de Lorentz est visible sur la figure 51. Cette étude des différents modes de diffusion sera reprise avec plus de détail ci-dessous.

### C) PROBABILITE RESONNANTE DE RELAXATION LONGITUDINALE

Nous avons mené une étude parallèle à celle du paragraphe précédent par une autre méthode, qui consiste à mesurer directement le temps de relaxation  $T_1$  de l'aimantation longitudinale  $M_z$  et non plus la valeur stationnaire  $M_z^S$  de cette aimantation. La technique employée est celle des transitoires de pompage optique : à partir d'un instant initial où la vapeur possède de l'orientation  $M_z^S$ , on applique brusquement le champ de radiofréquence inhomogène, tout en coupant simultanément le faisceau lumineux de pompage ; on enregistre alors les variations de  $M_z$  en fonction du temps ;  $M_z$  décroît exponentiellement vers une valeur limite nulle, avec une constante de temps juste égale à  $T_1$ . Ces mesures peuvent être répétées à différentes valeurs du champ statique  $B_0$  : on a ainsi une méthode d'étude de la résonance qui est en quelque sorte la "transformée de Fourier" de la méthode par enregistrement des courbes de résonance magnétique.

#### a) Influence de l'intensité des champs magnétiques

Le champ de radiofréquence est dans cette expérience produit par les bobines (b) en Holtzheim de la figure 45. Pour une valeur fixe de la fréquence et de l'intensité de ce champ de radiofréquence, nous avons enregistré une série de transitoires correspondant à des valeurs différentes du champ statique  $B_0$ , s'éloignant de plus en plus de la valeur de résonance ( $B_0 = -\omega/\gamma$ ). Ces signaux sont visibles sur la figure 52. On vérifie bien que la décroissance de  $M_z$  est exponentielle pour chaque valeur de  $B_0$ . La constante de temps de l'exponentielle s'allonge quand  $B_0$  s'écarte de la résonance, conformément à la formule (IV,6). La transitoire la plus lentement amortie de la figure 52 correspond à l'évolution de  $M_z$  quand on coupe le faisceau de pompage sans brancher le champ de radiofréquence inhomogène : elle donne une mesure directe du temps de relaxation  $T_1^0$  qui intervient dans (IV,10-a).



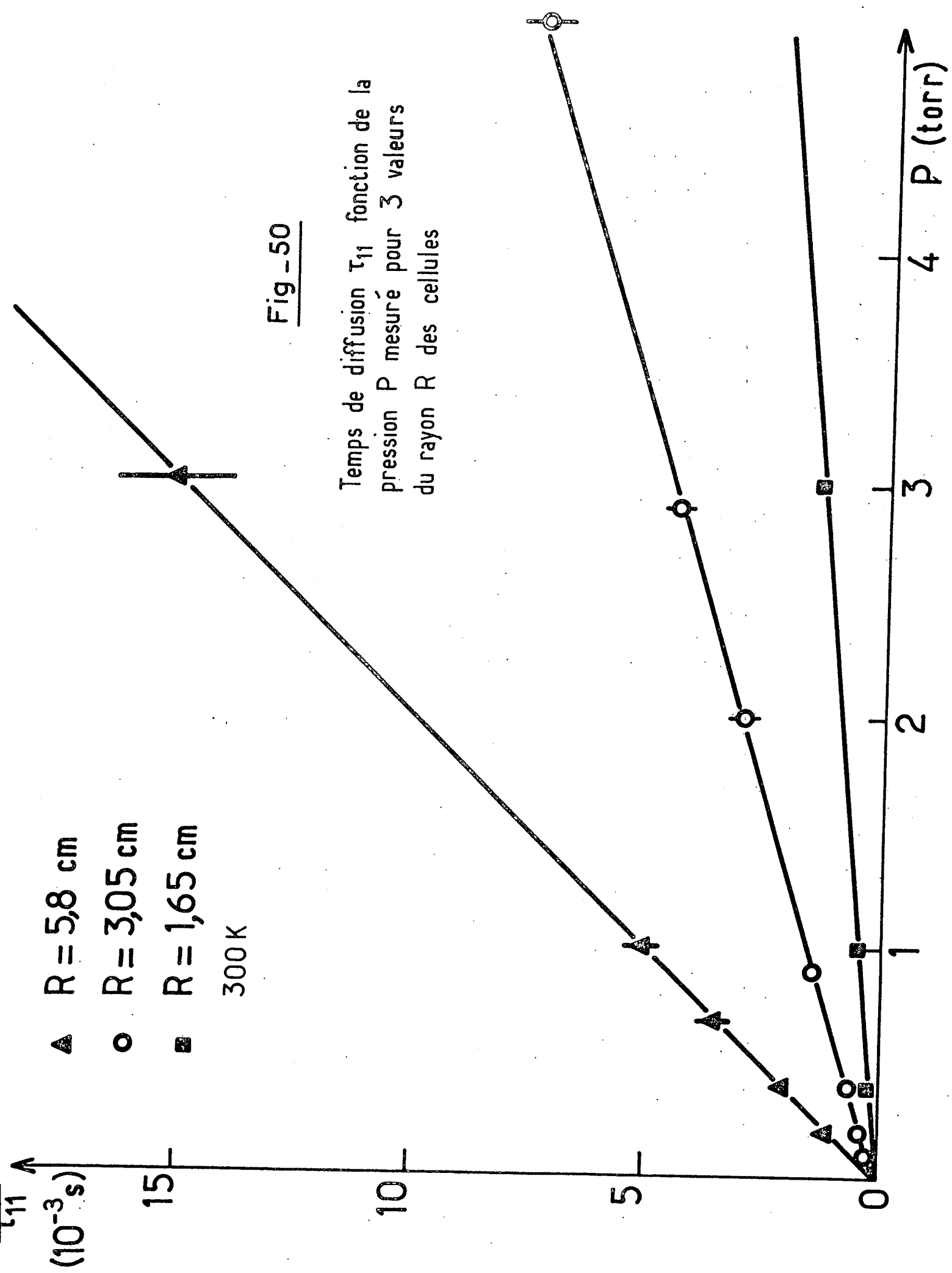


Fig - 51

Courbe de résonance nucléaire de  $^3\text{He}$   
Le champ RF est créé par une bobine  
unique centrée sur la cellule. En pointillé  
la décomposition correspondant à deux  
modes de diffusion ( $\ell, n$ )

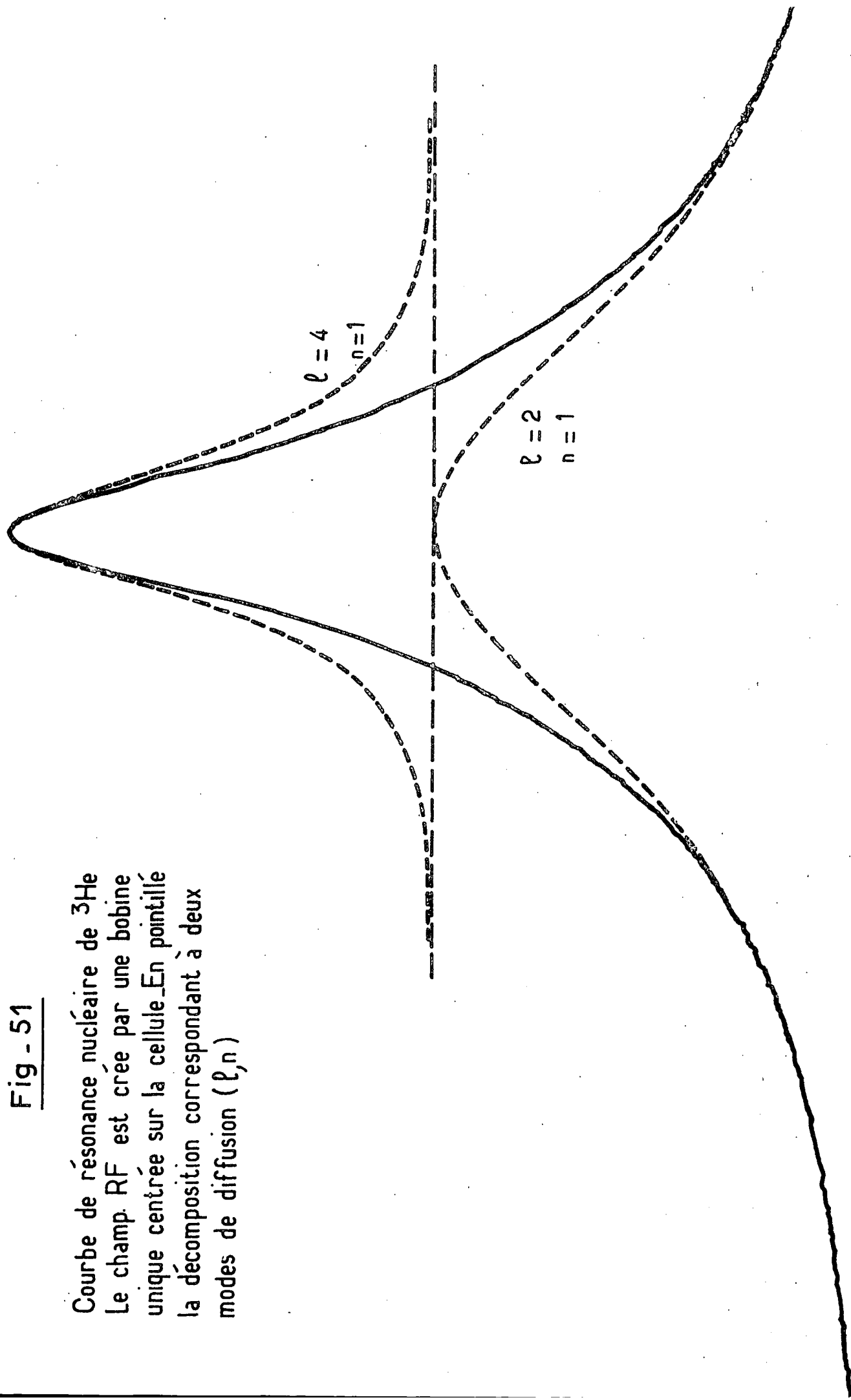
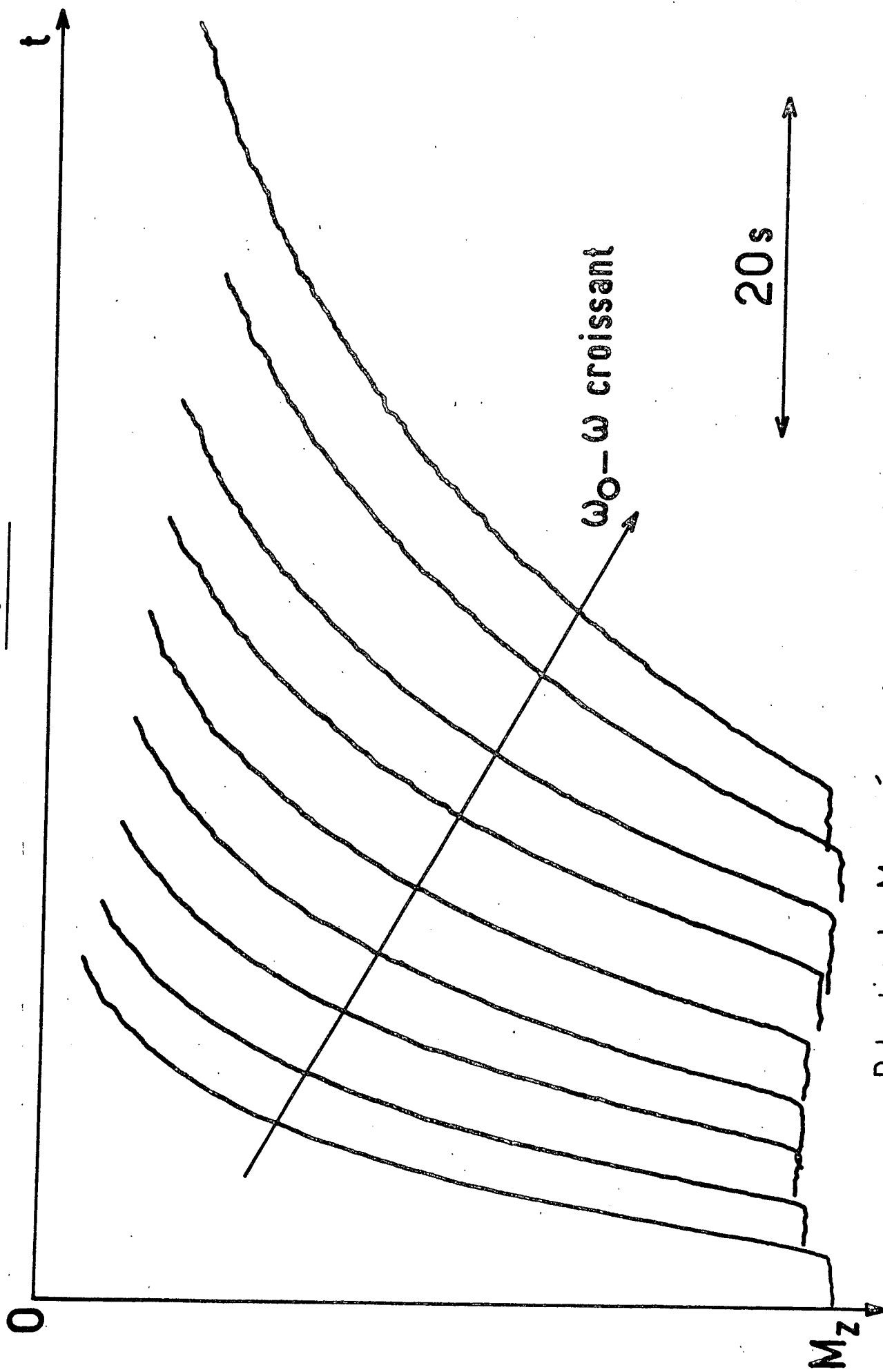


Fig - 52



Relaxation de  $M_z$  en présence d'un champ RF inhomogène d'intensité constante, en l'absence de pompage.  $\omega_0 - \omega$  est l'écart par rapport à la résonance

Sur la figure 53, nous avons porté les valeurs expérimentales de la probabilité de relaxation  $1/T_1$  en fonction du champ statique  $B_0$ , pour plusieurs valeurs de l'intensité  $\Omega_1$  du champ de radiofréquence inhomogène. Pour chaque valeur de  $\Omega_1$ , on constate bien que les variations de  $(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^0})$  sont lorentziennes en fonction de  $B_0$ , conformément à (IV,6). On parvient à la même conclusion qu'au paragraphe précédent pour la courbe large : seuls les modes  $l = n = 1$  interviennent. Un fait est cependant très remarquable ici : on voit sur la figure 53 que la largeur à mi-hauteur de ces lorentziennes est indépendante de l'intensité du champ de radiofréquence. Cette largeur est, d'après (IV,6), juste égale à  $1/\tau_{11}$ . La connaissance d'une seule courbe de variation de  $1/T_1$  en fonction de  $B_0$  suffit donc à la détermination du temps de diffusion  $\tau_{11}$  : il n'est donc pas nécessaire de répéter cette expérience à différentes intensités du champ de radiofréquence. Ce fait a une importance pratique pour la mesure des coefficients de diffusion, que nous discuterons au Chapitre V.

On voit de plus que la valeur maximale de  $1/T_1$  (à résonance) augmente rapidement avec l'intensité  $\Omega_1$  du champ de radiofréquence. D'après la formule (IV,6) on prévoit que  $\frac{1}{T_1^*} = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^0})$  varie comme  $\Omega_1^2$  ; c'est ce que nous avons vérifié en portant sur la figure 54 la valeur de la probabilité de relaxation  $1/T_1$  au sommet des courbes de la figure 53, en fonction du carré de la tension appliquée aux bornes des bobines de radiofréquence : on trouve bien une variation linéaire, l'ordonnée à l'origine étant égale à  $1/T_1^0$ , probabilité de relaxation en l'absence d'inhomogénéités de champ.

A ce stade, nous avons cherché à comparer quantitativement les valeurs de  $1/T_1^*$  ainsi mesurées à celles prévues par la théorie. Il est nécessaire pour cela de se reporter aux formules du calcul complet de [23] (§ B,3-a). Seuls les modes  $l = 1, n = 1$  intervenant ici, la formule (B,34-a) se réduit à :

$$\frac{1}{T_1^*} = \left( \sum_m |c_{1m}|^2 \right) \times \frac{3}{16\pi} \times \frac{I_{11}^2}{Q_{11}} \times R^2 \times \tau_{11} \quad (\text{IV,35})$$

Les intégrales de normalisation  $I_{11}$  et  $Q_{11}$  ont été évaluées par un calcul-machine, qui donne (voir appendice de [23]) :

$$I_{11} = 0,1007$$

$$Q_{11} = 0,05123$$

De plus, si l'on fait l'approximation que la configuration du champ radiofréquence n'a de composante que sur les modes  $l = 1$ , la décomposition (B-31) donne immédiatement :

$$\sum_m |c_{1m}|^2 = \frac{20\pi}{3} \Omega_1^2$$

où  $\Omega_1$ , exprimé en  $\text{rad. s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , est l'intensité du gradient de la composante transversale tournante du champ créé par les bobines en Holtzhelm.

Pour l'exemple correspondant aux figures 53 et 54, ( $p = 0,5$  torr), on a  $R = 3\text{cm}$  et  $\tau_{11} = 7,35 \cdot 10^{-4}\text{s}$ ; la formule théorique (IV,35) se réduit donc à :

$$\frac{1}{T_1^*} = 1,69 \cdot 10^{-3} \Omega_1^2 \quad (\text{avec } \Omega_1 \text{ en } \text{rad. s}^{-1} \text{cm}^{-1})$$

Le coefficient de cette formule est à comparer à la pente de la droite de la figure 54. Nous avons effectué un étalonnage en valeur absolue de l'intensité du champ RF à l'aide d'une petite bobine-sonde explorant la carte du champ à l'intérieur des bobines (b) en Holtzhelm. Nous avons ainsi déterminé que  $\Omega_1 = 21,5 V_{\text{RF}}$ , (où  $V_{\text{RF}}$  est la tension appliquée aux bobines en Volts efficaces). La pente de la figure 54 fournit ainsi le résultat expérimental :

$$\frac{1}{T_1^*} = 0,72 V_{\text{RF}}^2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \Omega_1^2$$

qui est bien compatible avec le résultat théorique. L'accord obtenu peut même être considéré comme très bon, compte tenu des approximations faites pour le calcul (champ RF décomposable sur les modes  $l = 1$  uniquement) et des erreurs expérimentales (dues principalement à l'étalonnage du champ RF).

#### b) Influence de la taille de la cellule

Nous avons fait varier le rayon de la cellule de façon à vérifier les prévisions du § (B,3-a) de [23]. Sur la figure 55, nous avons porté les résultats expérimentaux obtenus pour deux cellules contenant la même pression de gaz mais de rayon  $R_1$  et  $R_2$  différents ( $R_1 = 2,9 \text{ cm}$ ,  $R_2 = 1,5 \text{ cm}$ ); les deux courbes sont relatives à une même tension appliquée sur les bobines créant le champ de radiofréquence inhomogène. Pour  $l = 1$ , la formule (B,35-b) se réduit à  $1/T_1^* = \text{cte}$  : loin de la résonance la relaxation est indépendante du rayon de la cellule ; c'est bien ce que l'on constate sur la figure 55, où l'on voit les courbes (1) et (2) tendre asymptotiquement l'une vers l'autre aux fortes valeurs de  $B_0$ . Par contre les formules (B,34-b) et (B,35-a) deviennent ici :

$$\begin{cases} \tau_{11} \propto R_0^2 \\ 1/T_1^* \propto R_0^4 \text{ à la résonance} \end{cases}$$

Fig -53

Variation résonnante de la probabilité de relaxation en fonction de  $B_0$  pour 3 valeurs du champ RF inhomogène

$^3\text{He}$  0,5t  
 $\Phi = 6$  cm  
300 K

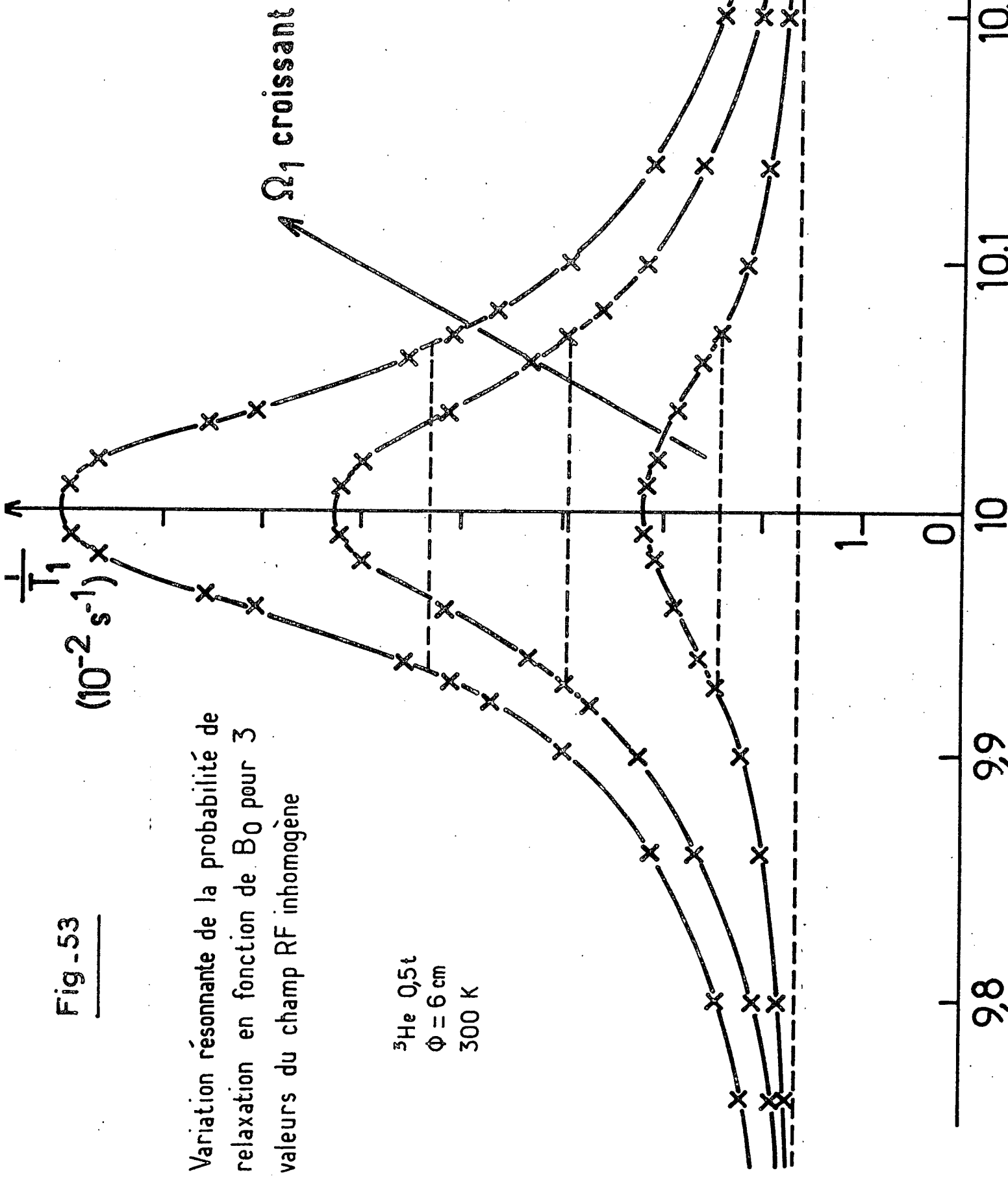


Fig - 54

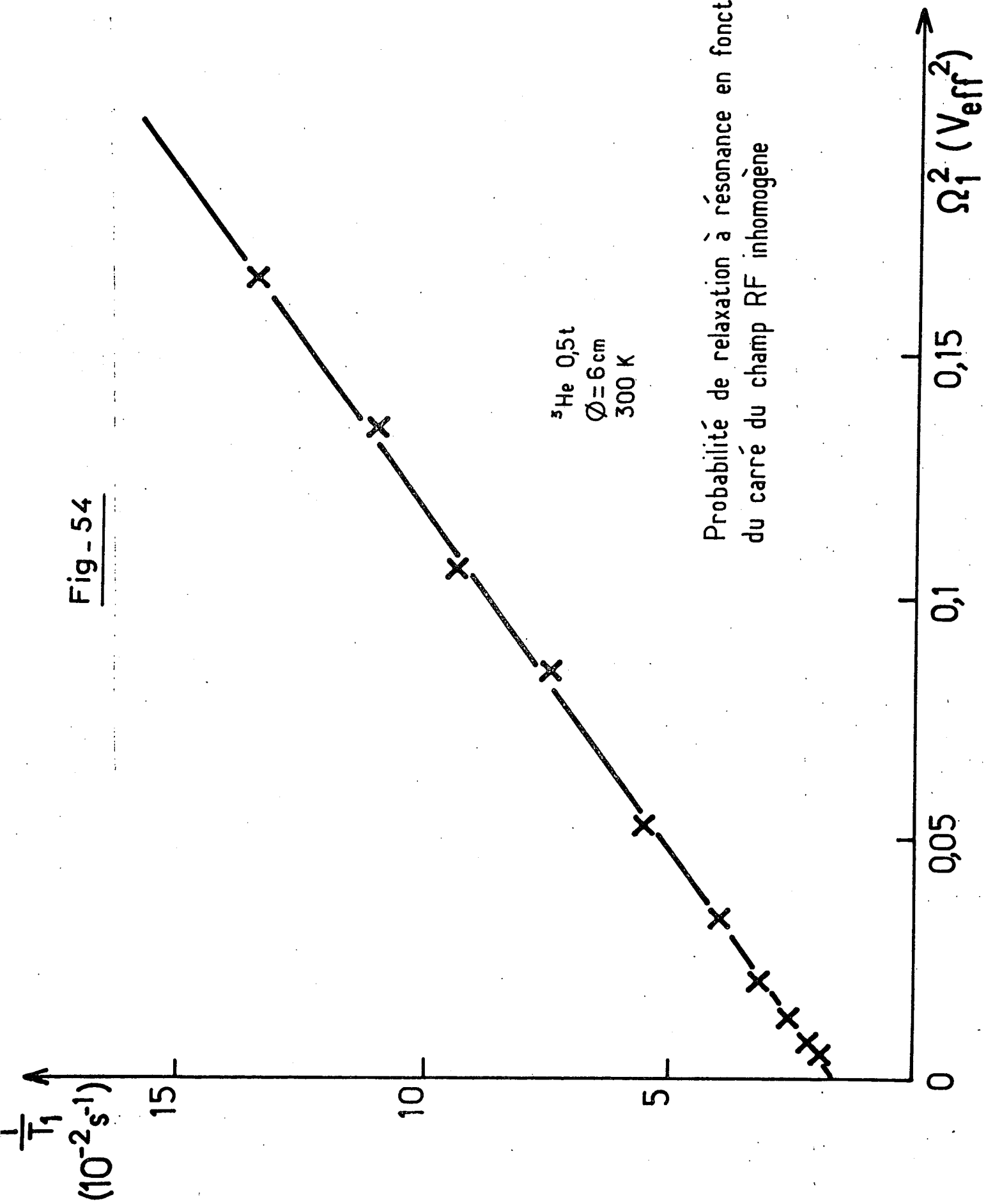
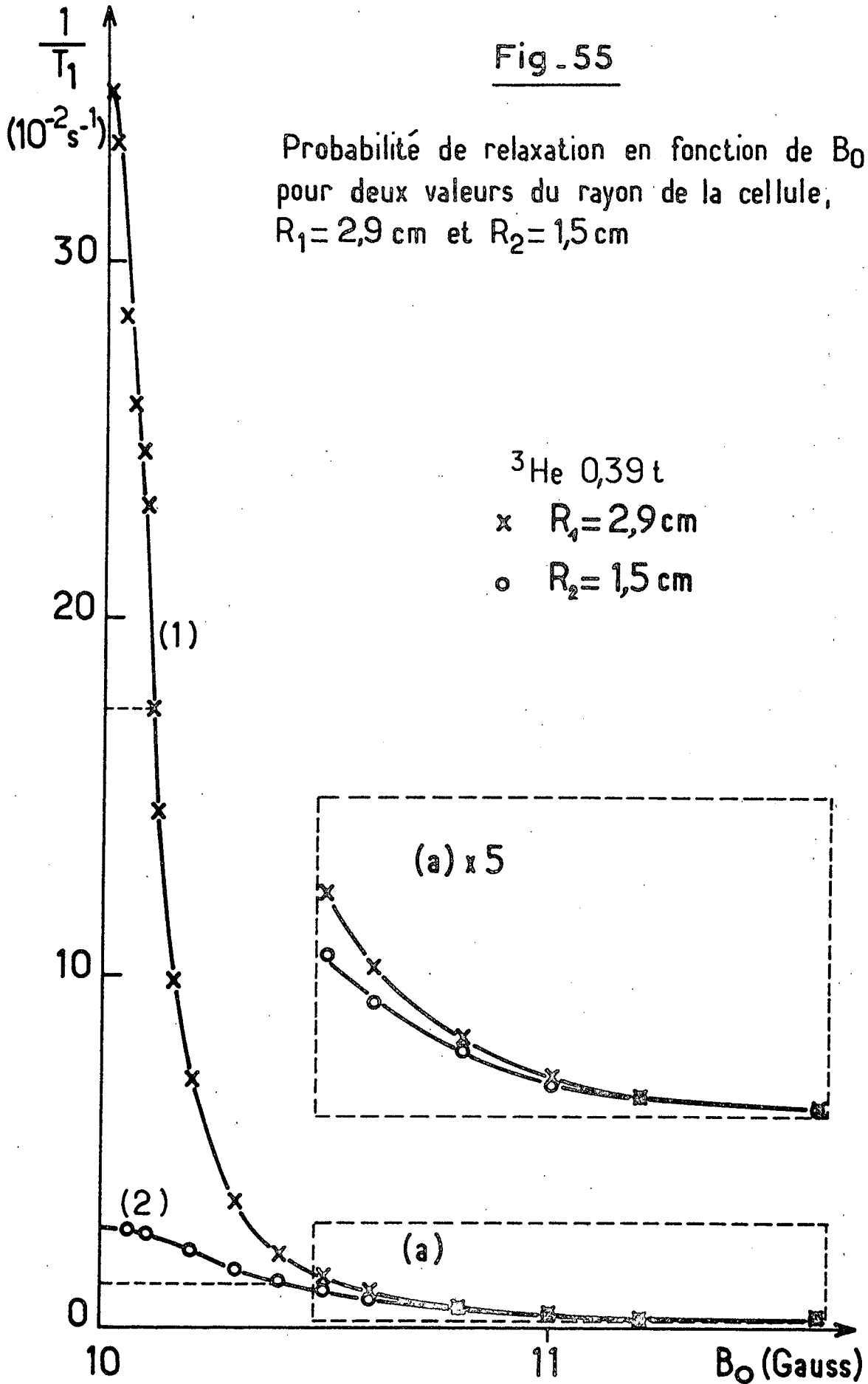


Fig. 55





Le tableau 1 résume la comparaison de ces prévisions théoriques aux résultats expérimentaux. On constate que l'accord est bon.

TABLEAU 1

	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques
$\frac{\text{largeur (2)}}{\text{largeur (1)}}$	3,6	$\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 = 3,8$
$\frac{\text{hauteur (1)}}{\text{hauteur (2)}}$	13,8	$\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^4 = 14$

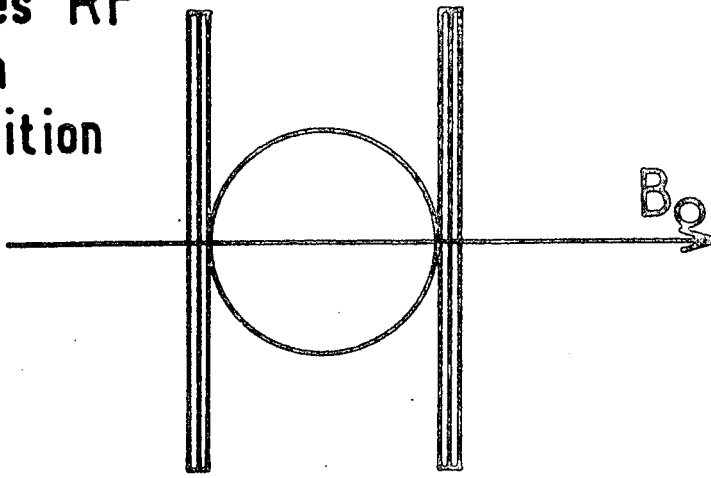
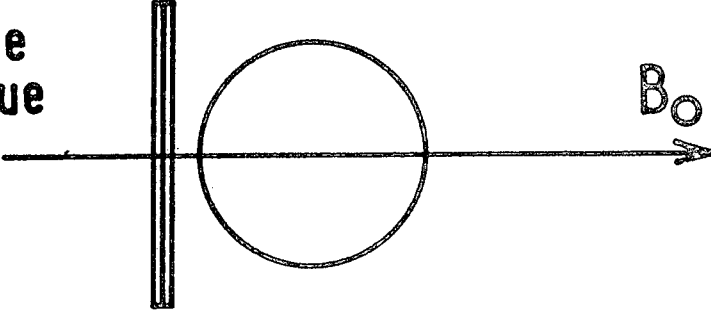
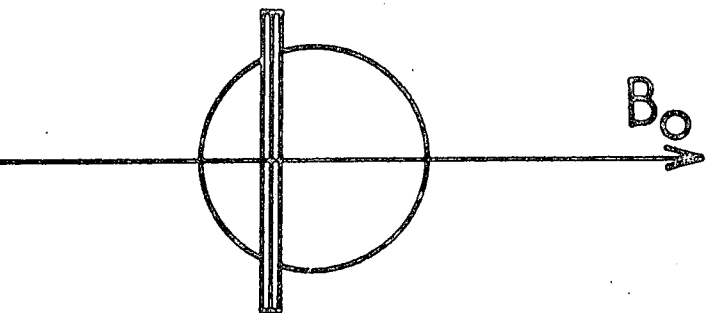
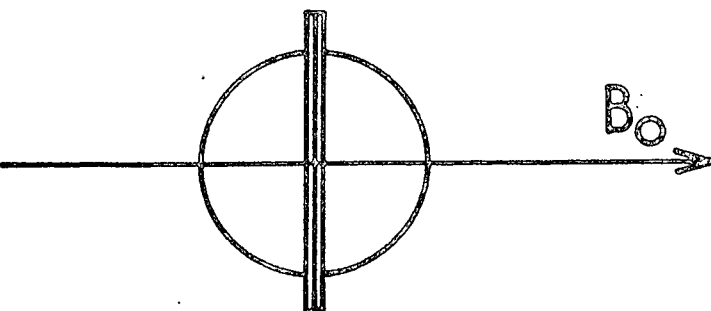
Résultats relatifs aux hauteurs et largeurs des courbes 1) et 2) de la figure 55, qui correspondent à des cellules de rayon  $R_1 = 2,9$  cm et  $R_2 = 1,5$  cm respectivement.

c) Autres modes de diffusion

Comme au paragraphe précédent, nous avons cherché à faire apparaître des modes de diffusion plus élevés en considérant d'autres configurations de champ radiofréquence. Nous avons en particulier utilisé une bobine unique de petit diamètre ( $\approx 8$  cm), d'axe parallèle à Oz et déplaçable sur cet axe. Les variations de  $1/T_1^*$  en fonction de  $B_0$  sont alors des superpositions de courbes de Lorentz ; nous avons dépouillé les courbes obtenues de façon à déduire dans chaque cas la largeur et le poids de ces différentes courbes de Lorentz superposées. Nous avons ainsi mis en évidence jusqu'à 3 modes de diffusion différents intervenant dans une même expérience.

Les résultats sont schématisés sur la figure 56. La première ligne rappelle ce que nous avons trouvé avec des bobines en Holtzheim (champ impair) de 30 cm de diamètre : seul le mode  $l = n = 1$  apparaît. La dernière ligne correspond au cas où la bobine de radiofréquence est unique et centrée sur la cellule (champ assez sensiblement pair) : les modes pairs (ici  $l = 2, n = 1$  et  $l = 4, n = 1$ ) sont très favorisés par rapport aux modes impairs : le poids du mode  $l = 1$  a beaucoup diminué par rapport au cas de la première ligne (s'il n'a pas disparu totalement, c'est que le centrage de la bobine sur la cellule n'est pas géométriquement parfait, et donc que la symétrie du champ créé n'est pas complètement paire). Les deux autres lignes de la fig. 56 rendent compte des résultats dans le cas intermédiaire où le champ radiofréquence a une partie paire et une partie impaire : des modes de  $l$  pair et impair interviennent simultanément.

Fig - 56

Bobines RF en opposition		Mode de diffusion l =	Poids
		1	1
		2	≈ 0
		4	≈ 0
Bobine unique		1	0,8
		2	0,2
		4	≈ 0,0
		1	0,6
		2	0,3
		4	0,1
		1	0,2
		2	0,6
		4	0,2

Poids des différents modes de diffusion observés par la méthode des transitoires en présence de R.F. inhomogène

## C H A P I T R E V

\*\*\*\*\*

MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE  $^3\text{He}$  A 4,2 KI) Quelques rappels sur la diffusion

Nous avons utilisé le phénomène de relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence pour mesurer le coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  à 4,2 K. Une telle expérience est intéressante pour plusieurs raisons :

- Il existe moins de mesures du coefficient de diffusion que du coefficient de viscosité et du coefficient de diffusion de la chaleur, car dans le premier cas les méthodes utilisées sont plus délicates à mettre en oeuvre.

- A 4,2 K, la longueur d'onde de de Broglie de l'hélium devient comparable à la portée du potentiel d'interaction. Les "effets de diffraction" deviennent notables, ce qui veut dire que l'approximation classique n'est plus suffisante pour traiter la collision élastique de deux atomes d'hélium.

- Nous pouvons comparer, en utilisant la même méthode expérimentale, deux coefficients distincts : le coefficient de diffusion de l'orientation nucléaire dans  $^3\text{He}$  pur, et le coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  dilué dans  $^4\text{He}$ . Jusqu'ici ces coefficients étaient mesurés, en phase gazeuse, par des méthodes différentes.

A) MELANGES BINAIRESa) Définition macroscopique du coefficient de diffusion

On définit généralement le coefficient de diffusion dans un mélange binaire [ 103]. Les deux gaz sont repérés par les indices 1 et 2 :

$N_i$  : nombre d'atomes de l'espèce i par unité de volume.  $\sum_i N_i = N$ .

$m_i$  : masse des atomes de l'espèce i.

$\vec{V}_i$  : vitesse moyenne des atomes de l'espèce i dans le référentiel du laboratoire.

$\vec{V}'_i$  : vitesse moyenne des atomes de l'espèce  $i$  dans le référentiel du centre de masse moyen. On a  $\sum_i N_i m_i \vec{V}'_i = 0$ .

Pour un fluide à pression et température uniformes, en l'absence de forces extérieures, on peut démontrer la loi de Fick :

$$N_1 \vec{V}_1 = D_{12} \vec{\nabla} N_2 = -D_{12} \vec{\nabla} N_1$$

Dans le référentiel du laboratoire, la vitesse moyenne totale est nulle :

$\sum_i N_i \vec{V}_i = 0$ . Ceci est nécessaire pour que la densité totale reste constante dans chaque élément de volume, ce qui correspond à l'hypothèse de pression et température constantes. Puisque  $N_1 \vec{V}_1 = -N_2 \vec{V}_2$ , on a  $D_{12} = D_{21}$ . Le coefficient  $D_{12} = D_{21}$  est appelé coefficient de diffusion du mélange binaire.

Dans le référentiel du laboratoire, la vitesse du centre de masse moyen vaut  $\frac{N_1 m_1 \vec{V}_1 + N_2 m_2 \vec{V}_2}{N_1 m_1 + N_2 m_2}$  et elle est en général différente de zéro (sauf si  $m_1 = m_2$ ).

Le flux  $N_1 \vec{V}_1$  de l'espèce 1 est donc déterminé par deux mécanismes :

- Les collisions entre atomes, qui rendent anisotrope la répartition des vitesses des espèces 1 et 2, sans changer la vitesse du centre de masse.

- Le mouvement du centre de masse moyen des atomes, qui tend à maintenir constante la densité totale du fluide.

Le coefficient de diffusion est souvent défini à partir de formules dans le référentiel du centre de masse [104], où l'interprétation physique est plus simple.

Les densités obéissent à l'équation de diffusion :

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial t} &= \text{div} [D_{12} \vec{\nabla} N_1] \\ &= D_{12} \Delta N_1, \text{ si } D_{12} \text{ ne dépend pas de } \vec{r}. \end{aligned}$$

Toutes ces définitions ont un caractère macroscopique :  $D_{12}$  n'est pas défini à partir du mouvement d'un atome, mais à partir des équations d'évolution d'un mélange binaire inhomogène. Plus loin, nous examinerons si l'on peut définir la diffusion dans un fluide pur.

L'expression du coefficient de diffusion est, en première approximation [104] :

$$D_{12} = \frac{3}{16} \frac{1}{N} \sqrt{\frac{2\pi k\theta}{\mu_{12}}} \left[ \int_0^\infty Q_D(g) g^5 \exp - g^2 dg \right]^{-1} \quad (V,1)$$

où  $Q_D$  est la section efficace de diffusion d'un atome de l'espèce 1 sur un atome de l'espèce 2 :

$$Q_D = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\chi) |f(\chi)|^2 \sin\chi \, d\chi \quad (V,2)$$

et où l'expression entre crochets, appelée  $\overline{Q_D}$ , est une certaine moyenne sur la répartition de Maxwell. On a désigné par  $f(\chi)$  l'amplitude de diffusion dans la direction  $\chi$ , par  $g$  le facteur de Boltzmann  $\mu_{12} V^2 / 2k\theta$ , par  $\mu_{12}$  la masse réduite des particules, et par  $N$  le nombre total d'atomes par unité de volume.

Les corrections apportées par un calcul plus complet [104] ne dépassent pas en général quelques  $10^{-2}$ , et nous utiliserons cette expression de  $D_{12}$  dans toute la suite de l'exposé.

#### b) Un cas simple : le mélange en faibles proportions

Considérons le mélange de 1 en traces dans 2. C'est un cas qui permet l'utilisation de modèles simples de la diffusion. En effet :

$$N_1 \approx 0, N_2 \approx N, N_1 \vec{V}_1 + N_2 \vec{V}_2 = 0 \quad \text{entraîne} \quad V_1 \gg V_2$$

$$\vec{V}'_1 = \frac{N_2 m_2}{N_1 m_1 + N_2 m_2} (\vec{V}_1 - \vec{V}_2) \quad \text{entraîne} \quad \vec{V}'_1 \approx \vec{V}_1$$

On peut donc calculer le flux de l'espèce 1 en négligeant le mouvement du centre de masse moyen, c'est-à-dire en considérant l'espèce 2 comme globalement immobile (par contre  $\vec{V}'_2 = m_1 \vec{V}_2 / m_2$  est différente de  $\vec{V}_2$ ).

Un calcul simple donne le résultat suivant [105] :

$$D_{12} = \frac{1}{3} \overline{V}_1 \lambda_1 = \frac{1}{3} \overline{V}_1^2 \tau_{12} = \frac{1}{3} \frac{\overline{V}_1^2}{N \sigma_{12} \overline{V}_{12}} \quad (N_1 \approx 0, N_2 \approx N)$$

dans lequel  $\overline{V}_1$  et  $\lambda_1$  sont la vitesse moyenne et le libre parcours moyen de l'espèce 1, et  $1/\tau_{12}$ ,  $\overline{V}_{12}$  et  $\sigma_{12}$  la fréquence, la vitesse relative moyenne et la section efficace des collisions d'un atome de l'espèce 1 sur l'espèce 2.

Cette expression ne rend pas compte d'une importante propriété du coefficient de diffusion : dans une première approximation,  $D_{12}$  est indépendant de la concentration relative  $N_1/N_2$ , et ne dépend que de  $N$  (répétons qu'en dépit de cette caractéristique,  $D_{12}$  ne fait intervenir que les collisions d'un atome de l'espèce 1 sur l'espèce 2). Il en résulte en effet que  $D_{12} (N_1 = 0) \approx D_{12} (N_2 = 0)$ . Mais d'après la définition on a aussi  $D_{12} (N_2 = 0) = D_{21} (N_2 = 0)$  : on en déduit que  $D_{12} (N_1 = 0)$  est égal à  $D_{21} (N_2 = 0)$ , ce qui est en contradiction avec notre formule simplifiée, puisqu'en général  $\overline{V}_1$  est différente de  $\overline{V}_2$ .

Un calcul un peu plus élaboré permet d'introduire dans le libre parcours moyen le terme de Fermi  $(1 - \overline{\cos\chi_1})^{-1}$  :

$$\lambda_1 = \frac{\overline{V_1}}{N\sigma_{12} \overline{V_{12}}} \frac{1}{1 - \overline{\cos\chi_1}} \quad \text{entraîne} \quad D_{12} = \frac{1}{3} \frac{1}{N\sigma_{12} \overline{V_{12}}} \frac{\overline{V_1^2}}{1 - \overline{\cos\chi_1}}$$

dans lequel  $\chi_1$  est l'angle de déviation de la particule 1 dans le référentiel du laboratoire après collision sur la particule 2. Le facteur  $(1 - \overline{\cos\chi_1})^{-1}$  traduit la persistance de la direction de la vitesse de 1 après collision [31], et il est tel que  $\overline{V_1^2} (1 - \overline{\cos\chi_1})^{-1}$  soit symétrique en 1 et 2. Par exemple il est facile de démontrer que  $D_{12} = D_{21}$  lorsque l'on a  $m_1 \gg m_2$ , sachant que  $1 - \overline{\cos\chi_1}$  est de l'ordre de  $m_2/m_1$ , et  $1 - \overline{\cos\chi_2}$  de l'ordre de 1 : une faible vitesse est compensée par un grand facteur de Fermi.

### c) Mélange en proportions quelconques

L'autre caractéristique remarquable du coefficient de diffusion est qu'il ne contient que la section efficace de collision de l'espèce 1 sur l'espèce 2 (et pas 1 sur 1 ni 2 sur 2) - toujours dans les limites de l'approximation qui conduit à la formule (V,1). Cette propriété est intimement liée au fait que  $D_{12}$  ne dépend pratiquement pas de la concentration.

On interprète en général cette caractéristique du coefficient de diffusion  $D_{12}$  en disant que les collisions 1 sur 1, par exemple, ne changent pas le flux  $N_1 \vec{V}_1$  (ou  $N_1 \vec{V}'_1$ ) de la définition de  $D_{12}$ . En effet l'impulsion  $m_1 \vec{V}_1 + m_1 \vec{V}'_1$  est conservée dans le choc : les collisions 1 sur 1 ne tendent pas à diminuer l'impulsion moyenne de l'espèce 1, et n'interviennent donc pas dans l'expression de  $D_{12}$ .

Bien entendu, dans le cas d'un gaz 1 mélangé en très faible quantité à un gaz 2, il est évident que le coefficient de diffusion  $D_{12}$  ne fait intervenir que la section efficace de collision 1 sur 2. C'est le seul cas dans lequel nous parlerons de "coefficient de diffusion de 1 dans 2". Dans le cas général, nous parlerons de "coefficient de diffusion mutuelle du mélange 1, 2", pour bien souligner que  $D_{12}$  est dans ce cas une propriété caractéristique du mélange, c'est-à-dire faisant intervenir le comportement global du fluide (mouvement du centre de masse).

Cette distinction prendra de l'intérêt après l'introduction d'un point de vue classique de la self-diffusion. En effet nous serons amenés à parler d'un "coefficient de diffusion de l'atome 1 dans le mélange 1, 2". Ce coefficient dépend à la fois de la concentration et des sections efficaces de 1 sur 1 et de 1 sur 2. C'est lui qu'utilise en général le physicien atomiste, alors que le spécialiste des phénomènes de transport s'intéresse plutôt au "coefficient de diffusion du mélange 1, 2".

## B) LE PROBLEME DE LA SELF-DIFFUSION

Peut-on définir un "coefficient de diffusion du fluide pur" ? Nous avons vu qu'il n'est pas question de faire tendre  $N_2$  vers zéro :  $D_{12}$  conserve à peu près la même valeur pour  $N_2 = 0$ , et se calcule toujours avec la section efficace de collision de l'espèce 1 sur l'espèce 2, cette dernière n'étant plus présente dans le milieu ! Il est clair qu'il faut chercher une autre méthode.

### a) Définition formelle du coefficient de self-diffusion

Si l'on fait "tendre les propriétés de l'espèce 2 vers celles de l'espèce 1" (cortège électronique et masse),  $D_{12}$  tend vers  $D_1$ , qui sera appelé coefficient de self-diffusion de l'espèce 1 [105] :

$$D_1 = \frac{3}{8} \frac{1}{N} \sqrt{\frac{\pi k \theta}{m_1}} \left[ \int_0^{\infty} Q_D(g) g^5 \exp - g^2 dg \right]^{-1} \quad (V,3)$$

Il est souvent admis qu'ainsi défini le coefficient de self-diffusion n'a pas de signification physique (et qu'en conséquence le problème de sa mesure ne se pose pas), et on donne parfois le nom de self-diffusion à des phénomènes assez différents, au moins du point de vue microscopique. Nous allons en citer deux, et nous en détaillerons un troisième (la diffusion de l'aimantation) dans le paragraphe suivant.

- Diffusion dans un mélange de deux isotopes. En toute rigueur, il faut laisser la masse réduite  $\mu_{12}$  dans l'expression de  $D$ . Les cortèges électroniques sont identiques, mais la masse permet de distinguer les atomes de l'espèce 1 des atomes de l'espèce 2 (par spectrométrie de masse [107] ou mesure de la radio-activité [108]).

- Diffusion dans un mélange de molécules ortho-para. C'est la valeur du spin total qui permet de distinguer les deux espèces en présence (par l'intermédiaire par exemple du nombre de degrés de liberté des noyaux, qui se répercute sur les propriétés thermodynamiques [109]) (☆).

Le potentiel d'interaction qui intervient dans le calcul de  $D$  mesuré au cours de ces expériences est bien le même que celui qui permettrait de calculer le coefficient de self-diffusion. Mais il est clair, du point de vue conceptuel,

(☆) Les états de rotation de la molécule sont en effet différents pour les deux espèces. Ceci a d'ailleurs pour conséquence que les cortèges électroniques ne sont pas rigoureusement identiques.

que les cas envisagés ci-dessus sont relatifs à des mélanges binaires, et que le coefficient mesuré est bien le coefficient de diffusion mutuelle du mélange. Toutes les expériences citées ci-dessus consistent à observer, en un point particulier de l'espace, l'apparition ou la disparition des atomes de l'espèce 1 par exemple ; la mesure est faite sur les degrés de liberté externes des atomes.

#### b) Définition classique de la self-diffusion

En mécanique classique on peut définir la self-diffusion. Il suffit de repérer certains atomes de l'espèce 1, c'est-à-dire de leur "peindre" un numéro, et de les suivre pendant leur trajet à travers la cellule. Après moyennage sur un grand nombre de collisions, leur mouvement obéit à l'équation de diffusion : on peut ainsi calculer l'éloignement moyen depuis le point de départ, le temps moyen mis pour atteindre une paroi, etc... Toutes ces grandeurs peuvent servir à définir le coefficient de self-diffusion  $D_1$ .

A l'inverse des précédentes cette définition est une définition microscopique. Elle entraîne deux questions :

- Dans quelles conditions cette définition s'applique-t-elle ? Nous pourrions simplement répondre qu'il faut que les dimensions du paquet d'onde soient faibles devant la portée du potentiel, de telle sorte que la trajectoire d'un atome soit bien définie (\*).

- Cette définition conduit-elle à une mesure de  $D_1$  ? Il n'est pas possible du point de vue expérimental de suivre les atomes le long de leur trajectoire. Par contre on peut imaginer qu'à chaque atome est associée une variable interne, insensible aux collisions atome-atome, mais affectée par le mouvement des atomes et dépendant du coefficient de diffusion. Un exemple est fourni par le cas d'un moment magnétique d'origine de spin interagissant avec un champ magnétique inhomogène.

Le coefficient de diffusion fait alors intervenir la section efficace de diffusion classique  $Q_D = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos\chi) b db$ , où  $b$  est le paramètre d'impact (qui détermine  $\chi$ ) [104], [105].

Le coefficient de self-diffusion  $D_1$  apparaît alors comme le "coefficient de diffusion de 1 dans 1" (voir § A-c). Si l'expérience est effectuée sur le mélange (1,2), elle mesurera le "coefficient de diffusion de 1 dans le mélange 1,2"

(\*) On dit parfois que cette condition est celle des hautes températures. En effet la longueur d'onde de de Broglie est alors petite devant la portée du potentiel (approximation semi-classique). Mais on ne peut rien dire, à priori, sur la dimension des paquets d'onde.



soit  $D_1(1,2)$ . Ce coefficient se calcule à l'aide des formules des mélanges ternaires [104], [106] : les atomes de l'espèce 1 qui ont été repérés et qui sont en très petit nombre sont appelés 3, et on utilise les relations qui donnent le flux de 3 en fonction des gradients de concentration de 1 et 2. Ces formules se simplifient dans le cas où  $N_3$  est presque nul :

$$N_1 \vec{V}_3 = - N \frac{D_{31} D_{32}}{N_1 D_{32} + N_2 D_{31}} \vec{\nabla} N_3$$

où  $D_{31}$  et  $D_{32}$  sont donnés par la formule (V,1). Dans notre cas nous avons  $D_{31} = D_1$  et  $D_{32} = D_{12}$ . Donc :

$$\frac{1}{D_1(1,2)} = \frac{N_1}{N} \frac{1}{D_1} + \frac{N_2}{N} \frac{1}{D_{12}}$$

On fait l'inverse de la somme des coefficients de diffusion en utilisant les pressions partielles au lieu de la pression totale, c'est-à-dire la somme des inverses des temps entre collisions  $\tau_{ic}$ , ou la somme des sections efficaces, ou encore la somme des temps de diffusion  $\tau_d$ .

### c) La self-diffusion en mécanique quantique

Considérons un fluide composé d'atomes indiscernables. La définition classique n'est plus valable, puisqu'il n'est plus possible de suivre les atomes ; et il n'existe pas de concept de mécanique quantique qui redonne, à la limite classique, le concept de self-diffusion.

Nous allons à nouveau supposer que les atomes identiques possèdent des degrés de liberté internes. Cette hypothèse n'a plus pour but de nous fournir un moyen de détection de l'évolution des variables externes des atomes : elle est maintenant essentielle. Si la valeur prise par ces degrés de liberté internes n'est pas uniforme sur la cellule, on peut supposer qu'elle obéit à une équation de diffusion (toujours dans l'hypothèse où les variables internes ne sont pas affectées par les collisions). On peut ainsi définir un coefficient de diffusion, qui portera le nom de la variable étudiée.

Alors qu'il existe des théories détaillées des phénomènes de transport des variables externes des atomes, c'est-à-dire la position (diffusion), l'impulsion (viscosité), l'énergie (diffusion de la chaleur), les phénomènes de transport des variables internes n'ont pas fait l'objet d'études théoriques systématiques. Nous allons nous intéresser au transport de l'orientation nucléaire dans un gaz pur composé d'atomes de spin  $I = 1/2$ , mais sans pouvoir donner les limites de validité de l'équation de diffusion [voir Chapitre IV, §2)-A] et sans pouvoir justifier notre comparaison avec le coefficient de diffusion mutuelle.

## II) Diffusion de l'orientation

Nous allons dans cette partie discuter quelques aspects expérimentaux et théoriques de la diffusion de l'orientation.

Sur le plan expérimental nous ne rappellerons que la méthode des échos de spin en champ inhomogène statique [99], qui a déjà été utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion de l'aimantation de  $^3\text{He}$ . Il existe d'autres variantes, utilisant un gradient de champ pulsé [109] ou modulé [110].

Du point de vue théorique nous ferons un rappel des problèmes posés par le calcul de la section efficace de diffusion de l'orientation.

### A) METHODE DES ECHOS DE SPIN

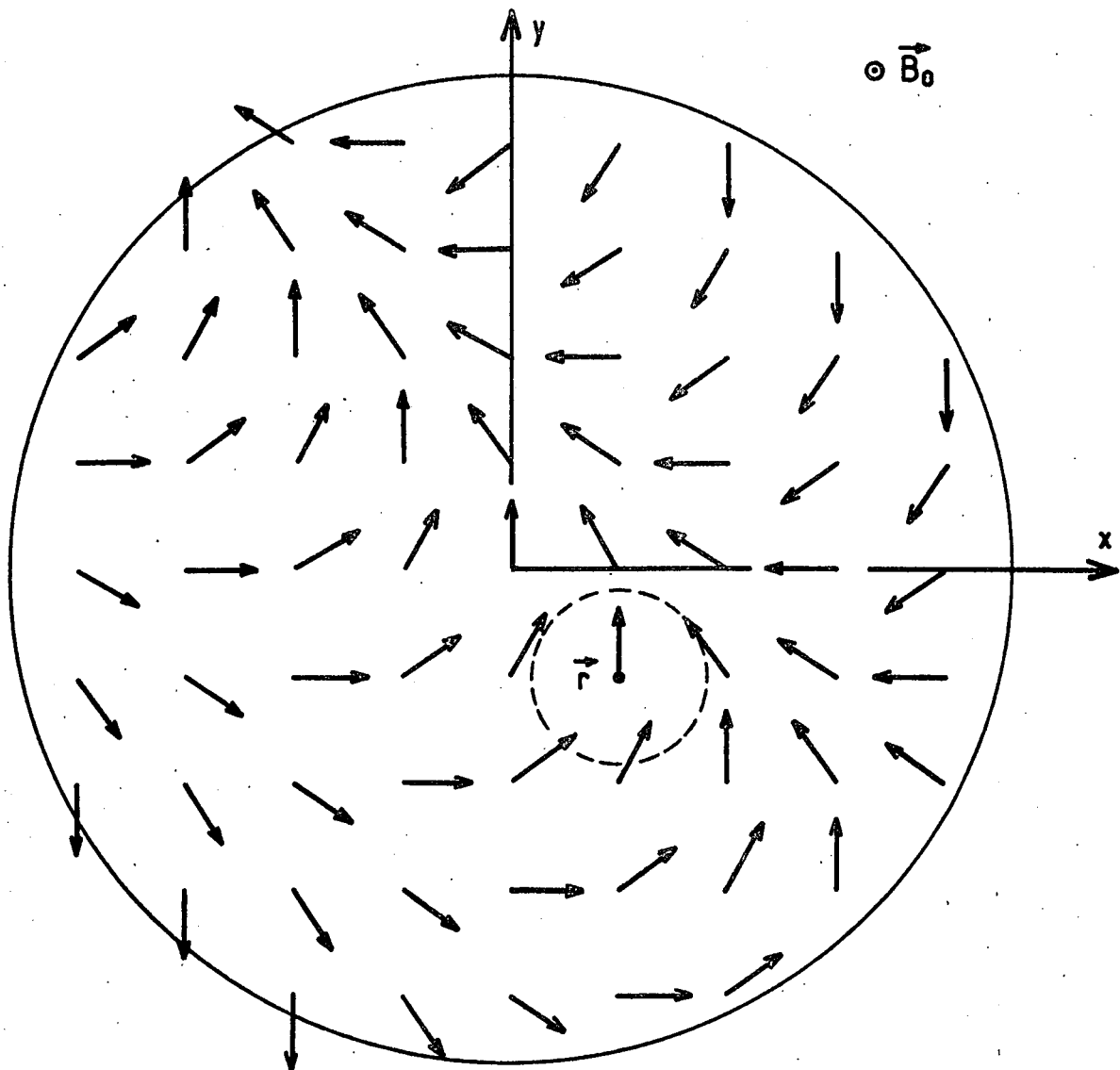
#### a) Principe

Les techniques de la résonance magnétique (surtout de la résonance magnétique nucléaire) permettent d'utiliser comme variables internes les grandeurs associées au moment cinétique des atomes ou molécules. Dans le cas d'un spin  $I = 1/2$  il n'en existe qu'une, l'orientation : si l'on admet qu'elle obéit à une équation de diffusion [voir Chapitre IV, §2) A], on définit le coefficient de diffusion de l'orientation  $D_s$  (ou coefficient de diffusion de spin, ou de l'aimantation). La méthode des échos de spin a permis de mesurer  $D_s$  dans  $^3\text{He}$  pur liquide [111] et gazeux [26].

La résonance magnétique ne permet en général de mesurer que la valeur moyenne de l'aimantation  $\langle \vec{M} \rangle$  sur l'échantillon, et non la valeur en chaque point  $\vec{M}(\vec{r})$ . Etant donné que la diffusion ne se manifeste qu'en présence de gradients, il est nécessaire de créer un gradient d'aimantation qui se répercute sur  $\langle \vec{M} \rangle$ . La séquence fondamentale de la mesure est la suivante :

- A l'instant  $t = 0$  on crée une aimantation transversale  $M_+(\vec{r}) = M_0$  à peu près uniforme (par exemple par un "pulse de  $\pi/2$ ").
- On laisse précesser l'aimantation dans un champ magnétique statique  $B_z = B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}$  présentant un gradient  $\vec{G}$ . On a  $M_+(\vec{r}) = M \exp[-i\gamma (B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})t]$ .
- Soit  $R$  une dimension caractéristique de l'échantillon. Au bout d'un temps de l'ordre de  $2\pi/\gamma GR$ , l'aimantation transversale locale est fortement inhomogène et l'aimantation transversale globale est nulle. La diffusion tend alors à diminuer le module de l'aimantation locale, c'est-à-dire qu'elle fait de  $M$  une fonction décroissante du temps. En revanche elle ne tend pas à déphaser  $M_+$  ni dans un sens, ni dans un autre, c'est-à-dire que  $M$  reste réel (figure 57), tant que le point  $\vec{r}$  n'est pas trop près de la paroi.

Fig - 57



Distribution de l'aimantation transversale dans la cellule à l'instant t  
On a pris par exemple :

$$B_x = \alpha \frac{z}{R} \quad B_y = \alpha \frac{z}{R} \quad B_z = B_0 + \alpha \frac{x+y}{R} \quad \gamma \alpha t \approx 2$$

- A l'instant  $\tau$  un "pulse de  $\pi$ " amorce la "refocalisation" : au point  $\vec{r}$  l'aimantation transversale locale vaut alors  $M_+(\vec{r}) = -M(\tau) \exp[i\gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})\tau]$ .
- Pour  $t > \tau$  on a  $M_+(\vec{r}) = -M(\tau) \exp[2i\gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})\tau] \exp[-i\gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})t]$ .
- A l'instant  $2\tau$  l'aimantation est à nouveau à peu près uniforme et vaut  $M_+ = -M(2\tau)$ . On a  $M(2\tau) < M_0$ , et la différence  $M_0 - M(2\tau)$  est d'autant plus grande que  $\vec{G}$  est plus grand (c'est-à-dire que le gradient d'aimantation est plus fort et que  $D_s$  est plus grand (c'est-à-dire que la diffusion est plus rapide). L'amplitude de l'aimantation pour  $t = 2\tau$  est  $M(2\tau) = M_0 \exp[-\frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D_s \tau^3]$ . La séquence précédente est donc une mesure de  $D_s$ , à condition que le gradient  $\vec{G}$  soit connu. Cette mesure se fait à l'instant  $2\tau$  pour lequel l'aimantation est uniforme : le signal  $\langle M_+ \rangle$  passe alors par un maximum très accusé, d'où provient l'appellation d'écho de spin.

#### b) Discussion de la méthode

Les idées directrices du calcul [99] sont les suivantes :

- Puisque  $\langle M_+ \rangle = 0$  sur toute la cellule (sauf à l'instant des échos) il faut calculer  $M_+(\vec{r})$ .

- Le régime d'équilibre entre l'action du gradient et l'action de la diffusion n'est jamais atteint [sauf pour  $M_+(\vec{r}) \equiv 0$ ]. La vitesse d'évolution est donc de l'ordre de grandeur des temps de diffusion associés à la configuration spatiale de  $\vec{M}(\vec{r})$ , temps très inférieurs à  $\tau_{11}$ .

- L'évolution de  $M_+$  au point  $\vec{r}$  ne dépend que des valeurs de  $M_+$  à l'intérieur d'une sphère de rayon  $\rho$  comparable à la longueur de diffusion associée au temps de diffusion, c'est-à-dire très inférieure à  $R$ . Tout se passe donc comme si le milieu était infini.

De ces idées découle l'hypothèse fondamentale :  $M_+(\vec{r})$  est de la forme  $M(t) \exp[-i\gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})t]$ , la fonction  $M(t)$  ne dépendant pas de  $\vec{r}$  (tous les points  $\vec{r}$  sont équivalents). Nous allons voir qu'il en résulte que  $M(t)$  est réel : la diffusion n'agit que sur le module de l'orientation locale, pas sur sa direction.

Plaçons-nous dans le référentiel tournant au point  $\vec{r}_0$  à la pulsation  $-\gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}_0)$ , et choisissons l'axe  $\vec{u}$  dans la direction de  $\vec{M}$  :

$$M_+(\vec{r}) = M(t) \exp[i\gamma\vec{G}(\vec{r} - \vec{r}_0)t]$$

$$\Delta M_+(\vec{r}) = -\gamma^2 G^2 t^2 M_+(\vec{r}) \text{ puisque } M(t) \text{ ne dépend pas de } \vec{r}.$$

Au point  $\vec{r}_0$ ,  $\vec{M}$  évolue uniquement sous l'effet de la diffusion :

$$\frac{\partial M_+}{\partial t} = D_s \Delta M_+ \quad \text{ou} \quad \frac{dM}{dt} = -D_s \gamma^2 G^2 t^2 M$$

$M(t)$  reste réel et vaut  $M_0 \exp - \frac{1}{3} \gamma^2 G^2 D_s t^3$ .

Il est possible de retrouver ce résultat par un calcul grossier, directement à partir des idées physiques. Pour  $t$  assez grand, c'est-à-dire pour  $\gamma G R t \gg 1$ , l'aimantation  $\vec{M}$  pour  $t$  fixé change plusieurs fois de sens quand le point  $\vec{r}$  traverse la cellule de mesure. Les modes de diffusion excités sont de la forme  $J_1(\beta_n^1 \frac{r}{R})$ , qui sont des fonctions de Bessel s'annulant  $n$  fois entre 0 et  $R$ , et qui sont associés à des temps de diffusion de l'ordre de  $\tau_{n1}$ , c'est-à-dire de l'ordre de  $\frac{R^2}{D_s} \frac{1}{n^2}$ , pour  $l = 1$ . La longueur de diffusion correspondante est  $\rho \approx \sqrt{D_s \tau_{n1}} \approx R/n$ ; c'est aussi la longueur au bout de laquelle l'aimantation  $\vec{M}$  a changé complètement de direction, puisque  $\gamma G R t \approx n\pi$  entraîne  $\gamma G \rho t \approx \pi$ .

L'évolution de l'aimantation au point  $\vec{r}$  est donc déterminée par la diffusion à l'intérieur d'une sphère dont le rayon  $\rho \approx \pi/\gamma G t$  décroît avec le temps. La vitesse d'évolution, qui est l'inverse du temps de diffusion dans cette sphère, croît avec le temps :

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dt} \approx \frac{1}{\tau} \approx \frac{\pi^2}{\rho^2} D_s \approx \gamma^2 G^2 D_s t^2$$

On retrouve l'équation différentielle qui donne le module de  $M_+$ .

c) Comparaison de la méthode des échos de spin et de la méthode de relaxation par inhomogénéités de radio-fréquence.

Nous avons à comparer deux méthodes de mesure de la diffusion de l'orientation. Elles présentent des analogies du point de vue des techniques utilisées pour provoquer l'apparition d'un gradient et détecter la diffusion, mais aussi une différence notable du point de vue de l'amplitude du gradient ainsi créé.

Considérons les premiers instants d'une expérience d'échos de spin, définis par  $t \ll 1/\gamma G R$ . L'aimantation  $\vec{M}$  en un point quelconque  $\vec{r}$  de la cellule a tourné d'un angle  $\gamma \vec{G} \cdot \vec{r} t$  qui est faible (au plus égal à  $\gamma G R t \ll 1$ ). Nous sommes dans les conditions du Chapitre IV, §2)C-a du point de vue de la répartition spatiale de l'aimantation, mais la condition  $t \gg \tau_d$  n'est pas réalisée, puisque le régime d'équilibre dû à la diffusion n'a pas le temps de s'établir. On a donc  $t \ll \tau_d$  :

$$t^2 \ll \frac{1}{\gamma^2 G^2 R^2} \quad \text{et} \quad t \ll \frac{R^2}{D} \quad \text{entraîne} \quad t^3 \gamma^2 G^2 D \ll 1$$

Cette condition signifie que la variation du module de l'aimantation est négligeable, donc que le signal d'écho de spin ne peut être mesuré,

L'atténuation du module de l'aimantation ne devient sensible que pour  $\gamma^2 G^2 D t^3 \approx 1$ . La condition  $t \ll \tau_D$  étant toujours vérifiée, on en déduit  $\gamma G R t \gg 1$ , et la situation est celle décrite au paragraphe précédent : l'aimantation est très fortement inhomogène, et la diffusion se produit entre orientations de sens opposés, séparées par une distance  $\rho \approx \pi/\gamma G t$ . Notons aussi que l'on a  $\gamma G R \gg 1/t \gg 1/\tau_D$ , c'est-à-dire  $\Omega_1 \tau_D \gg 1$ , où  $\Omega_1$  représente en ordre de grandeur l'inhomogénéité magnétique sur la cellule.

La situation est toute différente lors d'une expérience de relaxation par inhomogénéités de radio-fréquence. Il existe un état d'équilibre entre l'action de la radiofréquence inhomogène et l'action de la diffusion, à cause de la condition  $\Omega_1 \tau_D \ll 1$ . La diffusion se produit entre deux orientations distantes de  $R$  et faisant entre elles un angle  $\Omega_1 \tau_D$  faible : c'est une diffusion des composantes transversales. En effet, on peut faire à partir des équations du Chapitre IV, §2)B les observations suivantes :

- Au deuxième ordre en  $\Omega_1$ ,  $\partial M_z / \partial t$  est une grandeur isotrope de la forme  $M_z \alpha^2 \tau_D$ . Elle provient de la partie isotrope du terme  $\Omega_1 M_+$ .
- Le terme  $D \Delta M_z$  est entièrement anisotrope, et ne fait que compenser la partie anisotrope du terme  $\Omega_1 M_+$ .

Revenons en conclusion à la méthode des échos de spin. Nous distinguerons dans l'évolution temporelle du module  $M$  de l'aimantation locale (peu importe qu'elle soit transversale par rapport à  $B_0$ ) les deux phases suivantes :

- $\gamma^2 G^2 D t^3 \ll 1$  : la situation est identique à celle d'une expérience de relaxation par inhomogénéités de radiofréquence, mais la variation relative  $(M - M_0) / M_0$  reste très petite devant 1.
- $\gamma^2 G^2 D t^3 > 1$  : la variation d'amplitude de l'aimantation  $\vec{M}$  devient notable, mais les deux expériences ne sont plus comparables.

Le tableau suivant résume les principales différences entre la méthode des échos de spin et la méthode de relaxation par inhomogénéités de radio-fréquence.

Echos de spin	Inhomogénéités de R.F.
$GR \tau_d \gg 1$ <p>Aimantation complètement inhomogène sur un volume <math>\llcorner R^3</math>, <math>\langle \vec{M} \rangle = 0</math></p> $M = M_0 \exp - (t/T_{1^*})^3$ $T_{1^*} < \tau_d$ <p><math>T_{1^*}</math> dépend de <math>G^2</math> et est indépendant de R</p>	$\Omega_1 \tau_d \ll 1$ <p>Aimantation à peu près homogène sur tout le volume <math>R^3</math></p> $\langle \vec{M} \rangle = \langle \vec{M}_0 \rangle \exp - (t/T_{1^*})$ $T_{1^*} \gg \tau_d$ <p><math>T_{1^*}</math> à résonance dépend de <math>\omega_1^2 R^2 = G^2 R^4</math></p>

### B) SECTION EFFICACE DE DIFFUSION DE L'ORIENTATION

En l'absence d'une théorie rigoureuse de la diffusion de l'orientation, il nous faut, sinon calculer  $D_s$ , du moins essayer de le relier au coefficient de diffusion mutuelle  $D$ .

#### a) Retour sur la section efficace de diffusion des atomes

Nous allons commencer par montrer qu'il existe, parmi les phénomènes de transport, un problème spécifique à la section efficace de diffusion. Ce problème est bien entendu lié à celui de la définition de la diffusion pour des particules identiques, problème qui n'existe pas pour la viscosité et la diffusion de la chaleur.

Considérons une collision entre deux atomes  $^3\text{He}$  identiques. L'état global des deux atomes est symétrique du point de vue spin (état triplet  $I = 1$ ) et doit donc être antisymétrique du point de vue de l'orbite, puisque les atomes sont des fermions. Dans la littérature consacrée à la théorie quantique des phénomènes de transport [105], [112], il est spécifié que l'amplitude de diffusion  $f(\chi)$  doit être remplacée dans les formules par  $f(\chi) \pm f(\pi - \chi)$  suivant que le calcul traite de bosons ou de fermions, sans que le cas de la self-diffusion soit explicitement envisagé. Dans ce cas,  $Q_D$  deviendrait (\*) :

---

(\*) Nous écrivons l'amplitude de diffusion  $\frac{1}{\sqrt{2}} [f(\chi) - f(\pi - \chi)]$  pour pouvoir continuer à parler de section efficace de diffusion d'une particule.

$$Q_D^A = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\chi) \frac{1}{2} |f(\chi) - f(\pi - \chi)|^2 \sin\chi \, d\chi \quad (\text{cas des fermions})$$

Dans cette formule  $\chi$  définit la direction dans laquelle on essaye de détecter l'une quelconque des particules.

Cette formule n'est absolument pas satisfaisante.

• Puisque  $\cos\chi$  est impair par symétrie par rapport à  $\pi/2$ , la section efficace de diffusion est égale à la section efficace de collision antisymétrisée :

$$Q_D^A = \pi \int_0^\pi |f(\chi) - f(\pi - \chi)|^2 \sin\chi \, d\chi$$

Ceci paraît improbable, même aux petits nombres d'onde (longueur d'onde de de Broglie grande devant la portée du potentiel).

• On admet généralement qu'aux grands nombres d'onde tout se passe comme si les particules devenaient discernables. La fonction  $f(\chi)$  n'atteint des valeurs notables qu'autour de  $\chi = 0$ , et le terme d'interférence entre  $f(\chi)$  et  $f(\pi - \chi)$  disparaît [le produit  $f(\chi) f(\pi - \chi)$  est toujours nul]. On doit donc retrouver la section efficace de diffusion de particules discernables, ce qui n'est bien sûr pas le cas :

$$Q_D \rightarrow \pi \int_0^\pi [ |f(\chi)|^2 + |f(\pi - \chi)|^2 ] \sin\chi \, d\chi = 2\pi \int_0^\pi |f(\chi)|^2 \sin\chi \, d\chi$$

quand la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda \rightarrow 0$ .

Notons que cette difficulté est spécifique à la section efficace de diffusion. Elle n'existe pas pour la section efficace de collision :

$$Q^{S,A} = \pi \int_0^\pi |f(\chi) \pm f(\pi - \chi)|^2 \sin\chi \, d\chi$$

pas plus que pour les sections efficaces de viscosité et de diffusion de la chaleur :

$$\begin{aligned} Q_{V,T}^{S,A} &= \pi \int_0^\pi (1 - \cos^2\chi) |f(\chi) \pm f(\pi - \chi)|^2 \sin\chi \, d\chi \\ &= \pi \int_0^\pi |f(\chi) \pm f(\pi - \chi)|^2 \sin^3\chi \, d\chi \end{aligned}$$



b) Rôle de l'effet de symétrie dans les phénomènes de transport

Nous allons d'abord essayer d'évaluer l'importance de l'effet de symétrie dans les phénomènes de transport, avant de revenir au cas particulier de la diffusion de l'orientation.

Il existe deux effets de symétrie dans la théorie des phénomènes de transport pour les particules identiques [112] :

- Dans l'équation de Boltzmann quantique le terme de collision est modifié, parce que la probabilité de passage d'une particule dans une nouvelle cellule de l'espace des phases (correspondant à une nouvelle impulsion  $\vec{p}$ ) dépend de la statistique utilisée. Par rapport au cas des particules discernables, cette probabilité dépend de l'occupation de la nouvelle case : si la case est pleine, elle est augmentée dans le cas de la statistique de Bose-Einstein, diminuée dans le cas de la statistique de Fermi-Dirac (principe d'exclusion de Pauli). Cet effet dépend de la probabilité de recouvrement des paquets d'onde, c'est-à-dire de la quantité  $\lambda^3 N$ , où  $N$  est la densité du gaz. Il est négligeable si l'on a  $\lambda \ll N^{-1/3}$ , ce qui est bien le cas dans nos expériences (fluide de Fermi non dégénéré,  $N^{-1/3} \approx 300 \text{ \AA}$  pour 1 torr à 300 K).

- Pour les mêmes raisons liées au caractère de boson ou de fermion, le calcul de la section efficace de collision est modifié. C'est ce deuxième effet qui nous intéresse puisque c'est le seul observable dans les fluides sous faible densité. Nous allons voir dans quelles conditions il a effectivement une influence sur la valeur des sections efficaces totales.

La contribution du terme d'interférence à la section efficace de diffusion n'a jamais été calculée ; à notre connaissance une expression vraisemblable de la section efficace de diffusion symétrisée ou antisymétrisée (si une telle expression a une signification physique) n'existe pas. On possède par contre de nombreux renseignements sur l'effet de symétrie concernant la section efficace de collision, et les sections efficaces de viscosité ou de diffusion de la chaleur, et ceci aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

Considérons la section efficace totale de collision  $Q$ , qui peut se mettre sous la forme (\*) :

$$Q = Q_0 + Q_1 + \dots + Q_l + \dots$$

$Q_l$  étant la contribution de l'onde partielle de moment cinétique  $l$ . La symétri-

(\*) Ce n'est pas le cas des autres sections efficaces de collision :

$$Q^n = \int_0^\pi 2\pi \sin\chi (1 - \cos^n \chi) |f(\chi)|^2 d\chi \quad n \neq 0$$

sation de  $f(\chi)$  fait disparaître les termes de  $l$  impair :

$$Q^S = 2 [ Q_0 + \dots + Q_{2l} + \dots ]$$

alors que l'antisymétrisation fait disparaître les termes de  $l$  pair :

$$Q^A = 2 [ Q_1 + \dots + Q_{2l+1} + \dots ]$$

L'effet de symétrie ( $Q^A \neq Q^S$ ) n'existe que si les variations de  $Q_l$  sont grandes lorsque  $l$  varie d'une unité, c'est-à-dire en pratique si le nombre d'ondes partielles qui subissent un déphasage notable n'est pas trop grand. Cet effet décroît donc quand l'énergie augmente et qu'interviennent des valeurs de  $l$  de plus en plus grandes ; de plus il est tantôt positif, tantôt négatif, et se moyenne rapidement à zéro lorsque la dispersion des énergies est grande comme dans le cas de la répartition de Maxwell [ 113 ].

Nous pouvons dire aussi qu'aux fortes énergies l'amplitude de diffusion  $f(\chi)$  est fortement anisotrope, n'atteignant une valeur notable qu'autour de la direction  $\chi \approx 0$  (ce qui signifie qu'elle se décompose sur un grand nombre d'harmoniques sphériques  $Y_l^0$ ). Le terme d'interférence est en général très inférieur au carré du module de  $f(\chi)$ , sauf aux environs de  $\chi = \pi/2$  (référentiel du centre de masse) pour lequel  $f(\chi)$  et  $f(\pi-\chi)$  sont comparables [ 114 ] ; mais cette contribution de la diffusion à angle droit reste faible.

En conclusion il apparaît que l'effet de symétrie ne doit se manifester qu'aux très basses températures. Son signe est, a priori, quelconque, et peut changer lorsque la température tend vers zéro.

#### c) Ordre de grandeur de l'effet de symétrie à 4,2 K

Il existe une abondante littérature à propos de l'effet de symétrie, mais elle est difficilement utilisable dans notre cas pour plusieurs raisons.

- Comme nous l'avons déjà dit, elle ne concerne que la section efficace de viscosité (ou de diffusion de la chaleur) et la section efficace de collision cinétique.
- Elle compare en général deux isotopes différents (un boson et un fermion), puisqu'il n'est pas possible de faire varier facilement l'état de spin global au cours de la collision. Or, à énergie égale, deux isotopes de masses différentes ont des longueurs d'onde de de Broglie différentes. Il n'est plus alors possible de séparer l'effet de symétrie de "l'effet de diffraction", qui traduit l'écart entre le calcul classique et le calcul quantique (à énergie donnée) lorsque la longueur d'onde de de Broglie n'est plus négligeable [ 112 ].
- Dans le cas de la section efficace de collision cinétique, elle fournit souvent des renseignements sur les sections efficaces différentielles. Si

elle contient des calculs ou des mesures sur la section efficace totale, celle-ci n'est en général pas intégrée sur la répartition de vitesses qui intervient dans la section efficace de diffusion moyenne  $\overline{Q_D}$  (répartition dérivée de la répartition de Maxwell).

Sur la figure 58, nous reproduisons des courbes donnant la section efficace de viscosité  $\overline{Q_V}$  en fonction de la température, d'après Munn et coll. [115] (1965). Ces courbes ont été calculées avec le potentiel de Lennard-Jones  $4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$ , pour un paramètre de de Boer (ou longueur d'onde réduite [112])  $h/\sigma\sqrt{m\epsilon}$  égal à 3, c'est-à-dire pour des isotopes fictifs de l'hélium de masse voisine de 3. La courbe 1 correspond à un boson, et la courbe 2 à un fermion de spin polarisé à 100 % (également connu dans la littérature sous le nom de "fermion sans spin", puisqu'il conduit à un état de collision toujours anti-symétrique du point de vue orbital). On a aussi représenté deux combinaisons linéaires de ces deux sections efficaces, avec les proportions 1/2 et 1/2 correspondant à la section efficace non symétrisée, et 1/4 et 3/4 correspondant à la section efficace de  $^3\text{He}$  non polarisé [112].

L'effet de symétrie dans le cas de notre expérience correspondrait à la différence entre les deux dernières courbes :

$$\frac{1}{4} (Q^S + 3Q^A) - \frac{1}{2} (Q^S + Q^A) = \frac{1}{4} (Q^A - Q^S)$$

c'est-à-dire au quart de la différence entre le fermion polarisé à 100 % et le boson. Pour la viscosité cet effet est de l'ordre de 10 % à 4,2 K, et il devient négligeable au-dessus de 10 K.

D'autres calculs des coefficients de viscosité et de diffusion de la chaleur figurent dans les références [24], [116], [117]. Les auteurs ont aussi calculé le coefficient de diffusion de l'orientation  $D_s$ , à partir d'un modèle simple qui sera discuté dans les pages suivantes.

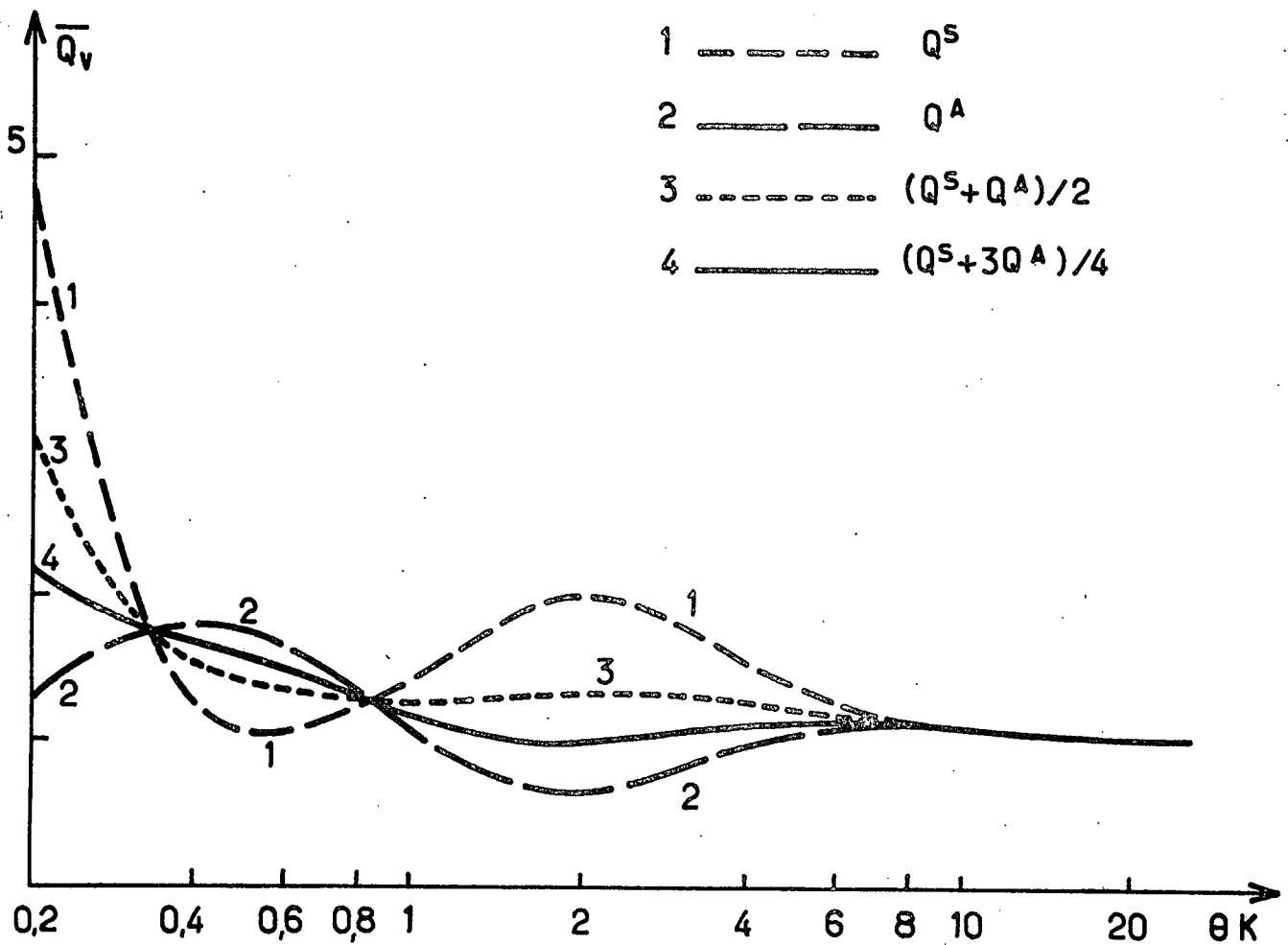
### C) MODELE SIMPLE DE LA DIFFUSION DE L'ORIENTATION

#### a) Le modèle du "mélange (+1/2, -1/2)"

Nous avons décrit au Chapitre IV, §B et au §A de ce Chapitre les deux expériences de diffusion de l'orientation qui ont effectivement permis une mesure du coefficient  $D_s$  dans  $^3\text{He}$  pur. Ces deux expériences sont relativement complexes et ont donné lieu à une assez longue discussion.

Une expérience plus facile à interpréter consisterait à mesurer le temps de relaxation sur la paroi lorsque celle-ci est complètement désorientante

Fig. 58



Section efficace de viscosité  $\overline{Q}_v$  (en unités arbitraires) en fonction de la température, d'après Munn et coll.<sup>[115]</sup>, calculée avec le potentiel de Lennard - Jones

Les courbes ont été tracées pour un isotope de l'hélium de masse voisine de 3 dans 4 cas.

- 1 : boson ( $Q^S$ ).      2 : fermion de spin polarisé à 100% ( $Q^A$ ).  
 3 : particules discernables.      4 : fermion de spin 1/2 non orienté .

[ $\alpha = 1$ , voir Chapitre I, §1)A-c]. Après amortissement des modes d'ordre plus élevé, on observe l'évolution du mode fondamental de la diffusion de l'aimantation avec pour condition aux limites l'aimantation nulle sur la paroi [30] :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{\pi^2}{R^2} D_s \quad (\text{échantillon sphérique de rayon } R)$$

De cette formule on déduit la valeur de  $D_s$  si l'on connaît  $R$  et si ce dernier est beaucoup plus grand que le libre parcours moyen  $\lambda$  (\*).

Une telle expérience a déjà été faite par Luszczynski et coll. [26], et par Chapman [27]. Elle n'a pas donné lieu à proprement parler à une mesure de  $D_s$ , mais elle a plutôt servi à vérifier la condition de relaxation forte sur la paroi. Cette mesure présente un risque d'erreur systématique si  $\alpha$  n'est pas très grand par rapport à  $\lambda/R$ , la valeur de  $1/T_R$  dépendant au premier ordre de la quantité  $\lambda/R\alpha$  [31] :

$$\frac{1}{T_R} = \frac{\pi^2}{R^2} D_s \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{\lambda}{R} \frac{2 - \alpha}{\alpha} \right)$$

Mais cette difficulté devrait pouvoir être surmontée en opérant sur plusieurs cellules de rayons différents.

L'interprétation d'une telle expérience est beaucoup plus facile. L'aimantation  $\vec{M}(\vec{r})$  a une direction constante, et seul le module dépend du point  $\vec{r}$ . Prenons comme axe de quantification la direction de  $\vec{M}$  : en chaque point le fluide peut être décrit par un mélange d'atomes  $^3\text{He}(+1/2)$  dont la composante  $m_I$  du spin nucléaire vaut  $+1/2$ , et d'atomes  $^3\text{He}(-1/2)$  dont cette composante vaut  $-1/2$ . En d'autres termes, la matrice densité est diagonale, les deux éléments étant  $\frac{1}{2} \pm \langle S_z \rangle$ .

Nous pouvons maintenant utiliser tous les résultats rappelés au §1)A de ce Chapitre, à propos de la diffusion dans les mélanges binaires.

- La diffusion de l'orientation s'interprète comme la diffusion de concentration dans le mélange  $^3\text{He}(+1/2) - ^3\text{He}(-1/2)$  dont les proportions dépendent du module de l'aimantation  $M(\vec{r})$ .

- Le coefficient de diffusion  $D_s$  ne dépend pratiquement pas de la concentration, c'est-à-dire de l'aimantation.

(\*) La véritable condition aux limites est que le flux d'aimantation émis par la paroi vers le centre soit nul. Or ce flux, pour une sphère de rayon  $r$ , est proportionnel à la densité en  $r + \frac{2}{3}\lambda$  [31].

•  $D_s$  est le coefficient de diffusion mutuelle du mélange (+1/2, -1/2). La section efficace de diffusion ne fait intervenir que les collisions entre  $^3\text{He}(+1/2)$  et  $^3\text{He}(-1/2)$ ; c'est-à-dire entre des particules discernables. Elle est égale à  $\frac{1}{2} [Q_D^A + Q_D^S]$ , et le coefficient de diffusion  $D_s$  se confond avec le coefficient de diffusion non-symétrisé  $D_n$ .

b) Historique du modèle "mélange (+1/2, -1/2)"

Le modèle précédent n'a pas été développé à l'occasion de l'expérience décrite ci-dessus, mais dans le but d'interpréter les mesures par la méthode des échos de spin, et de faire face aux problèmes posés par la symétrisation de la section efficace de diffusion [§2)B-a].

En 1954, Cohen et coll. [118] ont calculé le coefficient de self-diffusion de  $^3\text{He}$  en écrivant la section efficace de diffusion sous la forme [112] :

$$Q_D = \frac{3}{4} Q_D^A + \frac{1}{4} Q_D^S$$

$Q_D^A$  et  $Q_D^S$  étant les sections efficaces de diffusion calculées avec l'amplitude de diffusion respectivement antisymétrisée et symétrisée, c'est-à-dire associées aux états de spin total respectivement  $S = 1$  (symétrique) et  $S = 0$  (antisymétrique). Les coefficients  $3/4$  et  $1/4$  résultent de la moyenne sur tous les états de spin lors de la collision (poids statistiques des états triplet et singulet). Le résultat à 4,2K est  $D = 80,0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur est en désaccord avec toutes les expériences de diffusion dans  $^3\text{He}$ , comme nous le verrons au §3)B.

La raison de ce désaccord a été signalée par Emery [119]. Comme nous l'avons dit au §2)B-a, la symétrisation ou l'antisymétrisation de  $f(\chi)$  a pour effet de faire disparaître le terme en  $\cos\chi$  dans la section efficace de diffusion. Le calcul de Cohen et coll. aboutit donc à :

$$Q_D^A = Q^A, \quad Q_D^S = Q^S \quad \text{et} \quad Q_D = Q$$

Ces identités devraient être valables à toutes les énergies, or il existe deux raisons de penser qu'elles ne sont pas vérifiées aux énergies élevées :

• Une raison théorique exposée au §2)B-a. Aux grands nombres d'onde, les sections efficaces totales symétrisée et non symétrisée doivent tendre l'une vers l'autre, et tout se passe comme si les particules étaient discernables. Ceci bien sûr n'est pas vrai pour les sections efficaces différentielles, qui exigent une grande définition en direction, donc des paquets d'onde très étendus qui interfèrent toujours [120].

◦ Une raison expérimentale. Le coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  à 300 K, mesuré par notre méthode, est de  $1440 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . La section efficace de diffusion correspondante est  $\overline{Q_D} = 14 \text{ \AA}^2$  : elle est la même que celle déduite du coefficient de diffusion  $D_{34}$  à 300 K [voir §3)A-b]. A cette température, la contribution des effets de symétrie est donc négligeable, et  $\overline{Q_D}$  diffère de  $\overline{Q}$  qui vaut  $35 \text{ \AA}^2$  comme pour  $^4\text{He}$  (★).

Le modèle du "mélange (+1/2, -1/2)" de Emery a deux avantages :

• Il repose sur une approche intuitive de la diffusion : toute expérience de diffusion doit mettre en jeu au moins deux espèces discernables, par exemple  $^3\text{He} (+1/2)$  et  $^3\text{He}(-1/2)$  [116], [119]. On en déduit une expression cohérente de la section efficace de diffusion de l'orientation. De plus, un modèle analogue a été utilisé dans la théorie de l'échange de métastabilité [Chapitre III, §1)A].

• Il conduit à une valeur du coefficient de diffusion  $D_n$  en bon accord avec les expériences sur  $^3\text{He}$  [26] et  $\text{H}_2$  [121].

#### c) Discussion du modèle

Le modèle proposé par Emery est étayé par un calcul présenté dans la référence [119], et utilisant une équation de Boltzmann quantique valable pour un spin 1/2. Cette équation est résolue dans l'approximation des orientations faibles, c'est-à-dire dans le cas où l'environnement d'un spin est sensiblement isotrope. On trouve que le coefficient de diffusion est indépendant de la direction de  $\vec{M}$ , et vaut effectivement  $D_n$ . L'interprétation physique de la disparition du terme d'interférence est la même que celle donnée au §1)A-c : du fait de la conservation de l'impulsion, la collision de deux spins identiques ne contribue pas au flux de l'aimantation.

Le modèle du "mélange (+1/2, -1/2)" et le calcul de la référence [119] sont bien adaptés à la description d'une expérience d'échos de spin. Nous avons vu que dans une telle expérience le module de l'aimantation, dans le référentiel tournant, évolue sous l'effet de la diffusion. Sa vitesse d'évolution est à chaque instant égale à l'inverse du temps de diffusion des modes présents dans la cellule, et tout se passe comme si l'on observait la diffusion mutuelle de deux aimantations de sens opposés. Notons qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser

(★) On remarquera que même à 300 K le terme d'interférence peut être encore différent de zéro après la moyenne sur les angles de diffusion, et ne disparaître qu'après la moyenne sur les vitesses (cas de la section efficace de collision de  $^4\text{He}$  [113]).

un gradient de champ permanent : il suffit d'utiliser un gradient pulsé assez intense pour induire des modes de diffusion d'ordre élevé, la décroissance du module de l'aimantation devenant alors exponentielle [ 109 ].

En ce qui concerne les expériences de relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence, nous devons renoncer au point de vue microscopique, puisqu'il n'est pas possible de définir la self-diffusion aux basses températures, lorsque la théorie quantique est seule utilisable. Nous allons adopter le point de vue macroscopique, et admettre la validité du modèle du "mélange (+1/2, -1/2)". Cette hypothèse devra à l'avenir être confirmée par une théorie complète de la diffusion de l'orientation, car plusieurs difficultés subsistent.

- L'évolution de l'aimantation  $M_z$  avec le temps de relaxation  $T_1^*$  est liée à l'excitation d'un mode de diffusion de l'orientation transversale  $M_+$ , mais par l'intermédiaire du gradient de champ de radiofréquence  $\Omega_1$ . Ce dernier ne joue pas seulement un rôle de préparation du système ; il est inséparable du signal détecté, ce qui distingue la méthode de relaxation par inhomogénéités de radiofréquence des autres méthodes de mesure du coefficient de diffusion de l'orientation.

- Dans le même ordre d'idée,  $T_1^*$  est beaucoup plus long que n'importe quel temps caractéristique des modes de diffusion.

- L'interprétation physique des équations fait intervenir la diffusion de l'aimantation transversale  $M_+$ , alors le fluide est essentiellement aimanté suivant Oz. Il n'est plus possible de décrire les spins par une matrice densité diagonale par rapport à la direction de quantification  $M_+$ , et le modèle du "mélange (+1/2, -1/2)" devra être révisé.

En dépit de ces remarques, nous admettons que le coefficient mesuré par la méthode de relaxation par inhomogénéités de radiofréquence est le coefficient de diffusion non symétrisé  $D_n$ , et nous allons discuter le résultat des mesures.

### III) Mesure des coefficients de diffusion à 4,2 K

Nous avons vu dans le Chapitre IV que la méthode de "relaxation par inhomogénéités de champ de radio-fréquence" permet une mesure du coefficient de diffusion pour les corps paramagnétiques. Elle a été utilisée pour la première fois par M. Leduc lors d'une mesure du coefficient de diffusion de l'orientation



$D_s$  de  $^3\text{He}$  à 300 K, mesure effectuée à l'occasion des vérifications expérimentales de la théorie. Nous avons répété l'expérience à 4,2 K pour mesurer le coefficient de diffusion de l'orientation dans  $^3\text{He}$  et le coefficient de diffusion  $D_{34}$  de  $^3\text{He}$  dans  $^4\text{He}$  ( $^3\text{He}$  en traces dans  $^4\text{He}$ ).

La mesure de  $D_{34}$  à 4,2 K procure un élément de comparaison avec d'autres méthodes, car le coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  dans  $^4\text{He}$  ne pose pas de problèmes théoriques particuliers.

## A) MESURES DE D

### a) Dispositif expérimental

Nous allons décrire la méthode expérimentale utilisée aussi bien à 4,2 K qu'à 300 K, et nous préciserons pour terminer les caractéristiques particulières qui dépendent de la température.

Il ressort clairement du Chapitre IV, §3)B que, pour faire une mesure du coefficient de diffusion des atomes, on a intérêt à utiliser une configuration de champ RF inhomogène telle que le mode le plus bas ( $n = 1 = 1$ ) intervienne seul. C'est ce que nous avons réalisé avec une bonne précision grâce aux bobines en position de Holtzheim de diamètre 30 cm. Nous avons vu que la détermination de  $\tau_{11}$  peut se faire par deux méthodes différentes. D'une part, on peut enregistrer un réseau de courbes de résonance larges pour différentes intensités  $\Omega_1$  du champ de radiofréquence ; on mesure alors leur largeur à mi-hauteur, dont on extrapole la valeur à  $\Omega_1$  nul. D'autre part, on peut utiliser la technique des transitoires de relaxation, qui fournit  $\tau_{11}$  par une unique courbe correspondant à une valeur quelconque de  $\Omega_1$ . La seconde méthode apparaît en pratique plus précise que la première, car elle ne nécessite pas d'extrapolation à  $\Omega_1 = 0$ . Elle est d'ailleurs beaucoup plus simple d'emploi et aussi plus rapide (au moins dans le cas de  $^3\text{He}$ , où l'enregistrement sans distorsion des courbes de RMN est très long, étant données les grandes constantes de temps de réponse du système atomique).

Rappelons la formule (IV-6) qui donne le temps de relaxation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle \tau_{11}/4}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau_{11}^2}$$

Il n'est pas possible de calculer  $\tau_{11}$  à partir par exemple de  $T_1^*$  ( $\omega = \omega_0$ ), car le "champ de radiofréquence efficace"  $\sqrt{\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle}$  est mal connu. On déduit donc  $\tau_{11}$  de la largeur de la lorentzienne  $1/T_1^*$  fonction de  $\omega_0 - \omega$ , qui est indépendante de  $\langle \Omega_{1\perp}^2 \rangle$ . Plus précisément, on trace les demi-droites :

$$\frac{T_1^0 T_1}{T_1^0 - T_1} \text{ fonction de } (B_0 + \frac{\omega}{\gamma})^2, B_0 > -\frac{\omega}{\gamma} \text{ et } B_0 < -\frac{\omega}{\gamma}$$

Le tracé de ces demi-droites exige bien entendu la connaissance de  $\omega/\gamma$  (c'est-à-dire du champ magnétique correspondant à la fréquence de la radiofréquence), et de  $T_1^0$  (temps de relaxation en l'absence de gradient de radiofréquence).

L'intensité du champ de radiofréquence est choisie de telle sorte que  $T_1^*$  puisse varier d'un facteur de l'ordre de 10 entre une valeur minimum  $\langle \Omega_{11}^2 \rangle \tau_{11}/4$  (pour  $\omega_0 = \omega$ ) nettement plus grande que la constante de temps de la détection et une valeur maximum comparable à  $T_1^0$  pour que la précision sur la mesure de  $T_1^* = T_1^0 T_1 / (T_1^0 - T_1)$  reste satisfaisante (pour  $T_1^* \gg T_1^0$  la précision est divisée par  $T_1^* / T_1^0$ ). En pratique on fait varier  $T_1^*$  entre 10 et 100 s.

La demi-largeur de la lorentzienne  $1/T_1^*$  fonction de  $\omega_0 - \omega$  est de l'ordre de 70 mG à 300 K, et les instabilités du champ magnétique du laboratoire ne sont pas gênantes. Il n'en est pas de même à 4,2 K, température pour laquelle la demi-largeur tombe à 5 mG ; il en résulte des fluctuations aléatoires de  $\omega_0 - \omega$  d'une courbe transitoire à une autre, pouvant atteindre 10 %. Ces fluctuations de  $\omega_0 - \omega$  sont gênantes, et, à précision sur  $\tau_{11}$  égale, les mesures à 4,2 K sont beaucoup plus longues qu'à 300 K.

Les mesures ont été faites dans des champs magnétiques statiques allant de 3 à 10 G, sur des cellules de diamètre  $\phi = 6$  cm, afin de diminuer l'erreur sur la valeur du rayon R. L'intensité moyenne du champ de radiofréquence inhomogène  $\sqrt{\langle \Omega_{11}^2 \rangle}$  était de l'ordre de 1 mG à 300 K, et de 0,2 mG à 4,2 K.

#### b) Résultats

• A la température de 300 K, pour  $^3\text{He}$  pur, la valeur du coefficient de diffusion  $D_s$  de  $^3\text{He}$  que nous adoptons est celle qui est déduite de la figure 59 ; nous y avons porté les valeurs de  $\tau_{11}$  trouvées par la méthode des transitoires de relaxation, en fonction de la pression d'hélium, dans des cellules de rayon R constant. De la pente de la droite obtenue, on déduit à l'aide de la formule (IV, 34) :

$$D_s = (1440 \pm 80) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{à } (1 \text{ torr mesuré à } 300 \text{ K})$$

La barre d'erreur indiquée pour  $D_s$  provient essentiellement de l'incertitude sur la pression (mesurée à l'aide d'une jauge Mac-Léod) et sur le rayon intérieur de la cellule. Le temps de diffusion lui-même est déterminé avec une précision bien supérieure à celle du coefficient  $D_s$ .

• A 4,2 K, toujours pour  $^3\text{He}$  pur, le coefficient  $D_s$  déduit de la droite de pente la plus faible de la figure 60 vaut :

Fig - 59.

Temps de diffusion fonction de la pression à 300K

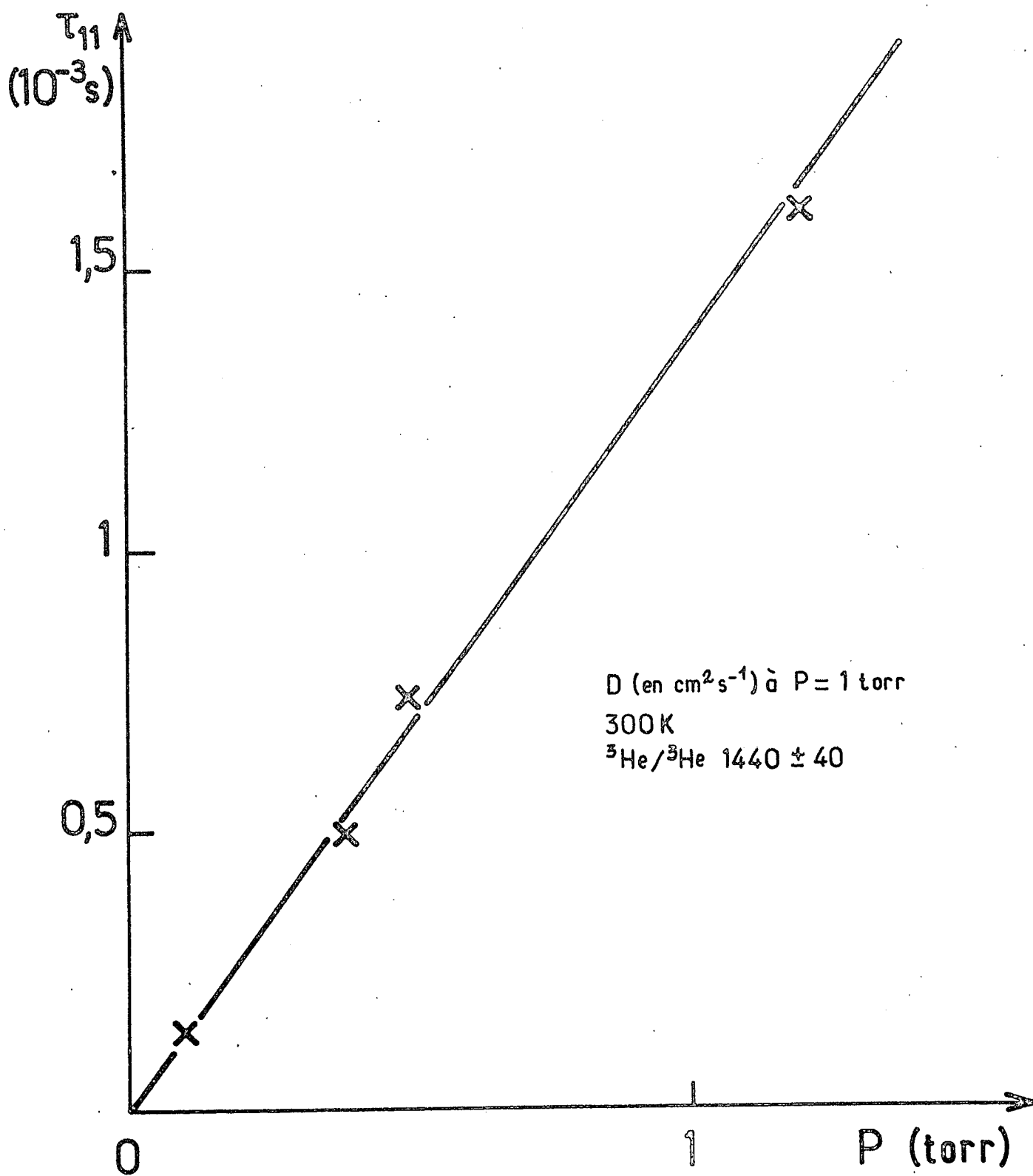
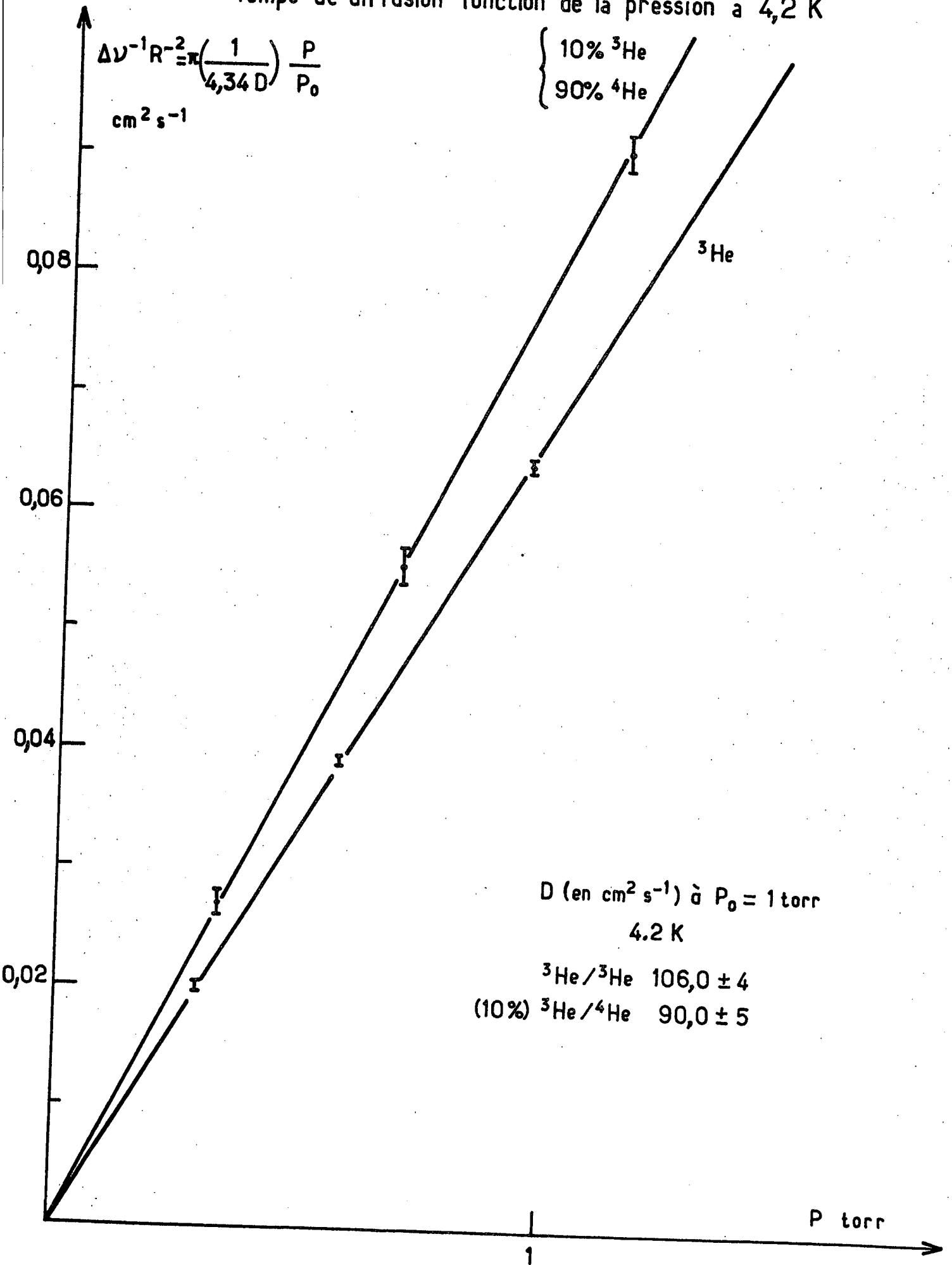


Fig. 60

Temps de diffusion fonction de la pression à 4,2 K



$$D_s = (106 \pm 4) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{à} \quad (1 \text{ torr mesuré à } 300 \text{ K})$$

La droite tient compte du fait que toutes les cellules n'ont pas tout à fait le même diamètre. Elles ne sont d'ailleurs pas exactement sphériques, et nous avons essayé aussi d'en tenir compte ; la relation entre le rayon intérieur d'une cellule et ses dimensions extérieures a été déterminée par la mesure du volume intérieur avant le remplissage.

• Nous avons mesuré enfin à 4,2 K le coefficient de diffusion  $D_{34}$  d'un mélange contenant 10 % de  $^3\text{He}$  et 90 % de  $^4\text{He}$  (droite de pente la plus forte de la figure 60). On trouve :

$$D_{34} (0,1 - 0,9) = (90,0 \pm 5) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{à} \quad (1 \text{ torr mesuré à } 300 \text{ K})$$

Pour les expériences à 4,2 K les pressions ont été mesurées (à température ordinaire) à l'aide d'une jauge de précision Texas Instruments 145-01. Mais les remplissages avec des mélanges gazeux ( $^3\text{He} - \text{H}_2$  et  $^3\text{He} - ^4\text{He} - \text{H}_2$ ) impliquent l'utilisation de réservoirs annexes que l'on met en communication avec la cellule. La détermination finale de la pression dépend de la mesure du volume de ces réservoirs, et la précision se trouve limitée à 1,5 %.

Les barres d'erreur indiquées tiennent compte de toutes ces causes d'erreurs. Là encore, la précision sur la pente des droites (1,5 % et 2 %) est bien supérieure à la précision sur la valeur de D.

#### c) Discussion des erreurs systématiques à 4,2 K

Une première cause éventuelle d'erreur systématique réside dans le phénomène d'adsorption sur la paroi d'hydrogène solide, qui a pour effet de diminuer la densité dans la cellule (voir Chapitre I, §1) A-a). Cette dernière, exprimée en terme de pression à 300 K, n'est plus que :

$$P_0 \frac{N}{N_0} = \frac{P_0 N}{N + 3n/R} \quad \text{puisque} \quad \frac{4}{3} \pi R^3 N_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 N + 4 \pi R^2 n$$

Si la paroi est saturée ( $n \approx 1/s$ , Chapitre I, §1) C-c), l'erreur sur la densité peut être importante, puisque  $3/sRN$  est de l'ordre de 0,1 pour une cellule remplie sous la pression de 0,3 t. Dans ce cas la pression effective P vaut :

$$P \approx P_0 \left(1 - \frac{3}{sRN_0}\right) = P_0 - \frac{3}{sR} \frac{P_0}{N_0} = P_0 - \frac{3}{sR} k\theta_0$$

puisque  $P_0 = N_0 k\theta_0$ , ( $\theta_0$  est la température de remplissage). La pression  $3k\theta_0/sR$  est de l'ordre de  $30 \cdot 10^{-3}$  t (avec  $s \approx 10 \text{ \AA}^2$ ). La courbe  $\tau_D$  fonction de  $P_0$  est toujours une droite, mais  $\tau_D$  s'extrapole à zéro pour la pression  $P_0 = 3k\theta_0/R$ .

L'expérience appelle alors deux remarques :

- Les droites expérimentales ne présentent aucun décalage de zéro, à  $5 \cdot 10^{-3}$  t près. Ceci signifie que la paroi n'est pas saturée, ou bien que  $s$  est au moins égal à  $60 \text{ \AA}^2$ . Dans tous les cas, il en résulte une erreur sur  $D$  au plus égale à 0,5 %.

- Il semble que l'on soit plutôt dans le cas  $3n/RN \approx t_s/T_v$ , avec  $t_s/T_v \leq 10^{-2}$ . Rappelons qu'à 4,2 K, sur enduit d'hydrogène,  $T_R$  est susceptible de connaître d'importantes variations si la température diminue, ce qui suggère que la paroi est encore loin de la saturation (voir Chapitre II, §3) B-d).

La deuxième cause possible d'erreur réside dans une augmentation de la température des atomes fondamentaux, du fait de la présence de la décharge. Appelons  $\theta_e$  l'énergie des électrons (exprimée en degrés K),  $N_e$  leur densité. Au cours d'une collision électron-atome, l'énergie cédée à l'atome est de l'ordre de  $10^{-4} \theta_e$ , c'est-à-dire 3K en prenant  $\theta_e = 3 \cdot 10^4$  K (2,5 eV) ; on voit que le transfert d'énergie est loin d'être négligeable.

Cette énergie est immédiatement répartie entre de nombreux atomes et "homogénéisée". En effet, soit  $\bar{\omega}_f$  la fréquence de collision d'un atome fondamental sur les électrons, avec  $\bar{\omega}_f = 10^2 \text{ s}^{-1}$  en supposant  $N_e/N \approx 10^{-7}$  (cas d'une décharge forte [29]),  $N = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $P = 0,6\text{t}$ ), une vitesse relative de  $10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et une section efficace de transfert d'impulsion de  $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [90]. La fréquence  $\bar{\omega}_f$  est très inférieure à la fréquence de collisions sur les fondamentaux  $1/\tau_{ic}$  qui vaut  $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ , d'où la diffusion rapide de cet excès d'énergie.

Calculons l'énergie fournie par les électrons aux atomes, par unité de volume et par seconde, en introduisant  $\bar{\omega}_e$ , fréquence de collision d'un électron sur les fondamentaux :

$$10^{-4} \theta_e \bar{\omega}_e N_e = 10^{-4} \theta_e \bar{\omega}_f N \quad \text{puisque } \frac{\bar{\omega}_e}{N} = \frac{\bar{\omega}_f}{N_e}$$

Appelons  $\Delta\theta$  la différence de température entre les atomes et le thermostat (paroi à la température de 4,2 K) et calculons la puissance cédée au thermostat par les atomes, en supposant un coefficient d'accommodation de 1 (ce qui veut dire que les atomes quittent la paroi avec une énergie moyenne de 4,2 K) :

$$\Delta\theta \frac{1}{T_v} N$$

En écrivant l'équilibre thermique du gaz, on trouve :

$$\Delta\theta \approx 10^{-4} \theta_e \bar{\omega}_f T_v = 10^{-6} \theta_e = 3 \cdot 10^{-2} \text{ K}$$

On trouve que la différence de température est négligeable : la décharge ne "chauffe" pas les atomes fondamentaux.

Du point de vue expérimental, aucune différence significative n'a été observée entre les mesures effectuées avec une décharge faible, et celles effectuées avec une décharge moyenne 2 ou 3 fois plus lumineuse.

La dernière cause d'erreur réside dans une variation au cours du temps de la pression dans la cellule. Elle a été discutée à la fin du Chapitre III, et devrait avoir été éliminée lors de nos mesures.

## B) DISCUSSION DES RESULTATS

Nous allons d'abord discuter la valeur trouvée pour le coefficient de diffusion de l'orientation dans  $^3\text{He}$ , car elle intervient dans la détermination de  $D_{34}$  (coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  en traces dans  $^4\text{He}$ ).

### a) Comparaison avec les expériences d'échos de spin

En 1962, Luszczynski et coll. ont mesuré le coefficient de diffusion de l'aimantation dans  $^3\text{He}$  sous forte densité (entre 9 et  $60 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ ) et à basse température. Le résultat publié dans la référence [26] est  $D_s = 110 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , toujours ramené à 1 torr mesuré à 300 K, et il peut être considéré comme en assez bon accord avec le nôtre. Mais dans leur travail théorique [116] Monchick et coll. font allusion à de nouvelles mesures des auteurs précédents et utilisent la valeur  $D_s = 95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  avec la référence "communication privée". Par la suite, c'est cette valeur de  $D_s$  qui fera autorité lors des comparaisons de l'expérience avec les calculs utilisant divers types de potentiel He - He (par exemple dans la référence [117]).

Même la valeur  $D_s = 95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ne peut être considérée comme absolument en désaccord avec la nôtre. Luszczynski et coll. admettent une incertitude d'au moins  $\pm 3\%$  sur la valeur du gradient de champ G, en reconnaissant que cette évaluation est délicate. En effet le gradient est produit par des bobines connectées en sens opposé (bobines de "Holtzheim"), mais il est fortement perturbé par la présence des pièces polaires de l'électro-aimant (sa valeur est supérieure de 60 % à celle du gradient créé par les mêmes bobines isolées). Il doit être mesuré dans les conditions mêmes de l'expérience, et une telle opération est effectivement délicate. C'est même là un des inconvénients majeurs de la technique des échos de spin par rapport à celle de relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence.

La valeur de  $D_s$  est obtenue par la mesure du rapport des amplitudes de deux échos séparés par l'intervalle de temps  $2\tau$ , rapport qui vaut

$\exp[-\frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D_s \tau^3]$ . L'erreur sur  $D_s$  est d'au moins  $\pm 6\%$  pour l'expérience décrite dans la référence [26], et nous pouvons dire que la barre d'erreur recoupe presque la nôtre même si nous admettions la valeur corrigée de  $95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Nous ignorons si cette correction s'est accompagnée ou non d'une nouvelle évaluation de l'incertitude.

Le fait que la mesure de Luszczyński et coll. soit compatible, de justesse, avec la nôtre, ne doit pas faire oublier qu'il peut exister un écart systématique qui serait dû au fait que les deux expériences ne mesurent peut-être pas la même grandeur.

Nous avons déjà envisagé la possibilité de mesurer  $D_s$  par l'intermédiaire du temps de relaxation sur une paroi complètement désorientante [(2)C-a]. Chapman [27] a trouvé  $D_s = 94 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 4,2 K (ramené à la densité correspondant à 1 torr à 300 K) : c'est une valeur très proche de la valeur obtenue par la méthode des échos de spin. Il est difficile de parler d'une mesure de  $D_s$ , car l'auteur ne donne pas l'incertitude sur la valeur du rayon  $R = 0,4 \text{ cm}$  (la pente de la droite  $T_R$  fonction de la densité est mesurée à mieux que 2% près).

Nous allons maintenant calculer et discuter la valeur de  $D_{34}$ .

#### b) Valeur de $D_{34}$

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion d'un mélange 10%  $^3\text{He}$  - 90%  $^4\text{He}$ . Il nous faut en déduire une valeur indépendante des proportions.

- $D_{34}$  (0,1 - 0,9) n'est pas le coefficient de diffusion du mélange  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$ , indépendant de la concentration en première approximation. Cette interprétation est à rejeter : il n'y a aucun gradient de concentration de  $^3\text{He}$  dans  $^4\text{He}$  au cours de l'expérience, si l'on suppose négligeables les forces exercées sur un atome  $^3\text{He}$  par le gradient de champ de radiofréquence.

- $D_{34}$  (0,1 - 0,9) est le coefficient de diffusion d'un mélange  $^3\text{He}$  (+1/2) dans  $^3\text{He}$  (-1/2) lui-même mélangé à un "gaz tampon" de  $^4\text{He}$ . La diffusion dans ce mélange ternaire est décrite par un seul coefficient, puisqu'il n'y a qu'une seule variable [le gradient de concentration de  $^3\text{He}$  (+1/2) est égal et opposé au gradient de  $^3\text{He}$  (-1/2)]. Puisque les masses des deux corps qui diffusent sont égales, la formule générale se simplifie [106] [le référentiel du centre de masse coïncide avec le référentiel de la cellule, comme nous l'avons dit (1)A-a]. Les deux "composantes" du gaz  $^3\text{He}$  sont désignées par  $\pm$ , leur coefficient de diffusion par  $D_s$ , et la densité de  $^4\text{He}$  par  $N_4$ . Nous allons retrouver la formule du coefficient de diffusion (classique) de  $^3\text{He}$  dans le mélange ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) :

$$N_{\pm} \vec{V}_{\pm} = - \frac{N D_s D_{34}}{(N_+ + N_-) D_{34} + N_4 D_s} \vec{\nabla} N_{\pm}$$



$$\frac{1}{D_{34}(0,1-0,9)} = \frac{N_3}{N} \frac{1}{D_S} + \frac{N_4}{N} \frac{1}{D_{34}} \quad (N_3 = N_+ + N_-)$$

Nous en déduisons la valeur du coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  dans  $^4\text{He}$  :

$$D_{34} = (88,5 \pm 5) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ à } 4,2 \text{ K pour (1 torr mesuré à } 300 \text{ K).}$$

#### c) Comparaison avec les autres valeurs de $D_{34}$

Le coefficient  $D_{34}$  a été mesuré par Bendt [103] entre 1,74 K et 300 K par une méthode de pont de diffusion associé à un spectrographe de masse. La valeur trouvée à 4,2 K est  $D_{34} = (87,0 \pm 2) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , en bon accord avec la nôtre.

L'accord de notre valeur de  $D_{34}$  avec la théorie est également bon [116], mais la valeur du coefficient de diffusion à une seule température ne permet pas de tester efficacement la validité d'une forme analytique choisie pour représenter le potentiel d'interaction He - He.

Le coefficient de diffusion  $D_{34}$  vaut  $1310 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 300 K, et il correspond à une section efficace de diffusion moyenne  $\overline{Q}_D = 14 \text{ \AA}^2$ . Cette section efficace de diffusion croît de façon monotone quand la température décroît, et atteint  $24 \text{ \AA}^2$  à 4,2 K. Sur le même intervalle de température, la section efficace élastique  $\overline{Q}$  croît de  $35 \text{ \AA}^2$  à  $55 \text{ \AA}^2$  [120] ; on a donc toujours  $\overline{Q}_D < \overline{Q}$  et on constate que les variations de  $\overline{Q}_D$  suivent grossièrement celles de  $\overline{Q}$  (\*).

A 4,2 K, le moment cinétique orbital des atomes entrant en collision est de l'ordre de 5 en unités  $\hbar$ . Plusieurs valeurs du moment cinétique interviennent dans l'expression de l'onde diffusée, et l'amplitude de diffusion  $f(\theta)$  reste nettement anisotrope, correspondant à un "lobe de diffusion" pointant dans la direction  $\theta = 0$ . Dans ces conditions on comprend que l'on ait encore, à 4,2 K,  $\overline{Q}_D < \overline{Q}$ , à cause de la présence du facteur  $1 - \cos\theta$  dans l'expression de la section efficace de diffusion.

Par contre, pour des températures très basses, et dans l'hypothèse où  $\overline{Q}$  n'augmente pas trop vite quand la température diminue, le moment cinétique mis en jeu dans une collision devient inférieur à  $\hbar$  en moyenne. Dans l'onde diffusée, c'est l'onde de moment cinétique nul à symétrie sphérique (onde S) qui devient prépondérante, et alors les valeurs de  $\overline{Q}_D$  et de  $\overline{Q}$  doivent tendre l'une vers l'autre.

#### d) Comparaison des mesures de $D_S$ et de $D_{34}$

Les deux valeurs expérimentales de  $D_{34}$  à 4,2 K sont en bon accord entre elles et avec la valeur théorique calculée à l'aide du potentiel de Lennard-Jones [116]. Nous garderons  $D_{34} = 88 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur peut-elle

(\*)  $\overline{Q}$  correspond à  $Q_0$  de la référence [113] (partie non symétrisée de la section efficace). Pour obtenir  $\overline{Q}$ , il faut de plus effectuer la moyenne sur les vitesses. Rappelons cependant que cette moyenne sur les vitesses de la répartition de Maxwell n'est pas la même pour  $\overline{Q}_D$  et  $\overline{Q}$ .

se comparer à celle mesurée dans  $^3\text{He}$  pur,  $D_s = 106 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ? Oui, puisque les potentiels d'interaction sont les mêmes dans les deux cas, sauf peut-être à longue distance [122]. Mais il existe deux effets qui expliquent la différence entre les deux coefficients [Rappelons que nous éliminons l'effet de symétrie tant que nous restons dans le cadre du modèle du "mélange (+1/2, -1/2)" suggéré par Emery].

- Le premier effet est évident : le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse réduite des particules entrant en collision. Il en résulte une différence relative :

$$\left(\frac{D_s - D_{34}}{D_{34}}\right)_{\text{masse}} = \sqrt{\frac{\mu_{34}}{\mu_3}} - 1 = \sqrt{\frac{8}{7}} - 1 \approx 0,07$$

C'est à peu près la différence qui existe entre les deux coefficients à température ordinaire (différence égale à 0,10), compte tenu des barres d'erreur [voir §3)A-b].

- Le deuxième effet est l'effet de diffraction [112] [voir §2)B-c]. Rappelons que c'est l'effet quantique de diffraction de l'onde associée à la particule par l'obstacle constitué par le potentiel. Cet effet dépend de la longueur d'onde de de Broglie, qui est elle aussi inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse réduite, et il vaut, suivant le potentiel utilisé pour le calcul [116], [117] :

$$\left(\frac{D_s - D_{34}}{D_{34}}\right)_{\text{diffr.}} = 0,07 \text{ à } 0,10 \text{ à } 4,2 \text{ K}$$

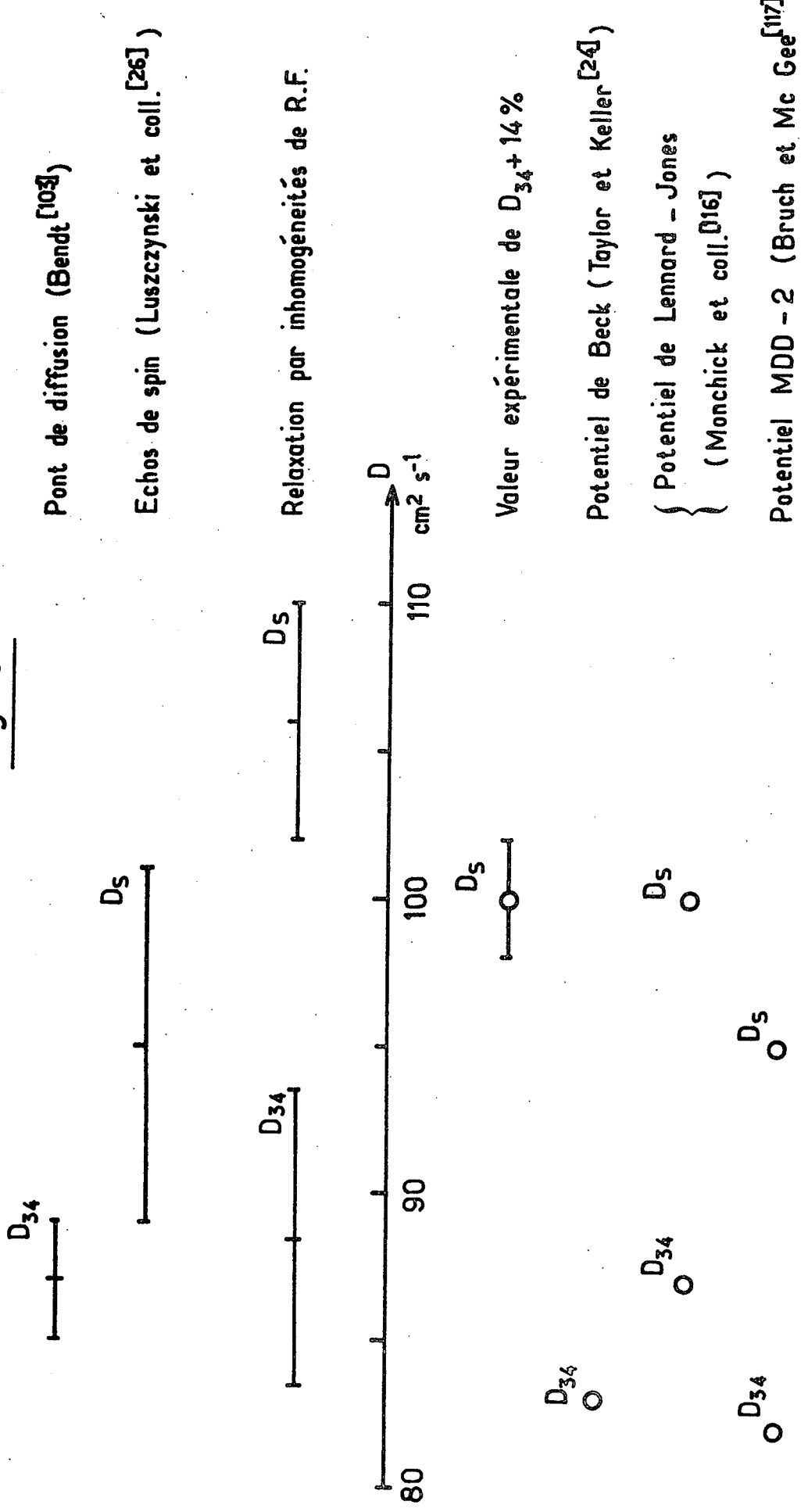
On trouvera dans la référence [115] une discussion de l'effet de diffraction dans le cas du potentiel de Lennard-Jones, en fonction de la température réduite et de la longueur d'onde réduite. L'effet apparaît vers 30 K ; à 4,2 K la section efficace de diffusion quantique n'est plus que la moitié environ de la section efficace classique dans le cas de l'hélium. Ceci peut expliquer l'existence d'une différence notable entre  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ , c'est-à-dire dans le même rapport que les longueurs d'onde de de Broglie. Mais cet effet peut varier sensiblement d'un potentiel à l'autre.

Expérimentalement nous avons trouvé :

$$\left(\frac{D_s - D_{34}}{D_{34}}\right)_{\text{exp.}} = 0,20 \text{ à } 4,2 \text{ K}$$

Sur la base des données dont nous disposons, nous pouvons admettre que la plus grande partie de cette différence provient de l'addition de l'effet de masse et de l'effet de diffraction.

Fig - 61



Valeurs expérimentales (en haut) et théoriques (en bas) à 4,2K du coefficient de diffusion de  $^3\text{He}$  dans  $^4\text{He}$  ( $D_{34}$ ) et du coefficient de diffusion de l'orientation ( $D_s$ )

e) Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de  $D_s$

Pour terminer, nous allons comparer notre valeur de  $D_s$  à 4,2 K, c'est-à-dire  $D_s = (106 \pm 4) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , aux valeurs théoriques.

Pour mémoire rappelons la valeur de Cohen et coll. [118], calculée à partir d'une expression erronée de la section efficace de diffusion [voir §2)C-b]. Le résultat était  $D_3 = 80,0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , sensiblement inférieur aux valeurs expérimentales. La raison de cet écart ne pouvait se trouver dans le choix du potentiel (potentiel de Lennard-Jones), car le résultat obtenu sur  $D_{34}$  ( $D_{34} = 88,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) était en très bon accord avec l'expérience.

En 1965, Monchick et coll. [116] ont refait les calculs des auteurs précédents, à partir du même potentiel de Lennard-Jones, mais en utilisant l'amplitude de diffusion non symétrisée. A 4,2 K le résultat est  $D_n = 100 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . C'est une valeur relativement proche de notre mesure (beaucoup plus proche en tous cas que la valeur de Cohen et coll.) et nous pouvons conclure à un accord entre la théorie et l'expérience puisqu'un tel écart, mesuré pour une seule valeur de la température, n'est pas significatif.

D'autres potentiels utilisés pour l'hélium aboutissent à des écarts avec notre mesure plus grands. Nous citerons par exemple le potentiel dû à Bruch et McGee, appelé MDD - 2 dans la référence [117], qui donne  $D_n = 93 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 4,2 K.

Nous avons regroupé sur la figure 61 les valeurs expérimentales et théoriques des coefficients de diffusion  $D_s$  et  $D_{34}$ . Une des valeurs de  $D_s$  a été calculée à partir de  $D_{34}$ , en admettant un effet de diffraction égal à l'effet de masse, soit 7 %.

C) CONCLUSION AU CHAPITRE V

Pour terminer ce Chapitre nous allons d'abord résumer la discussion de notre résultat à propos du coefficient de diffusion de l'orientation de  $^3\text{He}$ ; ensuite nous passerons en revue quelques prolongements possibles de nos expériences.

a) Résumé de la discussion sur la mesure de  $D_s$  à 4,2 K

Nous avons trouvé une différence relative  $[D_s(^3\text{He}) - D_{34}] / D_{34}$  de +12%, déduction faite de l'effet de masse. Compte tenu du fait que les prévisions théoriques dépendent assez sensiblement du choix du potentiel, ce résultat est compatible avec les hypothèses suivantes :

- Le coefficient  $D_s$  est égal au coefficient de diffusion non-symétrisé  $D_n$ , calculé pour des particules discernables.

- L'effet de diffraction est de 12%.

Notre résultat est <sup>en</sup> assez bon accord avec certaines valeurs théoriques de  $D_s$ . En revanche l'écart avec la mesure faite par la méthode des échos de spin est assez grand, bien qu'il soit presque compatible avec les barres d'erreur. Cette mesure ( $D_s = 95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) conduit à un effet de diffraction de l'ordre de 1% qui est peu vraisemblable. Mais il n'est pas exclu que d'autres phénomènes puissent intervenir, et que le calcul fournisse une autre contribution de l'effet de diffraction.

Par exemple Bennewitz et coll. [122] ont trouvé, aux énergies de l'ordre de quelques K, une section efficace de collision cinétique  $^3\text{He} - ^3\text{He}$  supérieure de 8% à celle obtenue théoriquement à l'aide du potentiel de Lennard-Jones modifié qui rend très bien compte des résultats expérimentaux pour  $^4\text{He} - ^4\text{He}$ . Si un tel effet existe (\*) pour les sections efficaces des phénomènes de transport, il est possible qu'il conduise à une différence relative  $[D_s(^3\text{He}) - D_{34}] / D_{34}$  de quelques % mais négative, et l'effet de diffraction déduit des mesures se trouverait augmenté d'autant.

#### b) Propositions pour de nouvelles expériences

Ces nouvelles expériences devraient permettre de répondre à plusieurs besoins :

- Amélioration de la précision sur  $D_{34}$  et  $D_s$ . Il serait utile par exemple de mesurer le coefficient de diffusion dans les mélanges  $^3\text{He}(x\%) - ^4\text{He}(100 - x\%)$  pour plusieurs valeurs de  $x$ , et de déterminer ainsi la droite  $1/D$  fonction de  $x$  avec une meilleure précision.

- Comparaison des méthodes d'écho de spin et de relaxation par inhomogénéités de radiofréquence. Le coefficient de diffusion semble inversement proportionnel à la densité jusqu'à  $8 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$  (ceci exclut les mesures dans  $^3\text{He}$  liquide [111] et dans les mélanges  $^3\text{He} - ^4\text{He}$  liquides [123]) et il serait intéressant de mettre en oeuvre les deux techniques dans toute cette gamme de densité. Mais la technique de relaxation par inhomogénéités de champ de radiofréquence

---

(\*) Le potentiel  $^3\text{He} - ^3\text{He}$  semble supérieur au potentiel  $^4\text{He} - ^4\text{He}$  de 3,4%. Cette différence pourrait être due au "mass polarization effect" (analogue à l'effet de masse spécifique des atomes à deux électrons) qui apparaît lors du passage dans le référentiel du centre de masse.

exige des cellules assez grosses pour que la précision sur le rayon soit bonne, ce qui implique des temps de diffusion très longs ( $\geq 10^2$  s) et des temps  $T_1^*$  de l'ordre de l'heure, ce qui risque de rendre les mesures délicates. Par contre il doit être possible d'utiliser, aux faibles densités, la méthode des échos de spin associée au pompage optique ; il serait possible de connaître le gradient utilisé, de l'ordre de 0,1 G/cm, avec une très bonne précision.

- Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de  $D_s$ . Cette comparaison exige des mesures à plusieurs températures. Il serait évidemment très intéressant d'étendre la technique du pompage optique aux faibles densités vers les températures franchement inférieures à 4 K.

Toutes les expériences sur  $^3\text{He}$  décrites dans les deux derniers chapitres sont des expériences à faible taux d'orientation, mais on peut aussi envisager des expériences à fort taux d'orientation. Nous avons vu au §2)C qu'il n'existe pas de théorie générale de la diffusion des variables internes des atomes en général <sup>et</sup> de l'orientation en particulier. Pourtant seule une telle théorie permettra une interprétation sans ambiguïtés des diverses expériences que nous venons de décrire ; et des expériences à fort taux d'orientation seraient un bon test de cette théorie.

Ces expériences ne seront possibles qu'après la réalisation d'une source de pompage à  $1,083\mu$  d'intensité au moins égale à 20mW sur une largeur spectrale de l'ordre de 300 Mhz [voir Chapitre II, introduction du §1)]. Les effets susceptibles de dépendre de la polarisation nucléaire  $P$  seront quadratiques, d'où la nécessité d'obtenir de fortes valeurs de  $P$ .

CONCLUSION

Il nous semble important, à la fin de ce mémoire, non pas de résumer les résultats obtenus, mais d'exposer les développements possibles de nos expériences. Certains de ces développements devront avoir pour but d'expliquer les phénomènes observés, car plusieurs questions demeurent sans réponse. D'autres nous semblent constituer une contribution intéressante à plusieurs domaines de la physique.

Le résultat le plus important de ce travail est l'obtention de l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  par pompage optique à 4,2 K. Nous avons mis en évidence le rôle fondamental de l'accroissement du temps de séjour sur le pyrex à basse température, et montré la relation qui existe entre les expériences à forte densité de Chapman et Richards, et les nôtres. Par contre l'effet des enduits efficaces aux basses températures, particulièrement l'enduit d'hydrogène solide, reste complètement mystérieux.

Une étude systématique des propriétés des enduits va se poursuivre à l'aide d'un cryostat à température variable (entre 1,5 et 30 K) adapté aux expériences de pompage optique. Une très grande stabilité en température est nécessaire (rappelons que le temps de relaxation sur  $\text{H}_2$  solide passe de 1s à  $10^5$ s en 1 ou 2K). Un autre sujet intéressant est la recherche des temps de relaxation très longs, susceptibles d'applications technologiques. Le temps  $T_R = 60$  heures que nous avons mesuré à 4,2 K n'est pas, a priori, une limite supérieure ; mais la mise en évidence de temps plus longs pose le problème de la durée des expériences.

Rappelons enfin que l'orientation nucléaire est limitée pour le moment vers le bas à une température à peine inférieure à 4 K. Du point de vue pression de vapeur saturante le pompage optique de  $^3\text{He}$  est possible jusqu'à 0,25 K. Il serait très intéressant à tous les points de vue de pouvoir diminuer la "température critique" au-dessous de laquelle la relaxation paroi devient trop forte. Il faudrait dans ce but tester l'enduit constitué par le film de  $^4\text{He}$  qui devrait se former vers 1 K dans une cellule contenant un mélange  $^3\text{He} - ^4\text{He}$  ; mais cette expérience exige l'utilisation d'un nouveau cryostat qui permette de concilier les exigences d'une température proche de 1 K et du pompage optique en présence d'une décharge.

Nous avons procédé à une étude des autres paramètres du pompage optique. La mesure sommaire de la densité des atomes métastables à 4,2 K ne mérite d'être améliorée que si elle peut conduire à une meilleure compréhension des mécanismes de relaxation de l'état fondamental. Par contre on peut envisager de refaire la mesure de la section efficace d'échange de métastabilité, à 4,2 K, pour diminuer l'incertitude sur notre valeur, et à d'autres températures pour tester le potentiel métastable-fondamental à grande distance. Mais l'expérience la plus intéressante est l'étude de l'échange de métastabilité croisé  $^3\text{He} - ^4\text{He}$ , à cause de l'importance de l'effet de masse (de l'ordre de 10 K). Toutes ces expériences supposent l'utilisation d'un blindage magnétique à cause de la finesse des raies de résonance.

-----

Nous avons consacré la fin de l'exposé à une application de l'orientation nucléaire de  $^3\text{He}$  par pompage optique : la mesure des coefficients de diffusion  $D_S$  et  $D_{34}$  à 4,2 K. Si la valeur trouvée pour  $D_{34}$  est en bon accord avec les autres valeurs expérimentales et théoriques, il n'en est pas de même pour  $D_S$ . Un effort théorique semble indispensable, qui aurait pour but de préciser les grandeurs mesurées dans une expérience de diffusion des variables internes des atomes. Parallèlement de nouvelles expériences devront confirmer, ou infirmer, les valeurs obtenues par la méthode des échos de spin et celle de relaxation par inhomogénéités de radiofréquence.

Il serait utile, pour tester le potentiel He - He, d'effectuer des mesures des coefficients  $D_S$  et  $D_{34}$  à plusieurs températures, particulièrement en dessous de 4,2 K. Ceci pose à nouveau le problème du pompage optique de  $^3\text{He}$  aux très basses températures.

D'autres applications peuvent être envisagées. L'une d'entre elles est l'orientation de  $^3\text{He}$  sous forte densité et de  $^3\text{He}$  liquide, qui pourrait s'avérer une technique intéressante dans des domaines aussi variés que la physique nucléaire, la physique des liquides de Fermi, l'étude des interactions en phase condensée (interaction dipôle-dipôle, etc... ).

Nous terminerons par une dernière application, l'obtention de forts taux d'orientation nucléaire, qui ouvrirait la voie à une série d'études concernant l'effet du taux d'orientation sur les collisions fondamental-fondamental (diffusion) et fondamental-métastable (diffusion et échange de métastabilité). Aux très faibles décharges la polarisation nucléaire du fondamental est voisine



de celle des états métastables, et il n'est pas utopique d'espérer atteindre dans l'un des sous-niveaux hyperfins un taux d'orientation de 100 %. Ceci suppose la mise au point d'une source laser accordée à  $1,083 \mu$  et adaptée au pompage optique, c'est-à-dire continue ou émettant des impulsions longues de puissance modérée. C'est un objectif qui peut être atteint dans un avenir pas trop lointain, et qui a une importance considérable pour toutes les expériences mettant en jeu le pompage optique de l'hélium.

## APPENDICE I

=====

THEORIE PHENOMENOLOGIQUE DU COUPLAGE DES AIMANTATIONS  
DANS LA PHASE GAZEUSE ET LA PHASE ADSORBEE

Nous allons utiliser des équations identiques à celles de Fitzsimmons et coll [ 16 ] , en conservant les deux notations :

$P$  : taux de polarisation de la phase gazeuse,

$p$  : taux de polarisation de la phase adsorbée sur la paroi.

Attention : les autres notations sont souvent différentes.

a) Equations d'évolution

$$\frac{dP}{dt} = \frac{3n}{R} \frac{1}{N} \frac{1}{t_s} (p - P) - \frac{P}{T_1} + \frac{P_0 - P}{T_p} \quad (\text{avec } P_0 \leq 1)$$

Rappelons que  $RN/3n$  est le rapport du nombre d'atomes en phase gazeuse et du nombre d'atomes adsorbés, et que  $t_s$  est le temps de séjour sur la paroi.  $1/T_1$  est la vitesse de relaxation à l'exclusion de la relaxation sur la paroi, et  $P_0/T_p$  est la vitesse de pompage. On a aussi :

$$\frac{3n}{RN} \frac{1}{t_s} = \frac{\beta}{T_V} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_V} = \frac{3}{4} \frac{\bar{V}}{R}$$

où  $\beta/T_V$  est la probabilité d'adsorption par unité de temps pour un atome.

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{p}{T_A} + \frac{1}{t_s} (P - p)$$

Rappelons que  $T_A$  est le temps de relaxation de la phase adsorbée.

En régime stationnaire on désigne les polarisations par  $P_e$  et  $p_e$  :

$$\frac{1}{t_s} P_e = \left( \frac{1}{t_s} + \frac{1}{T_A} \right) p_e \quad \text{ou} \quad p_e = \frac{T_A}{T_A + t_s} P_e$$

Les deux cas limites sont :

$$t_s \ll T_A \quad p_e = P_e \quad (\text{phases fortement couplées})$$

$$t_s \gg T_A \quad p_e \approx \frac{T_A}{t_s} P_e \approx 0 \quad (\text{phase adsorbée désorientée})$$

On obtient  $P_e$  en faisant  $dP/dt = 0$  dans la première équation.

#### b) Constantes de temps d'évolution

L'équation différentielle donnant  $P$  ou  $p$  est du second ordre, et il apparait donc deux constantes de temps. Le cas qui nous intéresse correspond à l'inégalité  $t_s \ll T_V/\beta$  (ou  $3n/RN \ll 1$ , condition de "densité volumique constante"). En l'absence de pompage, les deux constantes s'écrivent alors :

$$\frac{1}{\lambda_1} \approx \left[ \frac{1}{t_s} + \frac{1}{T_A} \right]^{-1} \quad \text{constante de temps courte}$$

$$\frac{1}{\lambda_2} \approx \left[ \frac{\beta}{T_V} \frac{t_s}{t_s + T_A} + \frac{1}{T_1} \right]^{-1} \quad \text{constante de temps longue}$$

La seconde constante de temps n'est autre que  $\left[ 1/T_R + 1/T_1 \right]^{-1}$  (voir I-1) B-a).

Les solutions transitoires sont :

$$P = A \exp - \lambda_1 t + B \exp - \lambda_2 t$$

$$p = a \exp - \lambda_1 t + b \exp - \lambda_2 t$$

Les conditions initiales sont les suivantes : les deux orientations  $P$  et  $p$  ayant atteint un régime stationnaire, on supprime le terme de pompage  $(P_0 - P)/T_p$ , et on laisse évoluer  $P$  et  $p$  sous l'effet des seuls phénomènes de relaxation.

$$P(0) = A + B, \quad \frac{dp}{dt}(0) = -\lambda_1 A - \lambda_2 B$$

$$= P_e \quad = \frac{\beta}{T_V} (p_e - P_e) \rightarrow \frac{P_e}{T_1} = -P_e \left[ \frac{\beta}{T_V} \frac{t_s}{t_s + T_A} + \frac{1}{T_1} \right] = -\lambda_2 P_e$$

On en déduit :

$$A = 0$$

$$B = P_e$$

On a de même :

$$p(0) = a + b$$

$$\frac{dp}{dt}(0) = -\lambda_1 a - \lambda_2 b$$

$$= P_e$$

$$= -\frac{P_e}{T_A} + \frac{1}{t_s} (P_e - p_e) = 0$$

En exprimant  $p_e$  en fonction de  $P_e$ , on trouve :

$$a = -\frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \frac{T_A}{T_A + t_s} P_e$$

$$b = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \frac{T_A}{T_A + t_s} P_e$$

Mais la valeur de  $P_e$  s'exprime en fonction des constantes de temps que nous venons de calculer :

$$0 = \frac{\beta}{T_V} \frac{T_A}{t_s + T_A} P_e - \frac{\beta}{T_V} P_e - P_e \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_p} \right) + \frac{P_0}{T_p} = -\lambda_2 P_e - \frac{P_e}{T_p} + \frac{P_0}{T_p}$$

$$P_e = \frac{P_0}{\lambda_2 T_p + 1}$$

$$(\text{avec } P_0 \leq 1)$$

L'expérience montre aussi que  $T_1$  est toujours beaucoup plus long que  $1/\lambda_1$  d'où l'inégalité :

$$\lambda_1 \gg \lambda_2$$

qui justifie les appellations "courte" et "longue". Il en résulte  $a \ll b$  : le poids de la constante de temps courte dans la formule qui donne  $p$  est négligeable.

$$a \approx 0 \quad b \approx \frac{T_A}{T_A + t_s} P_e = P_e$$

## APPENDICE II

\*\*\*\*\*

## MESURE DE LA DENSITE DES ATOMES METASTABLES

Nous avons évalué à diverses températures entre 300 K et 1,6 K la densité des atomes métastables  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  dans nos cellules, en mesurant l'absorption de la lumière émise par une lampe à  $^4\text{He}$ . Cette méthode a déjà été utilisée à 300 K par plusieurs auteurs [ 28 ], [ 124 ],

## a) Principe de la mesure

Le calcul de la lumière absorbée est très classique [ 125 ]. Nous allons en rappeler les deux étapes, en nous plaçant dans le cas d'une raie d'absorption de force d'oscillateur  $f$ , centrée sur  $\nu_0$ , et de forme déterminée entièrement par l'effet Doppler.

- Soit  $K$  le coefficient d'absorption au centre de la raie ( $\nu = \nu_0$ ) :

$$K = \frac{fe^2}{4\nu_0 \epsilon_0 m} \sqrt{\frac{M}{2\pi k\theta}} \eta$$

où  $m$  et  $e$  sont la masse et la charge de l'électron,  $M$  la masse de l'atome,  $\theta$  la température et  $\eta$  le nombre d'atomes absorbant par unité de volume. Rappelons que la durée de vie du niveau supérieur de la transition  $\tau$  est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi e^2 \nu_0^2}{\epsilon_0 mc^3} \frac{g_1}{g_2} f$$

où  $g_1$  est la dégénérescence du niveau inférieur,  $g_2$  celle du niveau supérieur, et  $g_1 f / g_2$  la force d'oscillateur de la raie en émission.

• Soit  $\frac{dI}{d\nu} = f(\nu)$  l'intensité spectrale de la lumière excitatrice. La fraction de la lumière absorbée est donnée par :

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) [1 - \exp(-lK(\nu))] d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) d\nu} \quad \text{avec } K(\nu) = K \exp - \frac{Mc^2}{2k\theta} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2$$

où  $l$  est l'épaisseur traversée par la lumière excitatrice. La mesure de  $A$ , jointe à la connaissance de  $f(\nu)$ , permet de déterminer  $K$  puis  $\eta$ .

b) Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 62. La géométrie du faisceau lumineux et la taille du diaphragme obéissent à deux impératifs.

• Ils doivent permettre de calculer aisément une épaisseur optique  $Kl$  dans un milieu absorbant à symétrie sphérique, mais dont la densité n'est pas uniforme (les atomes absorbant sont des atomes métastables).

• Ils doivent aussi permettre l'utilisation d'un interféromètre de Fabry-Pérot de moyenne ou faible résolution. Cet interféromètre a pour but, soit d'analyser la raie émise par la lampe  $^4\text{He}$ , soit de modifier l'intensité spectrale qui arrive sur la cellule pour vérifier que la valeur de  $K$  déduite de la mesure ne dépend pas de la fonction  $f(\nu)$ .

Le photomultiplicateur à couche S1 (RCA 7102) est câblé avec 6 dynodes. Le diamètre du diaphragme ( $\phi \approx 1$  mm, au foyer d'une lentille de 20 cm de distance focale) correspond à une résolution médiocre. En effet le Fabry-Pérot utilisé le plus souvent avait une finesse  $< 10$ , soit une bande passante supérieure à 2 Ghz pour un intervalle spectral libre de 20 Ghz. L'interféromètre était balayable par pression, et son épaisseur était constante, déterminée par des cales en invar. Nous avons aussi utilisé un Fabry-Pérot balayé par cales piézoélectriques, d'épaisseur variable.

### c) Principaux paramètres de l'expérience

Le premier paramètre dont dépend le résultat de la mesure est la force d'oscillateur  $f$ . Dans le cas de  $^4\text{He}$  on a [126]:

$^3S_1 \rightarrow ^3P_J$	$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$
$f$	0,060	0,180	0,299

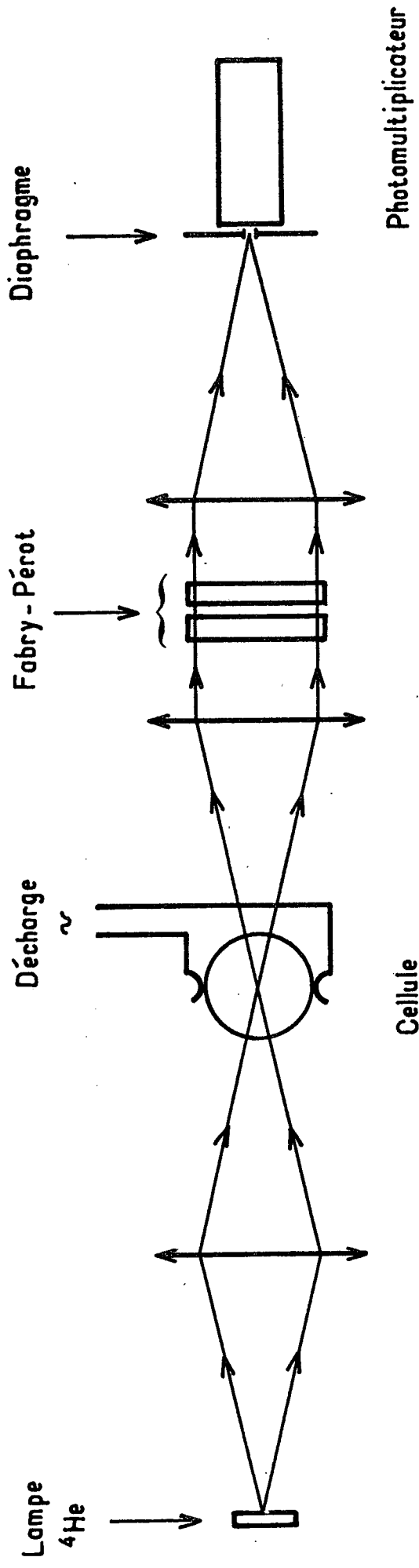


Fig - 62

Dispositif de mesure de la densité des métastables

En effet, en absorption vers les niveaux correspondant à un terme spectral donné, les forces d'oscillateur sont proportionnelles à la dégénérescence du niveau d'arrivée. La force d'oscillateur totale vaut ici 0,539.

Dans le cas de  $^3\text{He}$  la force d'oscillateur est divisée entre plusieurs sous-niveaux hyperfins. Le tableau de la page suivante donne les probabilités de transition depuis un niveau F vers un niveau F', d'après la référence [127] qui tient compte du mélange des sous-niveaux hyperfins. Seule la transition  $F = 3/2 \rightarrow F' = 1/2, J = 0$  est excitée par une lampe  $^4\text{He}$ .

La connaissance de l'intensité spectrale  $f(\nu)$  de la lumière excitatrice est aussi indispensable à la mesure de la densité des atomes métastables. Nous avons utilisé plusieurs méthodes.

- Le Fabry-Pérot d'épaisseur variable a été étudié pour un intervalle spectral libre très grand, de l'ordre de 300 Ghz. Dans ce cas la bande passante de l'interféromètre était environ trois fois supérieure à la largeur de raie de la lampe  $^4\text{He}$ , c'est-à-dire de l'ordre de 20 Ghz.

- Le Fabry-Pérot d'épaisseur fixe a été étudié en utilisant, en plus de la source large constituée par la lampe à  $^4\text{He}$ , un sélecteur de fréquence qui n'était autre que l'absorption par les atomes métastables  $^3\text{He}$  à 4,2 K, modulée à 20 hz par une décharge dont l'amplitude variait sinusoïdalement. Le signal alternatif est alors proportionnel à la transmission de l'interféromètre, dans une bande de fréquence de l'ordre de 0,3 Ghz (largeur Doppler de  $^3\text{He}$  à 4,2K) autour de la fréquence d'absorption de  $^3\text{He}$  ( $J = 1, F = 3/2 \rightarrow J = 0, F = 1/2$ ).

- La forme de raie de la lampe a été étudiée à l'aide des deux interféromètres de Fabry-Pérot. Seule une épaisseur de 0,7 cm (un peu plus de 21 Ghz d'intervalle spectral libre) permet d'éviter le recouvrement des modes, mais la finesse est alors insuffisante. L'intensité spectrale a été obtenue en choisissant pour la forme de raie un certain nombre de fonctions simples, et en les comparant aux enregistrements après convolution avec la fonction d'appareil de l'interféromètre. La figure 63 reproduit la forme de raie d'émission donnant les meilleurs résultats ; en dessous sont dessinées les formes de raies d'absorption à 4,2 K de  $^4\text{He}$  et de  $^3\text{He}$ .

Le dernier paramètre est l'épaisseur  $l$  traversée par la lumière de la lampe. Nous avons admis une distribution des atomes métastables dans la cellule à symétrie sphérique, de la forme :

$$\rho = \eta \frac{\sqrt{D\tau}}{r} \sin \frac{r}{\sqrt{D\tau}} = \eta \frac{R}{\pi} \frac{1}{r} \sin \pi \frac{r}{R}$$



où  $R$  est le rayon de la cellule et  $r$  la distance au centre,  $D$  le coefficient de diffusion et  $\tau$  le temps de diffusion associé au mode de diffusion correspondant à la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0 [30].

En associant le coefficient  $K = k(v_0)$  à la densité  $\eta$ , on trouve une longueur  $l$  égale à  $1,18 R$ .

#### d) Résultats

Les figures 64, 65, 66 et 67 résument les résultats obtenus.

La figure 64a) reproduit une courbe expérimentale de l'absorption en fonction de l'intensité de la décharge, dans le cas de la lampe  $^4\text{He}$  seule (sans interposition d'un Fabry-Pérot), pour une cellule à  $^3\text{He}$  (0,8 torr,  $\phi = 60$  mm) à 4,2K. On a donné en dessous, figure 64b), la courbe théorique de l'absorption en fonction de la densité des métastables, calculée à partir de la forme de raie d'émission de la lampe.

La figure 65 représente la densité des métastables en fonction de l'intensité de la décharge, déduite des deux courbes précédentes. Toutes les mesures de  $\eta$  à basse température manifestent le même phénomène de saturation, plus ou moins marqué.

La figure 66 montre deux courbes  $\eta$  fonction de la pression de remplissage, relatives à une cellule  $\phi = 60$  mm à 300 K et à 4,2 K, pour une décharge forte (l'intensité émise est 10 fois l'intensité de la décharge la plus faible que l'on puisse entretenir. Rappelons que  $\eta$  est la densité au centre de la cellule des atomes métastables dans l'état  $F = 3/2$ ).

Enfin la figure 67 représente la densité des métastables en fonction de l'inverse de la racine carrée de la température. Elle illustre le principal résultat de ces mesures : entre 300 K et 4,2 K l'augmentation de la densité des métastables ne dépasse pas un facteur 3.

Nous avons effectué des mesures sur des cellules  $\phi = 30$  mm. Pour une intensité lumineuse égale à celle émise par une cellule  $\phi = 60$  mm la densité des métastables est multipliée par un facteur de l'ordre de 1,5. Nous avons aussi étudié des cellules à  $^4\text{He}$  : là encore l'ordre de grandeur de la densité des métastables semble le même.

#### e) Discussion

La précision des mesures décrites ci-dessus est mauvaise, et cette étude est plus qualitative que quantitative. Aux faibles décharges les différentes méthodes (c'est-à-dire avec et sans Fabry-Pérot) donnent les mêmes résultats à 30 % près, mais pour les décharges les plus fortes l'écart atteint parfois un fac-

	J = 2			J = 1			J = 0	
	F' = 5/2	F' = 3/2	F' = 3/2	F' = 3/2	F' = 1/2	F' = 1/2	F' = 1/2	
+ 3/2	334	133	0	0	0	0	0	
+ 1/2	0	200	33	0	0	0	94	
- 1/2	0	0	200	100	0	0	62	
- 3/2	0	0	100	200	0	0	32	
$\sum M' F'$	500	334	334	322	10	74	94	
+ 1/2	0	0	0	0	0	0	0	
- 1/2	0	0	0	0	0	0	0	
$\sum M' F'$	0	0	0	20	644	188	148	
$\sum_{J, F', M' F'}$	1 000							

PROBABILITES DE TRANSITION  $2^3S_1, F, M_F \rightarrow 2^3P_J, F', M' F'$

POUR  $^3\text{He}$  (D'APRES [ 127 ])

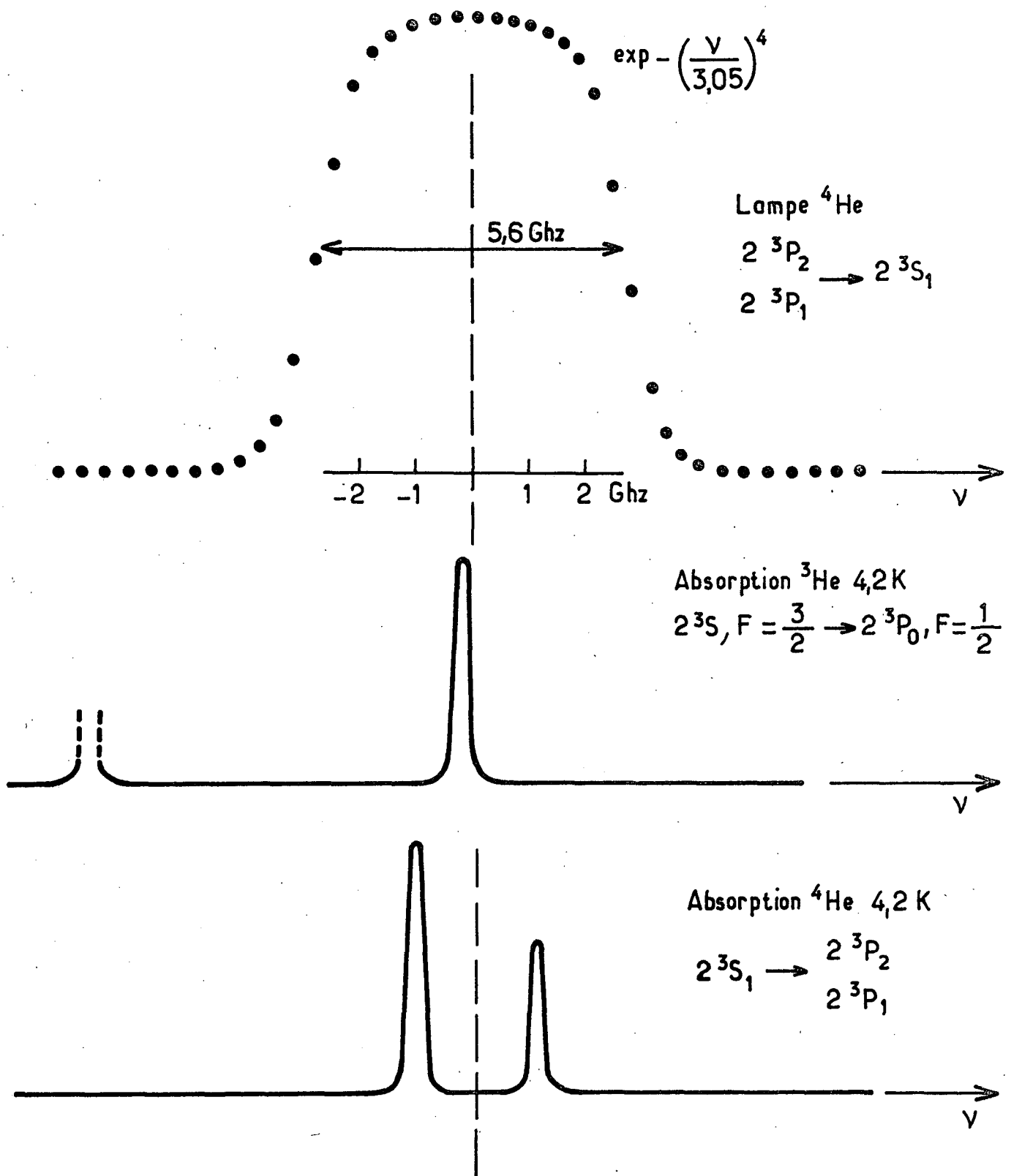


Fig - 63

Raies en absorption (4,2 K) et en émission (lampe)

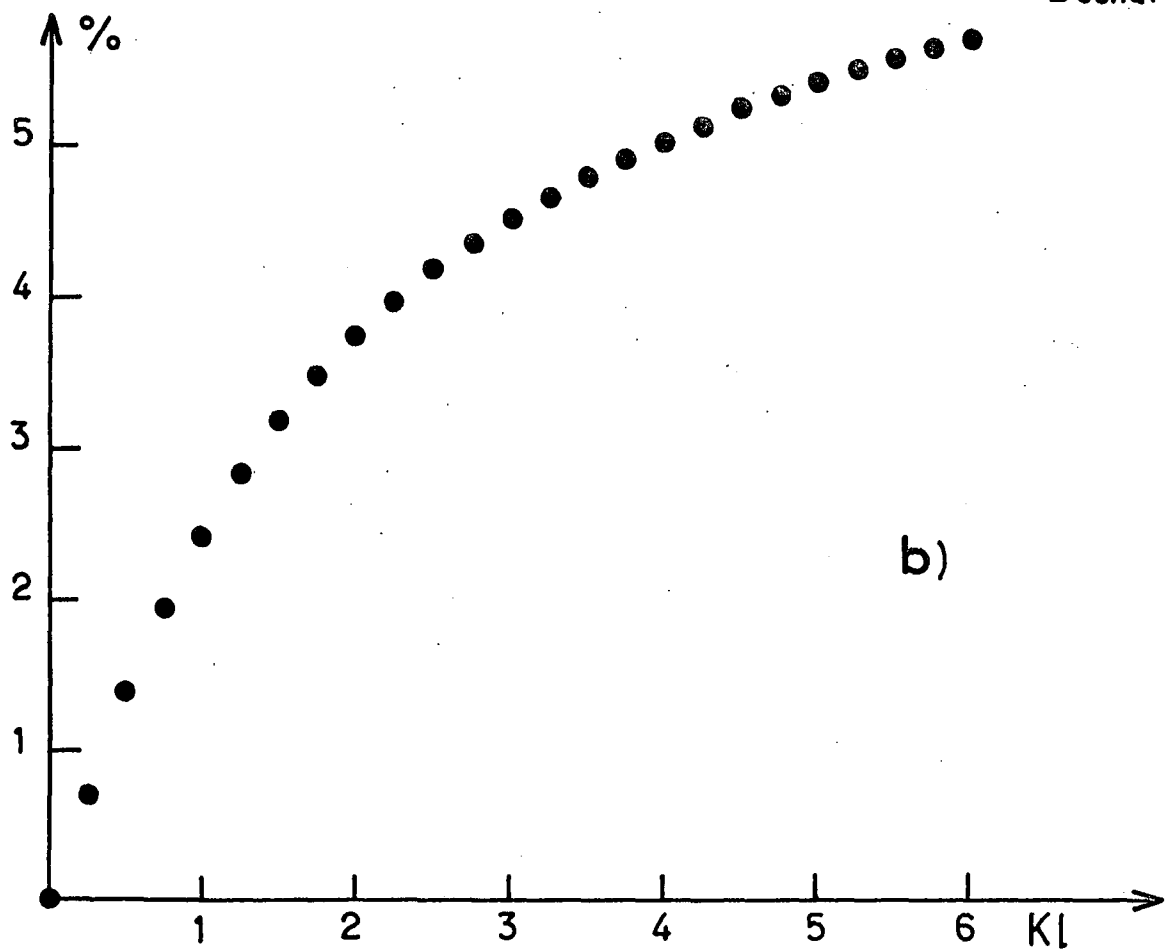
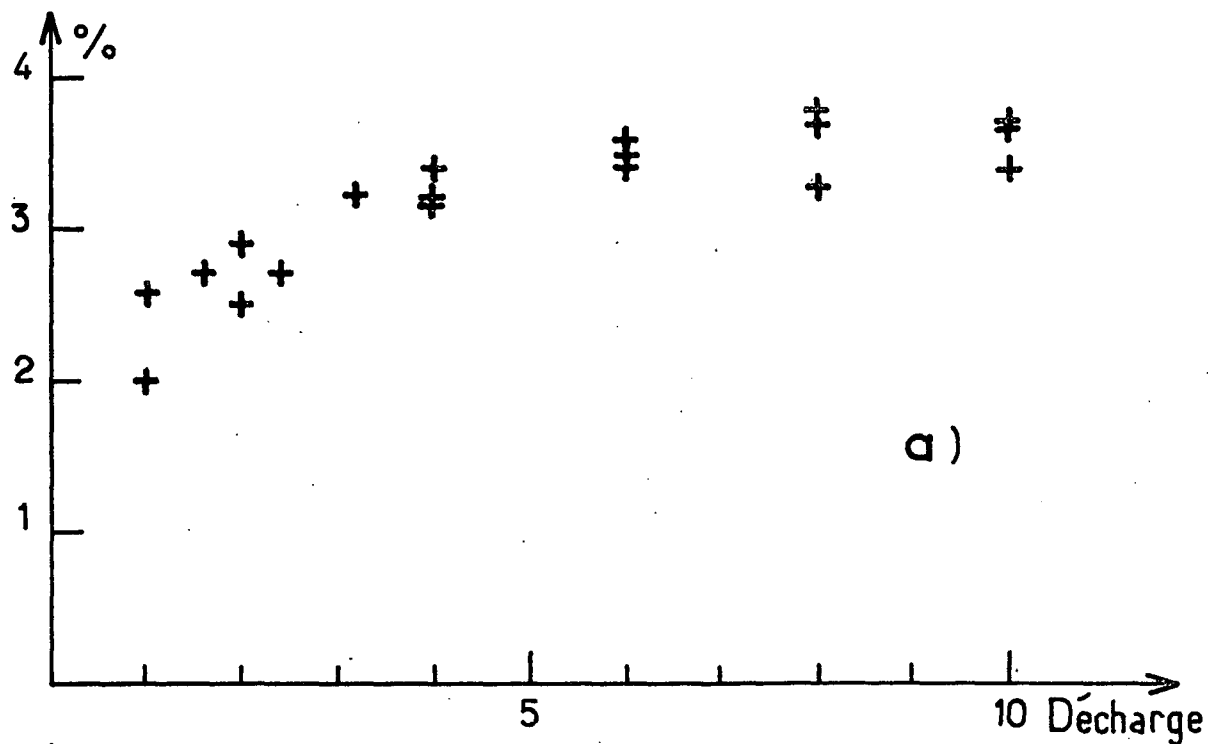


Fig - 64

Absorption par  $^3\text{He}$  à 4,2K, lampe  $^4\text{He}$  seule

**a)** Absorption fonction de la décharge (expérimentale)

**b)** Absorption fonction de KI (théorique)

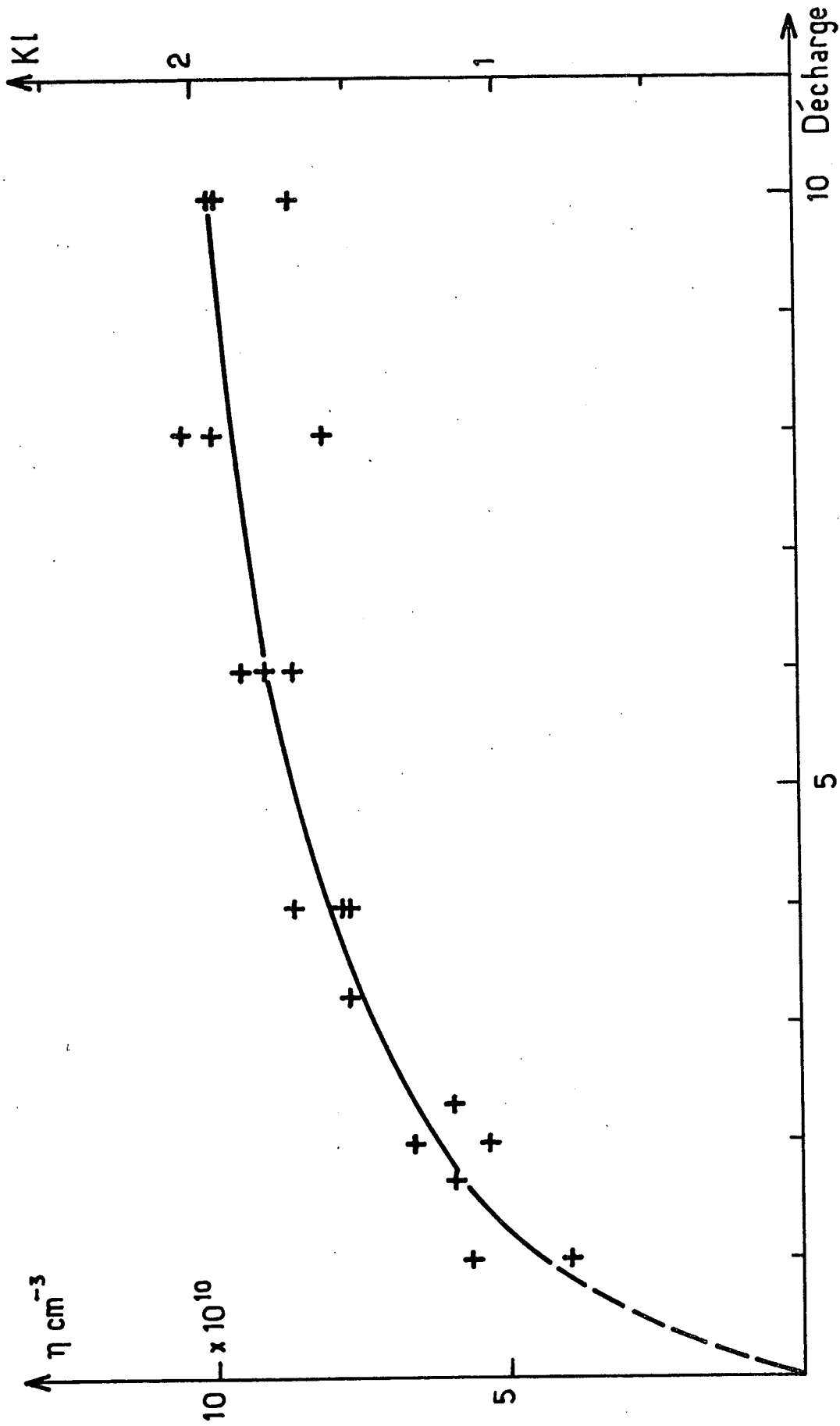


Fig. 65

Densité des métastables fonction de la décharge à 4,2 K -  $\eta$  est la densité des niveaux  $F=3/2$  au centre de la cellule ( $\Phi=60$  mm,  $^3\text{He}$ , 0,80 torr)

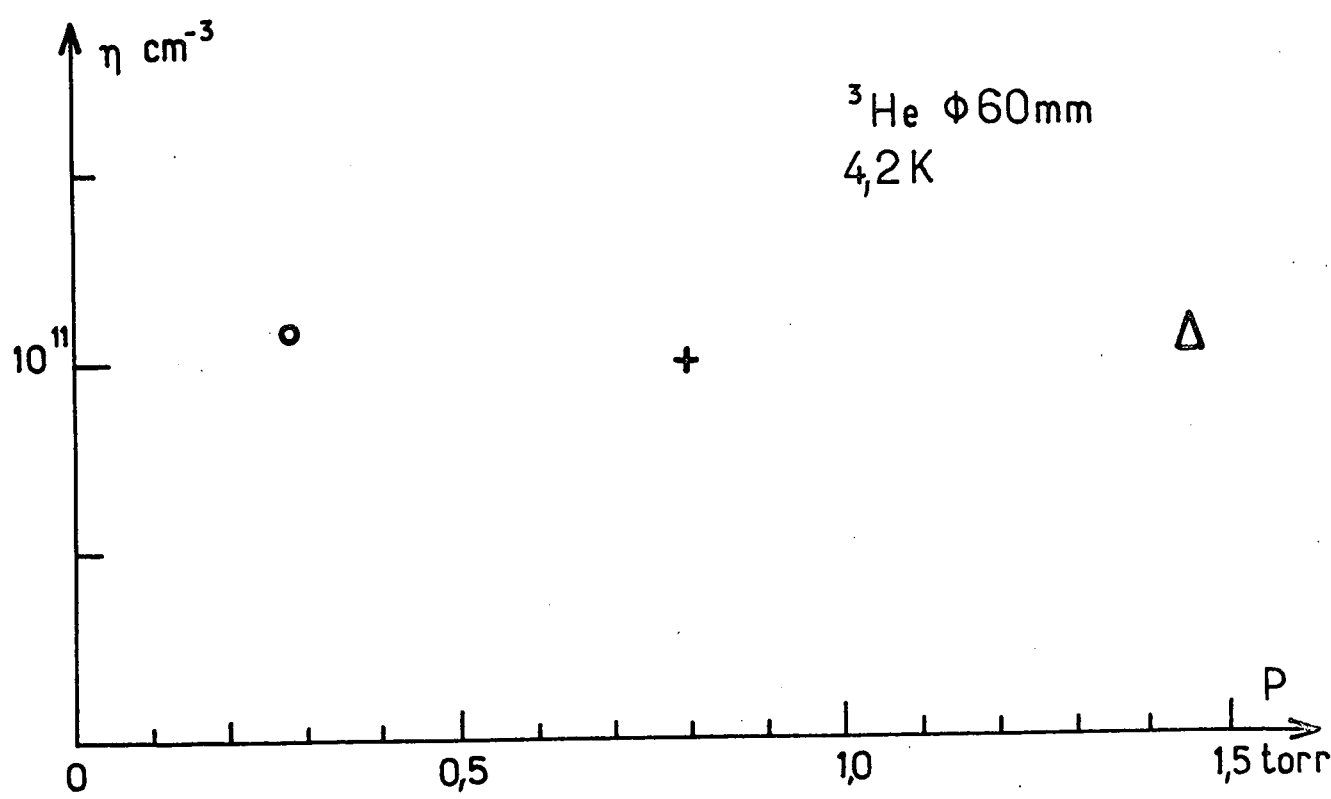
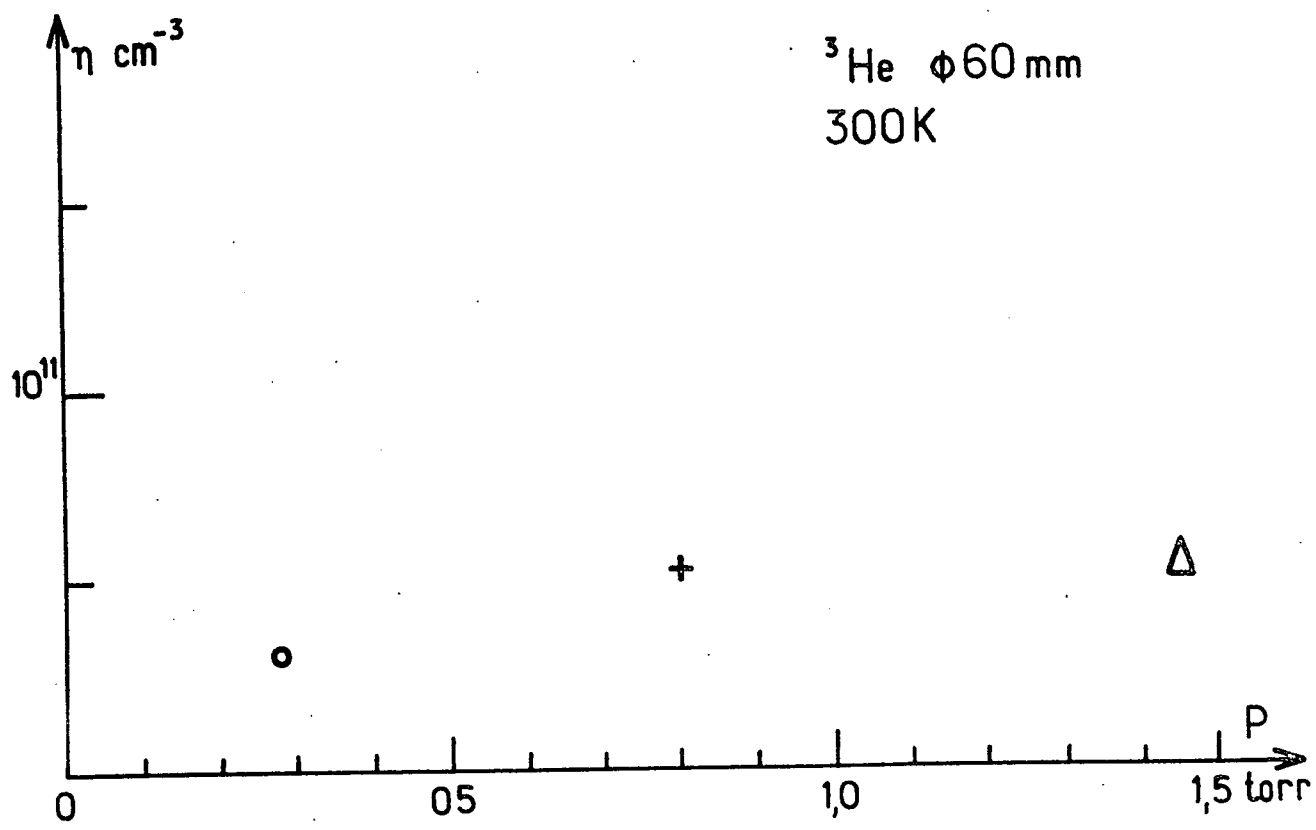


Fig - 66

Densité des métastables fonction de la pression de remplissage  
(décharge forte)

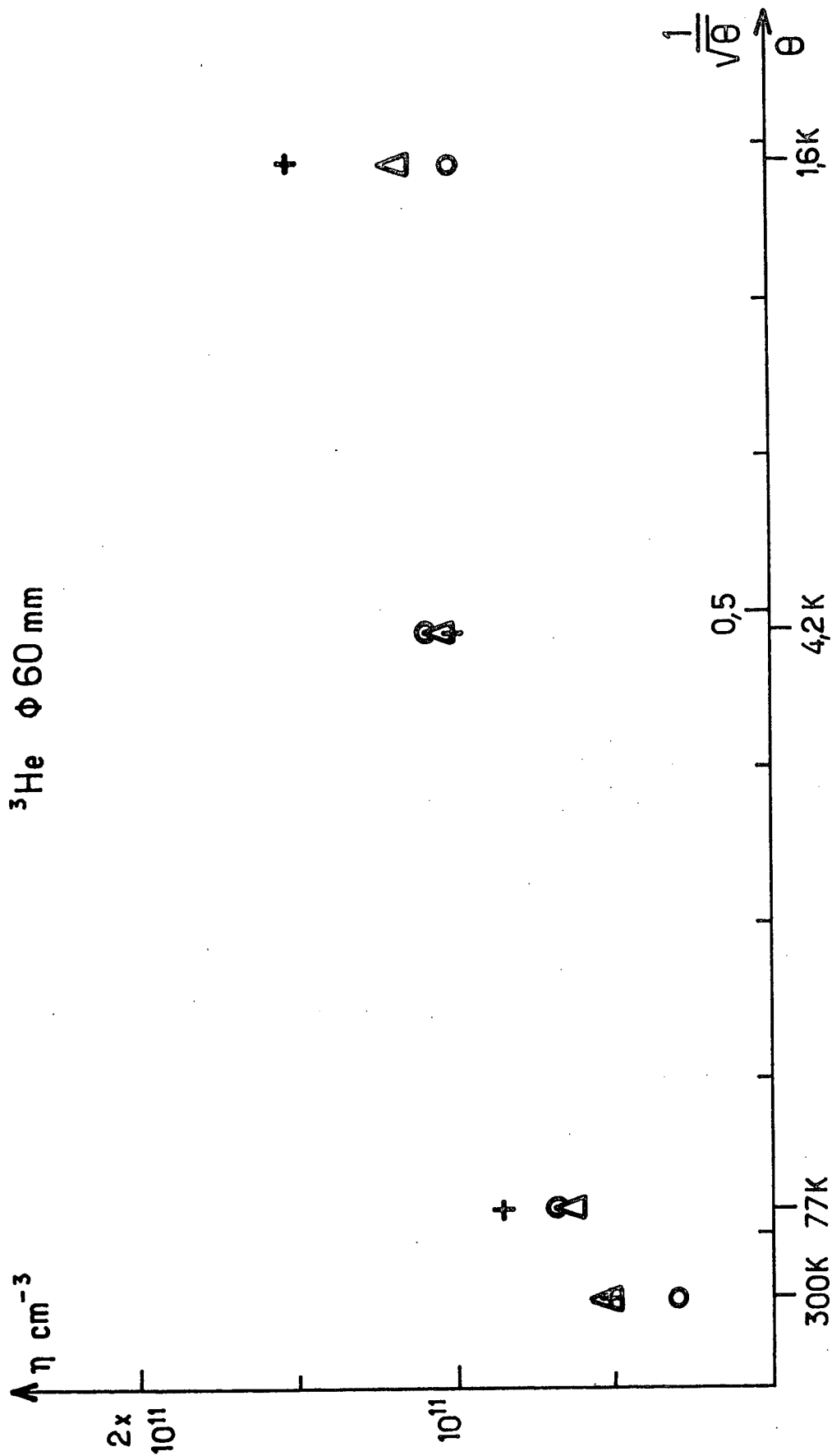


Fig - 67

Densité des métastables fonction de la température  $\theta$   
 $\circ$  0,28 torr     $+$  0,80 torr     $\Delta$  1,45 torr

teur 2. Il y a à cela plusieurs causes.

- Il existe une forte dispersion des mesures de l'absorption de la lumière excitatrice, quelle que soit la méthode utilisée.

- Il n'a pas été possible d'affiner suffisamment la raie excitatrice, du fait de la qualité médiocre des Fabry-Pérot utilisés. Dans ces conditions la courbe de l'absorption en fonction de la densité des métastables sature assez vite, d'où une faible précision sur la mesure de  $\eta$ .

- Pour les mêmes raisons l'intensité spectrale  $f(\nu)$  de la lumière excitatrice est assez mal connue.

Du point de vue théorique, ces résultats semblent en accord avec l'hypothèse de création des niveaux excités radiatifs à partir des niveaux métastables. En effet on peut alors écrire :

$$\eta \propto P N_e \frac{R^2 P}{\sqrt{\theta}} \quad \text{et} \quad I \propto R^3 \eta N_e$$

où  $P$  est la pression de remplissage (proportionnelle à la densité des atomes fondamentaux),  $N_e$  la densité électronique,  $R^2 P / \sqrt{\theta}$  une quantité proportionnelle au temps de diffusion des métastables (c'est-à-dire à leur durée de vie) et  $I$  l'intensité totale émise par la cellule. En éliminant  $N_e$  on trouve :

$$I \propto R \eta^2 \sqrt{\theta} \frac{1}{P^2}$$

A l'intensité  $I$  constante on a :

$$\eta \propto P R^{-1/2} \theta^{-1/4}$$

L'expérience est en accord avec la variation en  $R^{-1/2}$  et  $\theta^{-1/4}$ , mais pas avec celle en  $P$  (sauf peut-être aux faibles pressions). Mais un modèle aussi simple ne tient pas compte de nombreux éléments, par exemple la variation des sections efficaces avec la température, ou bien la modification de la distribution en énergie des électrons avec la densité du gaz.



## APPENDICE III

=====

RELAXATION DE L'AIMANTATION TRANSVERSALE PAR INHOMOGENEITES  
DE CHAMP DE RADIOFREQUENCE

Rappelons les équations d'évolution de l'aimantation :

$$\frac{\partial M_u}{\partial t} = \Omega_{1V}(\vec{r}) M_z - \Delta \omega_0 M_V + D \Delta M_u \quad (\text{IV, 31-a})$$

$$\frac{\partial M_V}{\partial t} = - \Omega_{1u}(\vec{r}) M_z + \Delta \omega_0 M_u + D \Delta M_V \quad (\text{IV, 31-b})$$

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \Omega_{1u}(\vec{r}) M_V - \Omega_{1V}(\vec{r}) M_u + D \Delta M_z \quad (\text{IV, 31-c})$$

dans lesquelles  $\Omega_{1u,V}(\vec{r})$  sont les composantes du champ tournant :

$$\Omega_{1u}(\vec{r}) = \alpha \frac{r}{R} \sin\theta \cos\phi \quad \Omega_{1V}(\vec{r}) = \alpha \frac{r}{R} \sin\theta \sin\phi$$

Nous allons utiliser dans le "terme source" de ces équations une aimantation transversale globale différente de zéro :

$$M_u = M_0 \cos \Delta \omega_0 t \exp - \alpha^2 C t, \quad M_V = M_0 \sin \Delta \omega_0 t \exp - \alpha^2 C t, \quad \text{avec } \alpha^2 |C| = \frac{1}{T_2^*}$$

L'ensemble  $M_{u,V}$  et  $M_z$  proportionnel à  $\alpha$  est solution des équations (IV, 31-a) et (IV, 31-b). Nous nous arrêterons à la première étape du calcul de perturbations, et nous négligerons les régimes transitoires des modes de diffusion (hypothèse  $\alpha^2 C \ll 1/\tau_d$  ou  $\Omega_1 \tau_d \ll 1$ ).

Cherchons  $M_z$  de la forme :

$$M_z = -\alpha M_0 |A| j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \sin\theta \sin(\phi - \Delta\omega_0 t + \gamma) \exp - \alpha^2 Ct$$

$$= -\alpha M_0 j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \sin\theta (\exp - \alpha^2 Ct) \mathcal{J}_m A \exp i(\phi - \Delta\omega_0 t) \text{ avec } A = |A| e^{i\gamma}$$

Puisque  $M_z$  est proportionnel à  $j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) Y_1^1$  on a, au premier ordre en  $\alpha$  :

$$\alpha M_0 j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \sin\theta (\exp - \alpha^2 Ct) \mathcal{J}_m(+i\Delta\omega_0 A) \exp i(\phi - \Delta\omega_0 t) = -\mathcal{J}_m(\omega_1, M_-) \frac{1}{\tau_{11}} M_z$$

$$j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \mathcal{J}_m(+i\Delta\omega_0 A) \exp i(\phi - \Delta\omega_0 t) = -\mathcal{J}_m \frac{r}{R} e^{i\phi} e^{-i\Delta\omega_0 t} + j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \frac{\mathcal{J}_m A e^{i(\phi - \Delta\omega_0 t)}}{\tau_{11}}$$

$$\text{avec } M_- = M_u - iM_v = M_0 (\exp - \alpha^2 Ct) e^{-i\Delta\omega_0 t}$$

Projetons sur  $j_1(\beta_1 \frac{r}{R})$  :

$$+i\Delta\omega_0 A = -\frac{I_{11}}{Q_{11}} + \frac{A}{\tau_{11}} \text{ c'est-à-dire } A = \frac{I_{11}}{Q_{11}} \left[ \frac{1}{\tau_{11}} - i\Delta\omega_0 \right]^{-1}$$

$$A = \frac{I_{11}}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{\sqrt{1 + \Delta\omega_0^2 \tau_{11}^2}} e^{i\gamma} \text{ avec } \text{tg}\gamma = \Delta\omega_0 \tau_{11}$$

Nous allons calculer le terme en  $\alpha^2$  dans  $M_{u,v}$ , en regroupant les équations (IV, 31-a et b) :

$$\frac{\partial M_+}{\partial t} = -i [ M_z \Omega_{1+}(\vec{r}) - \Delta\omega_0 M_+ ] + D M_+$$

Cherchons  $M_+$  de la forme :

$$M_+ = M_0 \exp - \alpha^2 Ct \left\{ \exp i \Delta\omega_0 t \left[ 1 + B \alpha^2 j_2(\beta_1 \frac{r}{R}) (3 \cos^2 \theta - 1) \right] + B' \alpha^2 \exp - i \Delta\omega_0 t j_2(\beta_1 \frac{r}{R}) \sin^2 \theta e^{2i\phi} \right\}$$

Cette forme est imposée par le "terme source" qui devient :

$$\begin{aligned} -i M_z \Omega_{1+}(\vec{r}) &= i \alpha^2 M_0 |A| \frac{r}{R} j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \sin^2 \theta \sin(\phi - \Delta\omega_0 t + \gamma) e^{i\phi} \exp - \alpha^2 Ct \\ &= \frac{\alpha^2 M_0}{2} |A| \frac{r}{R} j_1(\beta_1 \frac{r}{R}) \sin^2 \theta \left[ e^{i(2\phi - \Delta\omega_0 t + \gamma)} - e^{i(\Delta\omega_0 t - \gamma)} \right] \exp - \alpha^2 Ct \end{aligned}$$

Le terme en  $e^{i(2\phi - \Delta\omega_0 t + \gamma)}$  donne naissance à un terme en  $Y_2^2$ , et le terme indépendant de  $\phi$  à deux termes en  $Y_2^0$  et  $Y_0^0$  (notons qu'il n'y a plus de symétrie de révolution). L'équation en  $M_+$  devient, pour les termes en  $e^{-i\Delta\omega_0 t}$  et  $e^{+i\Delta\omega_0 t}$  respectivement :

$$\begin{aligned}
 -i \Delta\omega_0 M_0 B' \alpha^2 j_2(\beta_{1R}^2) \sin^2\theta e^{2i\phi} &= \frac{\alpha^2 M_0}{2} |A| \frac{r}{R} j_1(\beta_{1R}^1) \sin^2\theta e^{2i\phi + i\gamma} \dots \\
 + i \Delta\omega_0 M_0 B' \alpha^2 j_2(\beta_{1R}^2) \sin^2\theta e^{2i\phi} &- \frac{M_0}{\tau_{12}} B' \alpha^2 j_2(\beta_{1R}^2) \sin^2\theta e^{2i\phi} \cdot \\
 - C \alpha^2 M_0 + i \Delta\omega_0 M_0 B \alpha^2 j_2(\beta_{2R}^1) (3\cos^2\theta - 1) &= - \frac{\alpha^2 M_0}{2} |A| \frac{r}{R} j_1(\beta_{1R}^1) \sin^2\theta e^{-i\gamma} \dots \\
 + i \Delta\omega_0 M_0 B \alpha^2 j_2(\beta_{1R}^2) (3\cos^2\theta - 1) &- \frac{M_0}{\tau_{12}} B \alpha^2 j_2(\beta_{1R}^2) (3\cos^2\theta - 1) \cdot
 \end{aligned}$$

La première équation donne directement  $B'$ , après projection sur  $j_2(\beta_{1R}^2)$  :

$$\begin{aligned}
 M_0 \alpha^2 B' (-2i\Delta\omega_0 + \frac{1}{\tau_{12}}) &= \frac{\alpha^2 M_0}{2} |A| \frac{H_{12}}{Q_{12}} e^{i\gamma} \\
 B' &= \frac{1}{2} \frac{H_{12}}{Q_{12}} \frac{I_{11}}{Q_{11}} \frac{\tau_{11} \tau_{12}}{1 + \Delta\omega_0^2 \tau_{11}^2} \frac{1 + i\Delta\omega_0 \tau_{11}}{1 - 2i\Delta\omega_0 \tau_{12}}
 \end{aligned}$$

Ensuite on décompose comme précédemment  $\sin^2\theta$  sur  $Y_2^0$  et  $Y_0^0$ , et on projette la seconde équation sur 1, puis sur  $j_2(\beta_{1R}^2)$ . On obtient les deux égalités :

$$\begin{aligned}
 - C \alpha^2 M_0 &= - \frac{\alpha^2 M_0}{2} |A| 3I_{11} \frac{2}{3} e^{-i\gamma} = - \alpha^2 M_0 |A| I_{11} e^{-i\gamma} \\
 \frac{\alpha^2 M_0}{2} |A| \frac{H_{12}}{Q_{12}} \frac{1}{3} e^{-i\gamma} - \frac{M_0 \alpha^2 B}{\tau_{12}} &= 0
 \end{aligned}$$

La deuxième relation nous donne le coefficient  $B$  :

$$B = \frac{1}{6} \frac{H_{12}}{Q_{12}} \frac{I_{11}}{Q_{11}} \frac{\tau_{12} \tau_{11}}{1 + \Delta\omega_0^2 \tau_{11}^2} [1 - i\Delta\omega_0 \tau_{11}]$$

La première nous donne le temps de relaxation de l'aimantation transversale et le déplacement de fréquence :

$$C = \frac{I_{11}^2}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{1 + \Delta\omega_0^2 \tau_{11}^2} [1 - i\Delta\omega_0 \tau_{11}]$$

$$\frac{1}{T_{2*}} = |C_{11}|^2 R^2 \frac{3}{32\pi} \frac{I_{11}^2}{Q_{11}} \frac{\tau_{11}}{1 + \Delta\omega_0^2 \tau_{11}^2}, \quad \delta\omega_0 = \frac{\Delta\omega_0 \tau_{11}}{T_{2*}}$$

On retrouve les résultats de la partie théorique de la référence [23].

## R E F E R E N C E S

\*\*\*\*\*

- [ 1 ] F.D. COLEGROVE et P.A. FRANKEN - Phys. Rev. 119 680 (1960)
- [ 2 ] J.C. LEHMANN - Journal de Physique 25 809 (1964)
- [ 3 ] G.K. WALTERS, F.D. COLEGROVE et L.D. SCHEARER - Phys. Rev. Letters 8 439 (1962)
- [ 4 ] F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER et G.K. WALTERS - Phys. Rev. 132 2561 (1963)
- [ 5 ] L.D. SCHEARER et L.A. RISEBERG - Phys. Rev. Letters 26 599 (1971)  
L.D. SCHEARER - Phys. Rev. A 10 1380 (1974)
- [ 6 ] J. HAMEL, J. MARGERIE et J.P. BARRAT - Optics Communications 12 409 (1974)
- [ 7 ] B.N. SEVASTIYANOV et R.A. ZHITNIKOV - Soviet Phys. JETP 56 1508 (1969)
- [ 8 ] L.D. SCHEARER et L.A. RISEBERG - Phys. Letters 33A 325 (1970)
- [ 9 ] R. BARBE, F. LALOE et M. LEDUC - C.R. Acad. Sciences Paris 274 645 (1972)
- [ 10 ] F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER et G.K. WALTERS - Phys. Rev. 135 353 (1964)
- [ 11 ] J. DUPONT-ROC, M. LEDUC et F. LALOE - Phys. Rev. Letters 27 467 (1971)
- [ 12 ] R.A. BUCKINGHAM et A. DALGARNO - Proc. Roy. Soc. London A213 506 (1952)
- [ 13 ] S.D. ROSNER et F.M. PIPKIN - Phys. Rev. A 5 1909 (1972)
- [ 14 ] R.A. ZHITNIKOV, V.A. KARTOSHKIN, G.V. KLEMENT'EV et L.V. USACHEVA - JETP Letters 22 136 (1975)
- [ 15 ] J. DUPONT-ROC et M. LEDUC - Journal de Physique 35 L-175 (1974)
- [ 16 ] W.A. FITZSIMMONS, L.L. TANKERSLEY et G.K. WALTERS - Phys. Rev. 179 156 (1969)
- [ 17 ] R.S. TIMSIT, J.M. DANIELS et A.D. MAY - Canadian Journal of Physics 49 560 (1971)
- [ 18 ] J. GANIERE - Helv. Phys. Acta 46 147 (1973)
- [ 19 ] H.G. ROBINSON et THAN MYINT - Applied Phys. Letters 5 116 (1964)
- [ 20 ] M. LEDUC, F. LALOE et J. BROSSEL - Journal de Physique, 33 49 (1972)
- [ 21 ] H.H. Mc ADAMS - Phys. Rev. 170 276 (1968)
- [ 22 ] R.S. TIMSIT, W. HILGER et J.M. DANIELS - Rev. Sci. Instrum. 44 1722 (1973)
- [ 23 ] R. BARBE, M. LEDUC et F. LALOE - Journal de Physique 35 699 (1974) et 35 915 (1974)
- [ 24 ] W.L. TAYLOR et J.M. KELLER - J. Chem. Phys. 54 647 (1971)
- [ 25 ] W.A. FITZSIMMONS, N.F. LANE et G.K. WALTERS - Phys. Rev. 174 193 (1968)

- [ 26 ] K. LUSZCZYNSKI, R.E. NORBERG et J.E. OPFER - Phys. Rev. 128 186 (1962)
- [ 27 ] R. CHAPMAN et M.G. RICHARDS - Phys. Rev. Letters 33 18 (1974)  
R. CHAPMAN - Thesis (1975) University of British Columbia
- [ 28 ] R.C. GREENHOW - Phys. Rev. 136 660 (1964)
- [ 29 ] M. PINARD et M. LEDUC - Journal de Physique 35 741 (1974)
- [ 30 ] Par exemple : E.W. Mc DANIEL "Collision Phenomena in Ionized Gases",  
Chapitres II et X - J. Wiley and sons (1964)
- [ 31 ] F. MASNOU - SEEUWS et M.A. BOUCHIAT - J. de Physique 28 406 (1967)
- [ 32 ] M.A. BOUCHIAT - J. de Physique 24 379 et 611 ( 1963)  
M.A. BOUCHIAT - "Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1964)" - Laboratoire de  
Physique de l'Ecole Normale Supérieure
- [ 33 ] J.N. CHUBB - Vacuum 20 477 (1970)
- [ 34 ] A.M. BONNOT - "Thèse de 3e Cycle, Paris (1972)" - Laboratoire de Physique  
de l'Ecole Normale Supérieure
- [ 35 ] N. BLOEMBERGEN - "Nuclear Magnetic Relaxation" W.A. Benjamin, New-York (1961)
- [ 36 ] F. POLLOCK, H. LOGAN, J. HOBGOOD et J.G. DAUNT - Phys. Rev. Letters 28  
346 (1972)
- [ 37 ] W.H. KEESOM - "Helium", Elsevier, Amsterdam (1942)
- [ 38 ] J.H. de BOER - "The Dynamical Character of Adsorption" Oxford University  
Press (1953)
- [ 39 ] S. BRUNAUER - "The adsorption of Gases and Vapors (I - Physical Adsorption)"  
Oxford University Press (1945)
- [ 40 ] E.S. SABISKY et C.H. ANDERSON - Phys. Rev. A 7 790 (1973)
- [ 41 ] A. ABRAGAM - "Les Principes du Magnétisme Nucléaire" P.U.F. Paris (1961)
- [ 42 ] M. LEDUC - "Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1972)" - Laboratoire de l'Ecole  
Normale Supérieure
- [ 43 ] F. LALOE - "Thèse de 3e Cycle (1968)" - Laboratoire de l'Ecole Normale  
Supérieure
- [ 44 ] M. PAVLOVIC et F. LALOE - J. de Physique 31 173 (1970)
- [ 45 ] G. FRANCIS - "Ionization Phenomena in Gases" Butterworths (1960) London
- [ 46 ] S.D. ROSNER et F.M. PIPKIN - Phys. Rev. A 1 571 (1970)
- [ 47 ] J.G. DAUNT et E. LERNER (éditeurs) - "Monolayer and Submonolayer Helium  
Films" Plenum, New-York (1973)
- [ 48 ] H.G. ROBINSON, E.S. ERNSBERG et H.G. DEHMELT - B.A.P.S. 3 9 (1958)
- [ 49 ] H.C. BERG - Phys. Rev. A 137 1621 (1965)
- [ 50 ] P.W. ZITZEWITZ et N.F. RAMSAY - Phys. Rev. A 3 51 (1971)
- [ 51 ] R. BARBE, F. LALOE et J. BROSSEL - Phys. Rev. Letters 34 1488 (1975)
- [ 52 ] M. KARPLUS et R.N. PORTER - "Atoms and Molecules", Benjamin, New-York (1970)
- [ 53 ] L.D. SCHEARER - Thèse, Rice University (1966) - Xerox University Microfilms  
Inc., Ann Arbor, Michigan, n° 66-10, 376

- [ 54 ] H.R. BYERLY - Thèse, Rice University (1967 - Xerox University Microfilms Inc., n° 67-13, 056 )
- [ 55 ] J. DUPONT-ROC, M. LEDUC et F. LALOE - Journal de Physique 34 961 et 977 (1973)
- [ 56 ] F. STOECKEL - "Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (1976)" Laboratoire de Spectrométrie Physique, associé au C.N.R.S.
- [ 57 ] R.L. GAMBLIN et T.R. CARVER - Phys. Rev. 138A 946 (1965)
- [ 58 ] D. KLEPPNER, H.M. GOLDENBERG et N.F. RAMSAY - Phys. Rev. 126 603 (1962)
- [ 59 ] M.C. WANG et G.E. UHLENBECK - Rev. of Mod. Phys. 17 323 (1945)
- [ 60 ] B. SHIZGAL - J. Chem. Phys. 58 3424 (1973)
- [ 61 ] R. CHAPMAN - Phys. Rev. A12 2333 (1975)
- [ 62 ] K.N. KLUMP, O. SCHNEPP et L.H. NOSANOW - Phys. Rev. B1 2496 (1970)
- [ 63 ] J.A. LEAKE, W.B. DANIELS, J. SKALYO, Jr, B.C. FRAZER et G. SHIRANE - Phys. Rev. 181 1251 (1969)
- [ 64 ] D.N. BATCHELDER, M.F. COLLINS, B.C.G. HAYWOOD et G.R. SIDEY - J. Phys. C : Proc. Phys. Soc. London 3 249 (1970)
- [ 65 ] H.N.V. TEMPERLEY - "Changes of State" Chapitre V - Cleaver Hume Press London (1956)
- [ 66 ] Par exemple C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOE - "Mécanique Quantique" Chapitre V - Hermann Paris (1973)
- [ 67 ] T.J. LEE - Surface Science 44 389 (1974)
- [ 68 ] J.H. DE BOER - Vacuum 16 309 (1966)
- [ 69 ] J.G. DAUNT et E. LERNER - J. Low Temp. Phys. 8 79 (1972)
- [ 70 ] J.G. DAUNT et P. MAHADEV - Physica 69 104 (1973)
- [ 71 ] Y.D. HARKER et R.M. BRUGGER - J. Chem. Phys. 46 2201 (1967)
- [ 72 ] H.J. KOLKER et H.H. MICHELS - J. Chem. Phys. 50 1762 (1969)
- [ 73 ] A.P. HICKMAN et N.F. LANE - Phys. Rev. A10 444 (1974)
- [ 74 ] R.B. PARTRIDGE et G.W. SERIES - Proc. Phys. Soc. 88 983 (1966)
- [ 75 ] J.B. HASTED - "Physics of Atomic Collisions" - Butterworths, London (1964)
- [ 76 ] J. DUPONT-ROC - "Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1972)" Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure
- [ 77 ] P.E. SISKI, J.M. PARSON, T.P. SCHAFER et Y.T. LEE - J. Chem. Phys. 55 5762 (1971)
- [ 78 ] F. LALOE - Communication privée
- [ 79 ] G. HERZBERG - "Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand Cie, Princeton (1950)
- [ 80 ] S.L. GUBERMAN et W.A. GODDARD III - Chem. Phys. Letters 14 460 (1972)
- [ 81 ] J.S. COHEN - Phys. Rev. A 13 86 (1976)
- [ 82 ] B.K. GUPTA - Mol. Phys. 23 75 (1972)
- [ 83 ] R.S. MULLIKEN - J.Chem. Phys. 52 5170 (1970)

- [ 84 ] J.S. COHEN et B. SCHNEIDER - J. Chem. Phys. 61 3230 (1974)
- [ 85 ] J.P. FAROUX - "Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1969)" Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure
- [ 86 ] M. PINARD ET M. LEDUC - J. de Physique (à paraître, Juin 1977)
- [ 87 ] M. PINARD - "Thèse de 3e cycle, Paris (1973)" Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure
- [ 88 ] G.M. KEISER, H.G. ROBINSON et C.E. JOHNSON - Phys. Letters 51A 5 (1975)
- [ 89 ] V.A. LODATO et K. KATSUURA - J. Chem. Phys. 55 1999 (1971)
- [ 90 ] H.S.W. MASSEY, E.H.S. BURHOP, H.B. GILBODY - "Electronic and Ionic Impact Phenomena, I", Chapitre VIII Oxford University Press (1969)
- [ 91 ] F.J. NORTON - J. Applied Phys. 28 34 (1957)
- [ 92 ] R. BARBE, M. LEDUC et F. LALOE - Lettere al Nuovo Cimento 8 915 (1973)
- [ 93 ] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND - Phys. Rev. 73 679 (1948)
- [ 94 ] M. THAN MYINT - "Thèse" Harvard University (1966)
- [ 95 ] D. BRENNER - Phys. Rev. 185 26 (1969)
- [ 96 ] H.C. TORREY - Phys. Rev. 76 1059 (1949)
- [ 97 ] I. SOLOMON - C.R. Acad. Sciences 248 92 (1959)
- [ 98 ] I. SOLOMON - Phys. Rev. Letters 2 301 (1959)
- [ 99 ] H.C. TORREY - Phys. Rev. 104 563 (1956)
- [ 100 ] C. COHEN-TANNOUDJI - "La relaxation dans les liquides et les gaz" Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure
- [ 101 ] S. HAROCHE - "Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1971)" Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure ; Ann. de Phys. 6 189 et 327
- [ 102 ] G.A. DU BRO et S. WEISSMAN - Physics of Fluids 13 2682 (1970)
- [ 103 ] P.J. BENDT - Phys. Rev. 110 85 (1958)
- [ 104 ] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD - "Molecular Theory of Gases and Liquids" Chapitre VIII - J. Wiley and sons New York (1954)
- [ 105 ] Ouvrage précédent, Chapitre I
- [ 106 ] Ouvrage précédent, Chapitre XI
- [ 107 ] E.B. WINN - Phys. Rev. 80 1024 (1950)
- [ 108 ] I. AMDUR, J.W. IRVINE Jr, E.A. MASON et J. ROSS - J. Chem. Phys. 20 436 (1952)
- [ 109 ] E.O. STEJSKAL - J. Chem. Phys. 43 3597 (1965)
- [ 110 ] J. STEPISNIK - Physica 84B 221 (1976)
- [ 111 ] H.R. HART et J.C. WHEATLEY - Phys. Rev. Letters 4 3 (1960)
- [ 112 ] Référence [ 104 ], Chapitre X
- [ 113 ] P. CANTINI, M.G. DONDI, G. SCOLES et F. TORELLO - J. Chem. Phys. 51 392 (1969)
- [ 114 ] D. DHUICQ, J. BAUDON et M. BARAT - J. Phys. B 6 L1 (1973)
- [ 115 ] R.J. MUNN, F.J. SMITH, E.A. MASON et L. MONCHICK - J. Chem. Phys. 42 537 (1965)



- [ 116 ] L. MONCHICK, E.A. MASON, R.J. MUNN et F.J. SMITH - Phys. Rev. 139  
A 1076 (1965)
- [ 117 ] L.W. BRUCH et I.J. McGEE - J. Chem. Phys. 52 5884 (1970)
- [ 118 ] E.G.D. COHEN, M.J. OFFERHAUS et J. DE BOER - Physica 20 501 (1954)
- [ 119 ] V.J. EMERY - Phys. Rev. 133 A661 (1964)
- [ 120 ] R. FELTZEN, H. PAULY, F. TORELLO et H. VEHMEYER - Phys. Rev. Letters 30  
820 (1973)
- [ 121 ] A. HARTLAND et M. LIPSICAS - Phys. Rev. 133 A665 (1964)
- [ 122 ] H.G. BENNEWITZ, H. BUSSE, H.G. DOHMANN, D.E. OATES et W. SCHRADER - Phys.  
Rev. Letters 29 533 (1972)
- [ 123 ] D.C. CHANG et H.E. RORSCHACH - J. Low Temp. Phys. 10 245 (1973)
- [ 124 ] R.S. TIMSIT et J.M. DANIELS - Canadian Journal of Physics, 49 5 (1971)
- [ 125 ] A.G.C. MITCHELL et M.W. ZEMANSKY - "Resonance Radiation and Excited Atoms" -  
Cambridge Univ. Press, Cambridge (1961)
- [ 126 ] W.L. WIESE, M.W. SMITH et B.M. GLENNON, "Atomic Transitions Probabilities",  
NBS, Washington D.C. (1966)
- [ 127 ] M. FRED, F.S. TOMKINS, J.K. BRODY et M. HAMERMESH, Phys. Rev. 82 406 (1951)