



**HAL**  
open science

# Etudes, par pompage optique, de processus collisionnels dans les gaz rares

Michel Pinard

► **To cite this version:**

Michel Pinard. Etudes, par pompage optique, de processus collisionnels dans les gaz rares. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1980. Français. NNT : . tel-00011835

**HAL Id: tel-00011835**

**<https://theses.hal.science/tel-00011835>**

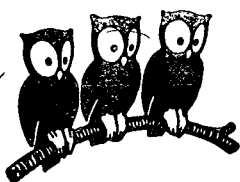
Submitted on 8 Mar 2006

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

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

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE  
DE L'ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT  
ès Sciences Physiques

présentée  
à

l'Université Pierre et Marie Curie  
(Paris 6)

par

- Michel PINARD -

pour obtenir

le grade de DOCTEUR - ES - SCIENCES

Sujet de la thèse : "ETUDES, PAR POMPAGE OPTIQUE, DE PROCESSUS  
COLLISIONNELS DANS LES GAZ RARES"

Soutenue le 27 Février 1980 devant le Jury :

MM. J. BROSSEL

Président

C. COHEN-TANNOUJJI

J. BAUDON

J.C. LEHMANN

M. LOMBARDI

F. LALOË

Examineurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT  
ès Sciences Physiques

présentée  
à

l'Université Pierre et Marie Curie  
(Paris VI)

par

- Michel PINARD -  
=====

pour obtenir  
le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : "ETUDES, PAR POMPAGE OPTIQUE, DE PROCESSUS  
COLLISIONNELS DANS LES GAZ RARES"

soutenue le

devant le Jury (proposé) :

MM. J. BROSEL

C. COHEN-TANNOÛDJI

J. BAUDON

J.C. LEHMANN

M. LOMBARDI

F. LALOË

Président

Examineurs

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure pendant les années 1973 - 1979. Je remercie Messieurs les Professeurs A. KASTLER et J. BROSEL de m'avoir accueilli dans leur groupe de recherches. J'ai pu ainsi profiter de conditions matérielles et intellectuelles exceptionnelles.

Comme il apparaît clairement dans ce qui suit, le travail présenté ici a été en grande partie réalisé en équipe ; je suis heureux de pouvoir remercier tous mes camarades avec qui cela a été un plaisir constant de poursuivre ces recherches.

Je voudrais tout particulièrement exprimer ma profonde reconnaissance à F. LALOË, qui m'a constamment guidé dans ce travail y consacrant beaucoup de temps malgré ses nombreuses activités. Je suis heureux de lui dire ici ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier tous les techniciens des ateliers d'électronique et de mécanique qui m'ont constamment fait bénéficier de leur ingéniosité et de leur habileté à résoudre les problèmes les plus ingrats.

Je remercie vivement Messieurs C. COHEN-TANNOUJJI, J.C. LEHMANN, J. BAUDON et M. LOMBARDI de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en acceptant de participer au jury de soutenance.

Je voudrais enfin exprimer toute ma reconnaissance à Melle BRODSCHI et Mme AUDOIN qui, avec une grande gentillesse et une grande efficacité se sont chargées de la frappe et du tirage de ce mémoire.

° °  
°



"ETUDES, PAR POMPAGE OPTIQUE, DE PROCESSUS  
COLLISIONNELS DANS LES GAZ RARES"

INTRODUCTION .....	p. 1
I. POMPAGE OPTIQUE EN RAIE LARGE .....	p. 5
1. <u>Le principe de Pauli</u> et ses effets dans les études de collisions atomiques par les mé- thodes du pompage optique .....	p. 6
a. Collisions d'échange de spin .....	p. 7
b. Echange de métastabilité .....	p. 13
2. <u>Expériences de pompage optique</u> dans l'hélium et le néon .....	p. 16
a. Pompage optique et résonance magnétique sur les ions $^3\text{He}^+$ produits dans une décharge gazeuse ..	p. 16
b. Pompage optique d'atome de néon métastables ..	p. 22
II. POMPAGE OPTIQUE SELECTIF EN VITESSES .....	p. 27
1. <u>La méthode</u> .....	p. 27
2. <u>Le dispositif expérimental</u> .....	p. 35
a. Laser monomode balayable .....	p. 35
b. Description du montage .....	p. 43
3. <u>Expériences sur les métastables du néon</u> .....	p. 49
a. Résonance optique .....	p. 49
b. Différentes observables .....	p. 51
c. Résonance magnétique .....	p. 52
d. Différents régimes de pompage; inversion des signaux .....	p. 53
e. Cas d'une orientation nucléaire .....	p. 56
f. Modulation de la polarisation de pompe .....	p. 58
CONCLUSION .....	p. 60
REFERENCES .....	p. 62

PUBLICATIONS EN ANNEXE :

- A. Etude par pompage optique de la résonance magnétique de l'ion  $^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental.
- B. Etude par pompage optique de l'échange de métastabilité dans le néon.
- C. Le rôle du principe de Pauli dans les collisions d'échange de spin.
- D. Le rôle du principe de Pauli dans les collisions d'échange de métastabilité.
- E. Sélecteur de mode "Double Michelson" et balayage par pression d'un laser à colorant continu.
- F. Fonctionnement monomode à fort rendement d'un laser à colorant à ondes stationnaires.
- G. Pompage optique sélectif en vitesses et spectroscopie sans effet Doppler.

## INTRODUCTION

L'application des méthodes du pompage optique et de la résonance magnétique à l'étude de processus collisionnels a donné lieu à des travaux nombreux et variés, depuis maintenant plus de 20 ans <sup>(1)</sup>. On peut trouver, dans des articles de revue <sup>(2)</sup><sup>(3)</sup>, une profusion d'exemples de tels travaux : études de collisions dépolarisantes (ou désalignantes), d'échange de spin <sup>(4)</sup>, d'échange de métastabilité <sup>(5)</sup> ou de charge <sup>(6)</sup>, de transfert quasi-résonnant <sup>(7)</sup>, collisions ionisantes <sup>(8)</sup> et collisions Penning <sup>(9)</sup>, etc... etc ... Tous ces processus ont été étudiés, soit pour leur intérêt intrinsèque (tests des potentiels atome-atome ou atome-ion), soit parce qu'ils fournissent un moyen commode de transférer l'orientation obtenue dans un niveau où le pompage optique est aisé vers d'autres niveaux qui seraient inaccessibles pour des raisons généralement techniques (raies de résonance dans l'ultraviolet par exemple).

Au cours du temps, les méthodes théoriques mises au point pour interpréter les résultats expérimentaux sont devenues de plus en plus élaborées : prise en compte détaillée du rôle du spin nucléaire, utilisation des opérateurs tensoriels irréductibles, exploitation des différences entre élargissements obtenus pour des observables de nature distincte, etc... <sup>(10)</sup><sup>(11)</sup><sup>(12)</sup><sup>(13)</sup>. Un grand

nombre d'informations est devenu ainsi disponible, qu'il aurait souvent été difficile, parfois impossible, d'obtenir par d'autres méthodes : par exemple, une section efficace de dépolarisation dépend de différences d'énergie très faibles entre niveaux quasi-moléculaires associés à la collision, différences auxquelles les méthodes de collisions atomiques sur jets sont généralement pratiquement insensibles. Par contre, comparées aux méthodes de jets atomiques, celles du pompage optique ne donnent que des informations intégrées sur toutes les vitesses initiales et finales possibles, ce qui peut faire disparaître des effets intéressants par moyennage angulaire (ou énergétique).

Lorsque le présent travail a été entrepris, les lasers à colorant accordables n'étaient pas encore d'usage courant et nous avons effectué un certain nombre d'expériences de pompage optique "classique", c'est-à-dire avec une source lumineuse de pompage fournie par une lampe à décharge gazeuse. Nous avons ainsi réalisé un ensemble d'expériences qui sont décrites dans les articles A et B de ce fascicule. Dans le premier d'entre eux, nous montrons comment une analyse soignée des courbes de résonance magnétique de l'ion  $^3\text{He}^+$ , obtenue par pompage optique dans un gaz de  $^3\text{He}$  soumis à une décharge, permet d'obtenir des informations variées : section efficace d'échange de charge  $\text{He}^+ - \text{He}$ , mouvement des ions dans la cellule par diffusion ambipolaire, densité ionique dans les plasmas. Puis, dans des expériences similaires sur le Néon (article B), nous

avons effectué une étude détaillée de l'échange de métastabilité dans cet atome, des coefficients de dépolarisation et de désalignement.

Pour interpréter théoriquement ces résultats, nous nous sommes intéressés aux calculs relatifs aux collisions d'échange. Ceci nous a amené à nous demander quel est le rôle précis du postulat de symétrisation ou d'antisymétrisation dans les collisions d'échange de métastabilité, lorsque les noyaux des atomes sont identiques. C'est ainsi que nous avons entrepris un travail théorique sur cette question, travail que nous avons ensuite prolongé, de façon très naturelle, à l'étude des collisions d'échange de spin. Les articles C et D sont consacrés à ce sujet et divers effets nouveaux y sont prédits, comme par exemple ceux provenant d'un champ magnétique fictif d'échange de métastabilité.

De façon parallèle, notre travail nous a mené à entreprendre des expériences de pompage optique où la source lumineuse est un laser à colorant accordable. Après quelques essais préliminaires, nous nous sommes rendu compte que les données expérimentales ne seraient réellement exploitables de façon soignée que si la répartition spectrale du laser était connue et reproductible. Il nous a donc fallu trouver une technique permettant de rendre monomode notre laser à colorant. Après divers essais, nous avons mis au point une méthode originale qui donne de bons résultats : la sélection de modes par double interféromètre de Michelson. Les expériences correspondantes sont décrites dans les publications notées E et F.

Ensuite, nous avons pu utiliser l'outil ainsi réalisé à la mise au point de la méthode du pompage optique sélectif en vitesses. Dans ces expériences, la haute monochromaticité du laser, utilisé comme source de pompage, introduit une sélectivité en vitesses atomiques de l'excitation lumineuse. On crée ainsi une orientation ou un alignement des atomes qui dépend fortement de leur vitesse le long de l'axe du faisceau laser. Cependant, cette corrélation entre variables internes et externes des atomes tend à être détruite par les collisions qui se produisent en phase vapeur. C'est précisément l'effet de telles collisions que nous avons entrepris d'étudier par une méthode qui est décrite dans la publication G. Les expériences correspondantes ne sont en fait pas terminées et de nouveaux prolongements sont en cours (modulation rapide de la polarisation de pompage donnant accès à la cinétique de la thermalisation des vitesses dans le profil Doppler).

Dans le texte qui suit, nous n'avons pas entrepris de présenter à nouveau toutes les expériences et les calculs qui sont déjà décrits dans les publications A à G, annexées à la fin du présent document. Il nous a semblé plus judicieux d'essayer de dégager, de façon assez rapide, quelques idées physiques essentielles. Nous avons adopté le plan suivant :

Dans la partie I, nous traitons de tous les travaux qui ne sont pas liés à l'utilisation d'un laser. Le paragraphe I.1 est consacré à l'étude théorique de collisions d'échange de métastabilité et d'échange de spin; le paragraphe I.2 à la description d'expériences de pompage optique dans l'hélium et dans le néon.

Dans la partie II, nous discutons des expériences qui mettent en jeu un laser accordable monomode. Le paragraphe II.1 est consacré à un rappel général des méthodes du pompage optique sélectif en vitesses. Puis, dans le paragraphe II.2, nous décrivons le montage expérimental de façon générale, ainsi que le laser à colorant monomode que nous avons réalisé. Enfin, le paragraphe II.3 relate certains résultats obtenus par pompage optique sélectif en vitesses des métastables du néon.

## I. POMPAGE OPTIQUE EN RAIE LARGE

Comme nous l'avons rappelé plus haut, les expériences de pompage optique ont, pendant longtemps, été uniquement réalisées avec des sources lumineuses à décharge gazeuse ("lampes classiques"), qui émettent un profil spectral de largeur comparable, si ce n'est supérieure, à la largeur Doppler de la raie d'absorption. Les conséquences de cette largeur importante sont bien connues<sup>(14)</sup> :

- Les phénomènes transitoires associés au processus d'absorption des photons par les atomes durent un temps très court : l'absorption d'un photon par un atome peut être considérée comme quasi-instantanée. Ceci conduit, pour l'opérateur densité des atomes, à une évolution en "régime de pompage" (rate equations), par opposition à un régime d'oscillations cohérentes (Bloch equations).

- Le taux de pompage des atomes ne dépend pas de leur vitesse; en conséquence, l'excitation optique des atomes ne tend pas à créer une orientation, un alignement, etc... des atomes qui dépende de leur vitesse.

Dans tout le travail décrit dans ce mémoire, la première des deux conditions (régime de pompage) sera toujours réalisée; par contre, nous envisagerons dans la partie II des expériences où l'excitation optique se fait sélectivement pour certaines vitesses des atomes, ce qui entraîne pour ces derniers une forte corrélation entre leurs variables internes (orientation par exemple) et externes (vitesse).

Pour le moment, dans la première partie, nous ne considérons pas une telle situation et supposons, comme dans (1<sup>4</sup>), variables internes et externes totalement décorréliées.

Dans de telles conditions, il est clair que des expériences de pompage optique ne peuvent fournir que des informations sur les collisions qui sont moyennées sur la distribution thermique des vitesses des deux partenaires de la collision. Ceci n'exclut pas que de nombreux effets physiques, parfois assez fins, soient mis en évidence dans de telles expériences. On peut citer en exemple la conservation de la direction du spin électronique (règle de Wigner) ( voir par exemple (7) ou (1<sup>3</sup>) ), ou encore celle du spin nucléaire (10)(11)(15). Pour notre part, le problème qui nous a particulièrement intéressé est le rôle exact du principe de Pauli dans les collisions atomiques, vu du point de vue de la modification de l'opérateur densité associé aux variables internes des atomes, puisque ce sont uniquement ces variables internes qui sont étudiées dans les expériences de pompage optique ou aucune sélection en vitesses n'est présente.

### I.1. Le principe de Pauli et ses effets dans les études de collisions atomiques par les méthodes du pompage optique

Lorsque l'on étudie par les méthodes du pompage optique tel ou tel type de collisions, il est clair que l'on doit a priori tenir compte de l'indiscernabilité des particules sur la collision : les atomes sont en effet constitués d'électrons tous identiques et, souvent, les noyaux eux-mêmes sont également indiscernables. D'ailleurs, la dénomination même de certains types de collisions laisse entendre que le principe de Pauli y joue un rôle essentiel : collisions d'échange de spin, d'échange de métastabilité, etc... Existe-t-il réellement un lien entre l'évolution des variables internes sous l'effet des collisions et, par exemple, l'hamiltonien d'échange de spin utilisé dans de nombreux domaines de la physique (calculs Hartree-Fock, magnétisme, etc...)? Certains auteurs semblent penser que oui et on peut trouver dans la littérature des affirmations telles que : "les effets des collisions d'échange de spin entre atomes d'hydrogène proviennent de ce que les électrons des deux atomes sont indiscernables". Nous verrons par la suite qu'il convient de fortement nuancer de telles conclusions.

Une discussion détaillée de ce type de problème demande quelque soin car on y est confronté avec diverses difficultés; l'une d'entre elles est la suivante : on sait que, dans une collision, deux particules de spin  $S$  non nul se comportent comme identiques si elles sont toutes deux dans le même état interne de spin  $|M_S\rangle$ , mais discernables si leurs états de spin sont orthogonaux. Dans les livres d'enseignement (<sup>16</sup>), ce phénomène est généralement discuté en fonction de son effet sur les variables externes des atomes. Or c'est ici précisément l'effet sur les variables décrites par  $|M_S\rangle$  qui nous intéresse; on comprend donc que des effets d'interférence non triviaux se produisent entre amplitude directe et amplitude d'échange dans une telle situation. Bien sûr, les calculs doivent aussi inclure le cas où les atomes sont dans des superpositions cohérentes d'états  $|M_S\rangle$ , car ceci est parfaitement réalisable dans les expériences de pompage optique. L'oubli des effets de cohérence a conduit certains auteurs à des simplifications excessives.

Nous nous sommes limités, dans notre étude, à deux types précis de collision : échange de spin et échange de métastabilité. La généralisation à d'autres types de collisions est cependant très simple; par exemple, dans le paragraphe II.1, nous discutons l'effet du principe de Pauli dans les collisions d'échange de charge  $\text{He}^+ - \text{He}$ .

#### a. Collisions d'échange de spin

Par commodité, on discute souvent les effets de la collision lorsque les atomes qui interagissent sont des atomes d'hydrogène. Pour des collisions entre atomes alcalins (atomes à un électron de valence), le fait que les électrons des couches complètes internes ne jouent aucun rôle essentiel permet d'appliquer directement les mêmes raisonnements. Lorsque les noyaux des atomes ont un spin entier et non demi-entier (c'est le cas pour des atomes de deutérium), il faut seulement changer de signe les termes qui, dans l'évolution des opérateurs densité des variables internes, proviennent de l'indiscernabilité des noyaux. Nous commencerons par supposer que toutes les particules qui



constituent les deux atomes d'hydrogène sont discernables. Ensuite, nous tiendrons successivement compte du fait que les électrons, puis les noyaux, sont indiscernables.

a) Particules discernables

Dans le référentiel du centre de masse, considérons une collision dont l'angle de déviation est  $\theta$ . Deux processus, schématisés sur les parties (a) et (b) de la figure 1, sont alors possibles : ou bien chaque électron est, après collision, associé au même noyau qu'avant collision; ou bien, il y a transfert de chaque électron vers le puits de potentiel attractif de l'autre noyau. Dans le premier cas, l'opérateur densité décrivant les variables internes de chaque atome est inchangé par la collision : ceci provient de ce que les variables internes sont uniquement le spin des protons et des électrons, qui restent "spectateurs" durant la collision <sup>(\*)</sup> (règle de Wigner). Par contre, dans le second cas, il y a "réassociation" des spins et formation d'atomes avec des spins nucléaires et électroniques incorrélés.

Dans l'article C, on appelle  $\rho_1$  l'opérateur densité interne d'un ensemble d'atomes d'espèce 1 et  $\rho_2$  celui d'un ensemble d'atomes d'espèce 2. On montre que l'effet des collisions entre les atomes d'espèces 1 et 2 peut être décrit par les équations :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_1 \Big|_{\text{coll.}} &= \frac{1}{T_{\text{coll}}(1)} \left[ -\rho_1 + \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \right] \\ \frac{d}{dt} \rho_2 \Big|_{\text{coll.}} &= \frac{1}{T_{\text{coll}}(2)} \left[ -\rho_2 + \text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_1 \} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

où  $1/T_{\text{coll}}^{(1)}$  et  $1/T_{\text{coll}}^{(2)}$  sont proportionnels à l'intégrale sur  $\theta$  du carré  $|S_t(\theta)|^2$  de l'amplitude de probabilité du processus schématisé sur la figure 1-b.

---

(\*) Les spins sont couplés aux champs magnétiques (couplage dipôle-dipôle, spin rotation, etc...), qui sont trop faibles pour les affecter notablement pendant le temps très court ( $\tau_c \approx 10^{-12}$  s) que dure la collision. A très basse température, où  $\tau_c$  devient plus long, cette hypothèse n'est évidemment plus valable.

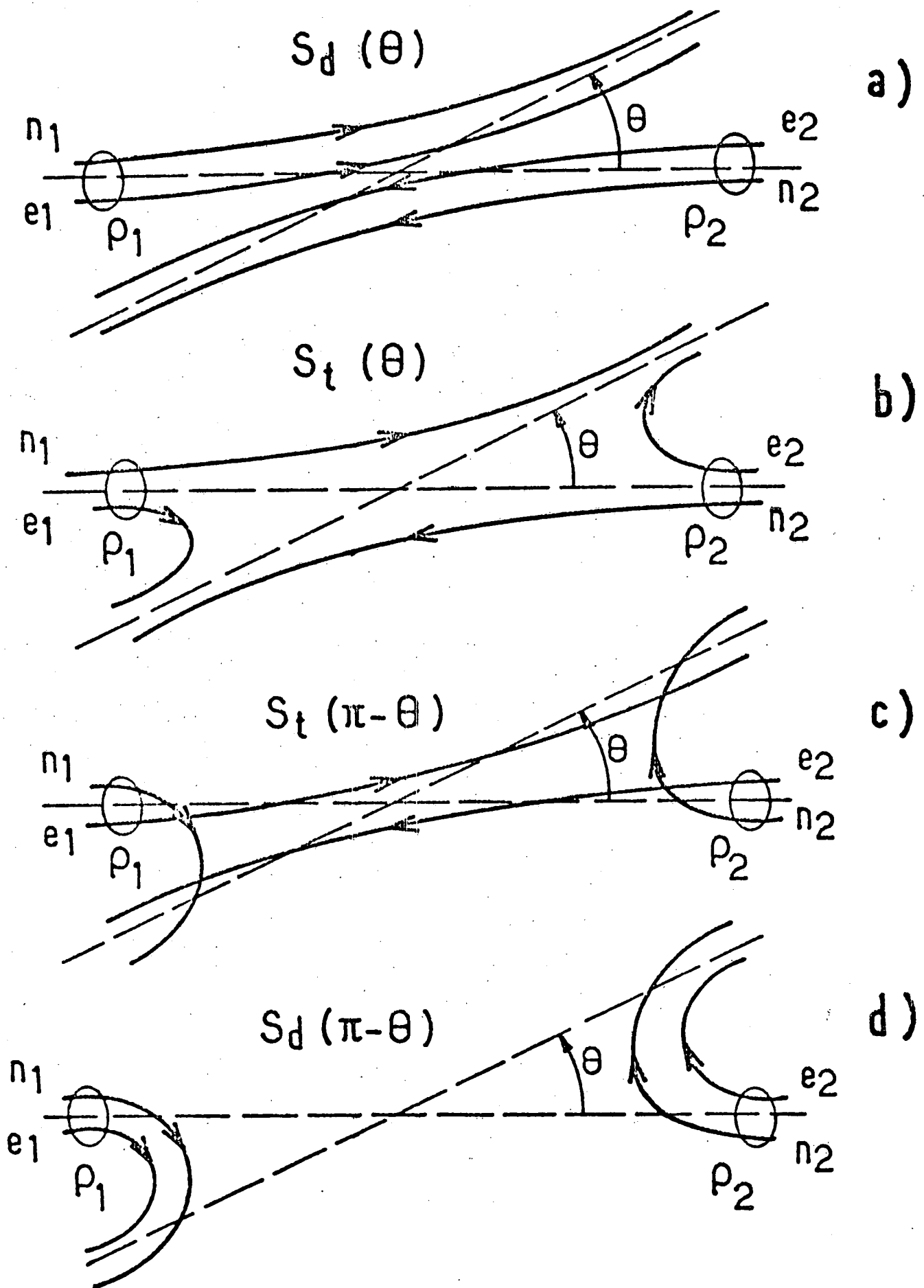


Fig 1

L'interprétation physique des équations (1) est claire : après une collision, l'opérateur densité  $\rho_1$  des atomes de l'espèce 1 est remplacé par un opérateur produit entre  $\text{Tr}_S \{ \rho_1 \}$  ( opérateur densité du spin nucléaire  $\vec{I}_1$  ) par  $\text{Tr}_I \{ \rho_2 \}$  ( opérateur densité du spin électronique de l'atome 2 avant collision ) . Ces équations (1) expriment clairement qu'un transfert d'orientation de spin électronique se produit entre les espèces 1 et 2. Si l'on oriente par pompage optique direct l'espèce 1, l'espèce 2 tendra également à être orientée, avec une constante de temps inversement proportionnelle au taux de collision.

On peut, à ce stade, insister sur le fait que l'origine physique du processus qui vient d'être décrit n'a rien à voir avec le principe de Pauli. Elle est liée au fait que le puits attractif de chaque noyau attire de la même façon les deux électrons; ces derniers peuvent "sauter" d'un puits à l'autre (par effet tunnel lorsque les noyaux sont éloignés l'un de l'autre), sans que la direction de leur spin change. Ce phénomène assure le transfert d'orientation d'un atome à l'autre, et c'est celui qui est généralement utilisé en pompage optique; les effets provenant du principe de Pauli sont complètement différents, comme nous allons le voir dans les paragraphes  $\beta$  et  $\gamma$  qui suivent.

Remarque : Supposons que  $\rho_1 = \rho_2$  et définissons l'opérateur densité  $\rho$  de tous les atomes d'espèces 1 ou 2. Lorsque les sections efficaces d'échange entre espèces 1-1, 1-2 et 2-2 sont toutes égales, et si l'on néglige les effets d'indiscernabilité des particules, on obtient l'évolution de  $\rho$  sous l'effet des collisions en remplaçant dans (1)  $\rho_1$  et  $\rho_2$  par  $\rho$  :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho \right|_{\text{coll.}} = \frac{1}{T_{\text{coll}}} \left[ -\rho + \text{Tr}_S \{ \rho \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho \} \right] \quad (2)$$

### $\beta$ ) Principe de Pauli appliqué aux électrons

Lorsque les électrons sont identiques, les processus des figures 1-a et b conduisent au même état physique final; des interférences sont donc possibles.

Après calcul ( cf article C, § 2-2 ) , on trouve qu'il faut replacer les équations (1) par <sup>(\*)</sup> :

---

(\*) Nous n'écrivons ici que l'équation donnant l'évolution de  $\rho_1$ ; pour écrire celle de  $\rho_2$ , il suffit d'invertir dans (3) les opérateurs  $\rho_1$  et  $\rho_2$ . De même, l'équation analogue de (2) est obtenue en remplaçant dans (3)  $\rho_1$  et  $\rho_2$  par  $\rho$ .

$$\frac{d}{dt} \rho_1 \Big|_{\text{coll}} = \frac{1}{T_{\text{coll}}} (1) \left\{ -\rho_1 + \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} + i\kappa_S [ \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} , \rho_1 ] \right\} \quad (3)$$

où  $\kappa_S$  résulte d'une intégration sur  $\theta$  du terme d'interférence  $S_d^*(\theta) S_t(\theta)$ . Les termes de transfert pur sont donc les mêmes que dans (1); il apparaît cependant un nouveau terme qui est une conséquence spécifique de l'identité des électrons. Ce terme peut être décrit par un hamiltonien effectif de spin électronique

$$H_{\text{coll}}^S = - \frac{\hbar \kappa_S}{T_{\text{coll}}} \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \quad (4)$$

qui n'agit que sur les spins électroniques. On montre facilement qu'il décrit l'effet d'un champ magnétique fictif proportionnel à la valeur moyenne  $\langle \vec{S} \rangle$  du spin électronique des atomes.

Dans l'article C, on discute en détail l'effet de tels termes provenant du principe de Pauli et on montre qu'ils deviennent dominants à très faible énergie de collision.

Remarque : Considérons deux spins 1/2, de matrices densité  $\rho_1^S$  et  $\rho_2^S$ , initialement incorrélés et interagissant par un "hamiltonien d'échange"

$$H_{\text{éch}} = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

du type de celui qu'on introduit par exemple en physique du solide dans l'étude du magnétisme. Au temps  $t = 0$ , l'évolution de  $\rho_1^S$  est donnée par :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_1^S \Big|_{t=0} = \text{Tr}_2 \left\{ [ J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 , \rho_1^S \otimes \rho_2^S ] \right\} = J [ \langle \vec{S}_2 \rangle \cdot \vec{S}_1 , \rho_1^S ] \quad (5)$$

où :

$$\langle \vec{S}_2 \rangle = \text{Tr} \{ \vec{S}_2 \rho_2^S \} \quad (6)$$

Pour un spin 1/2, on a :

$$\rho_2^S(2) = \frac{1}{2} \left[ \mathbb{1} + \frac{4}{\hbar^2} \langle \vec{S}_2 \rangle \cdot \vec{S}_2 \right] \quad (7)$$

Le commutateur avec  $\mathbb{1}$  étant nul, l'équation (5) s'écrit donc :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_1^S \Big|_{t=0} = J \frac{\hbar^2}{2} \left[ \rho_2^S(1), \rho_1^S(1) \right] \quad (8)$$

où :

$$\rho_2^S(1) = \frac{1}{2} \left[ \mathbb{1} + \frac{4}{\hbar^2} \langle \vec{S}_2 \rangle \cdot \vec{S}_1 \right] \quad (9)$$

Ajoutons maintenant par l'esprit des spins nucléaires "spectateurs"  $\vec{I}_1$  et  $\vec{I}_2$  ; les matrices  $\rho_1^S$  et  $\rho_2^S$  sont alors obtenues par trace partielle sur les variables  $\vec{I}$ , et le second membre de (8) prend une forme très semblable au dernier terme du second membre de (3) (celui-ci introduit par le principe de Pauli). Il existe donc un lien étroit entre ce terme et l'interaction d'échange introduite dans l'étude du magnétisme électronique.

#### γ) Principe de Pauli appliqué aux électrons et aux noyaux

Lorsque les noyaux sont également des particules identiques, il existe 4 processus (figures 1-a, b, c, d) qui conduisent le système au même état physique final. Deux d'entre eux (a et d) sont des processus directs, les deux autres (b et c) de transfert. En présence de ces quatre possibilités, on conçoit que de nombreux termes d'interférence apparaissent dans le calcul de l'évolution des opérateurs densité sous l'effet des collisions. Nous n'allons pas ici détailler les résultats que l'on pourra trouver dans le § 2-3 de la référence C. Nous nous contenterons de discuter l'allure de certains termes dont l'interprétation physique est simple.

Il apparaît sous l'effet des collisions un hamiltonien effectif de spin nucléaire :

$$H_{\text{coll}}^I = - \frac{\hbar \kappa_I}{T_{\text{coll}}} \mathbb{1}_S \otimes \text{Tr}_S \{ \rho \} , \quad (10)$$

très semblable à l'hamiltonien effectif de spin électronique (\*). L'opérateur  $H_{coll}^I$  n'agit que sur les spins  $\vec{I}$  (par sur les spins  $\vec{S}$ ) et, lorsque  $I = 1/2$ , peut être décrit par un champ magnétique fictif proportionnel à l'orientation nucléaire  $\langle \vec{I} \rangle$ . Le coefficient  $\kappa_I$  résulte de l'intégration sur  $\theta$  des termes croisés  $S_d^*(\theta) S_t(\pi - \theta)$  et  $S_t^*(\theta) S_d(\pi - \theta)$ .

Les termes d'interférence en  $S_d^*(\theta) S_d(\pi - \theta)$  s'interprètent comme la conséquence de l'indiscernabilité des atomes, considérés comme des entités indissociables (bosons dans le cas d'atomes d'hydrogène). Ils ne peuvent pas être décrits en termes d'hamiltonien effectif. Ils donnent, dans l'évolution de l'opérateur densité  $\rho$ , un terme en :

$$\frac{1}{T_{coll}} \zeta^{IS} \rho^2$$

où  $\zeta^{IS}$  est un coefficient réel obtenu par intégration de  $S_d^*(\theta) S_d(\pi - \theta)$ .

Pour résumer les idées de ce paragraphe sur l'échange de spin, on peut dire que :

- Dans la plupart des expériences, les effets observés ne sont pas des effets d'échange provenant de l'identité des particules mais simplement des effets de transfert des électrons d'un puits de potentiel à l'autre (analogue au transfert d'un électron unique dans l'échange de charge  $D^+ + H$  par exemple).
- Dans certaines conditions, notamment à basse température et pour des atomes légers, les effets d'indiscernabilité des particules se manifestent, en particulier par des champs magnétiques fictifs collisionnels. Certains de ces effets rappellent le hamiltonien d'échange en magnétisme.
- Les termes provenant de l'indiscernabilité des atomes, considérés comme des entités indécomposables, n'ont pas la forme simple de ceux associés à l'identité des électrons ou des noyaux (ils ne se décrivent pas en termes d'hamiltonien d'échange effectif).
- Il apparaît des termes d'interférence complexes qui ne sont interprétables, ni comme dus à l'identité des électrons seuls, ni à celle des noyaux seuls, ni encore à celle des atomes considérés comme indécomposables.

---

(\*)  $H_{coll}^I$  change de signe si les noyaux, au lieu d'être des fermions, sont des bosons.

b. Echange de métastabilité

Examinons ce que deviennent les considérations précédentes lorsque les deux atomes entrant en collision ne sont pas tous deux dans leur niveau électronique fondamental, mais que l'un d'entre eux est excité. Nous supposerons que ce niveau est métastable, mais ceci n'est pas essentiel pour la suite : les collisions durent un temps très court pour que la désexcitation radiative d'un niveau atomique, même non métastable, ait le temps d'avoir lieu sous l'effet de l'émission spontanée (les durées de vie des niveaux de résonance sont souvent de l'ordre de la nanoseconde, ou plus). Le niveau fondamental possède par hypothèse un moment angulaire électronique  $J = 0$ , le niveau excité un moment angulaire  $J$  non nul. Dans ces deux niveaux, il faut tenir compte de l'existence d'un spin nucléaire  $\vec{I}$ .

Dans la référence D, on commence par discuter le cas simple où le moment  $J$  est purement un moment de spin électronique (le moment orbital des électrons est supposé nul); c'est le cas pour le métastable  $2^3S_1$  de He par exemple. La règle de Wigner permet alors de négliger tout effet de dépolarisation ou de désalignement collisionnel dans le niveau, ce qui simplifie considérablement la discussion. Nous procéderons comme au paragraphe a précédent, supposant d'abord les noyaux discernables, puis identiques.

α) Noyaux discernables

Lorsque les noyaux sont discernables, deux types de collisions sont possibles, comme schématisé sur les figures 2-a et 2-b : le premier type correspond à un processus "direct" où l'association entre chaque noyau numéroté et l'atmosphère électronique (dans l'état fondamental ou excité) reste inchangée. Comme dans le cas de l'échange de spin, il est clair que le processus direct ne change pas la matrice densité interne des atomes (ce ne sera plus le cas lorsque, plus bas, nous supposerons que  $L \neq 0$  et que les collisions sont dépolarisantes). Le second type de processus est un processus de transfert où l'association entre noyaux et atmosphère électronique est changée.

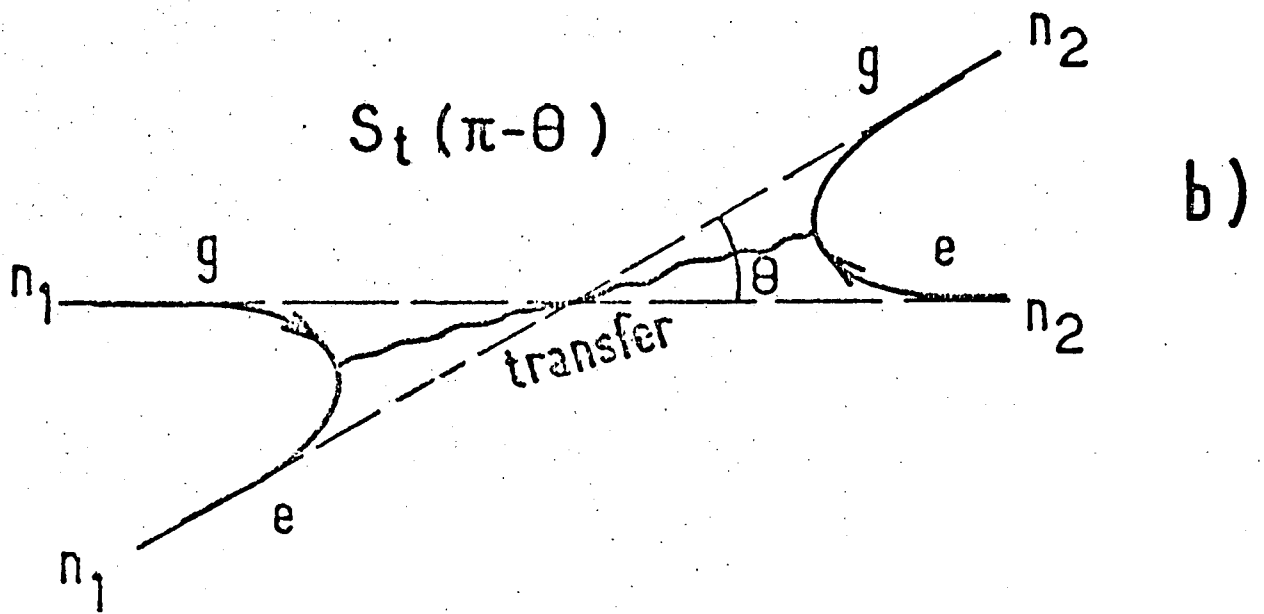
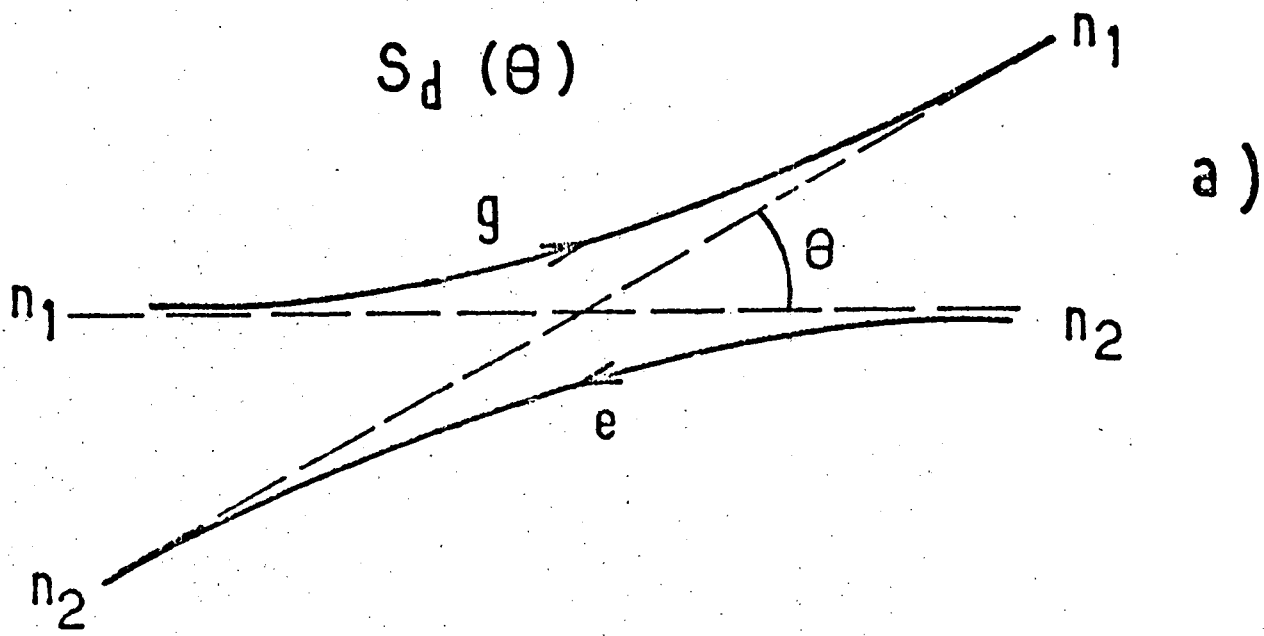


Fig 2



Dans l'article D, on montre que les opérateurs densité  $\rho_g$  des variables internes de l'état fondamental et  $\rho_m$  de celles du niveau métastable évoluent selon :

$$\frac{d}{dt} \rho_g \Big|_{\text{coll}} = \frac{1}{T_{\text{coll}}} \left\{ -\rho_g + \text{Tr}_J \{ \rho_m \} \right\} \quad (11-a)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_m \Big|_{\text{coll}} = \frac{1}{\tau_{\text{coll}}} \left\{ -\rho_m + \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} \right\} \quad (11-b)$$

où  $1/T_{\text{coll}}$  et  $1/\tau_{\text{coll}}$  résultent d'une intégration sur l'angle de collision  $\theta$  du carré de l'amplitude de transition  $|S_t(\theta)|^2$  du processus de la figure II-b. La première de ces équations exprime que le processus de transfert apporte dans l'état fondamental la matrice densité nucléaire du niveau métastable (obtenue par trace partielle sur les variables J). La seconde exprime que, lors d'un transfert, la matrice densité des variables J reste inchangée et s'associe de façon incorrélée à celle du niveau fondamental.

Les équations qui viennent d'être écrites permettent d'interpréter la majorité (en fait, à notre connaissance, la totalité) des expériences de pompage optique dans  $^3\text{He}$  effectuées jusqu'à présent.

### β) Noyaux identiques

Lorsque ces noyaux sont des particules identiques, il faut tenir compte des termes d'interférence entre processus directs et de transfert. Les équations d'évolution (11) doivent alors être remplacées par :

$$\frac{d}{dt} \rho_g \Big|_{\text{coll}} = \frac{1}{T_{\text{coll}}} \left\{ -\rho_g + \text{Tr}_J \{ \rho_m \} + i\kappa_I [\text{Tr}_J \{ \rho_m \}, \rho_g] \right\} \quad (12-a)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_m \Big|_{\text{coll}} = \frac{1}{\tau_{\text{coll}}} \left\{ -\rho_m + \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} + i\kappa_I [\rho_g \otimes \mathbb{1}_J, \rho_m] \right\} \quad (12-b)$$

où  $\kappa_I$  résulte d'une intégration sur les angles de  $S_d^*(\theta) S_t(\pi - \theta)$ .

Comme dans le cas de l'échange de spin, les effets de l'identité des noyaux introduisent des hamiltoniens effectifs d'échange : pour le niveau fondamental, cet hamiltonien est proportionnel à la matrice densité nucléaire du niveau métastable (obtenue par trace partielle sur les variables  $J$ ); pour le niveau métastable, l'hamiltonien effectif est simplement proportionnel à l'opérateur densité des spins nucléaires dans le niveau fondamental.

Dans la référence D, on discute en détail divers effets de ces termes supplémentaires dus à l'identité des noyaux : déplacement des courbes de résonance magnétique, distorsion de leur forme (courbes non lorentziennes), etc... Les effets sont d'autant plus notables que l'énergie de collision est faible; ils doivent être très importants dans des expériences de pompage optique sur  $^3\text{He}$  à basse température (quelques degrés absolus).

Lorsque le moment électronique  $J$  du niveau excité peut être affecté par les collisions, la situation devient nettement plus complexe. Nous renvoyons au § 3 de l'article D pour une discussion détaillée. Signalons que cette discussion permet d'inclure, dans la description classique des collisions en terme d'opérateurs tensoriels irréductibles ( $^{12}$ ), les effets d'indiscernabilité des noyaux. Les termes correspondants dans l'évolution des opérateurs densité ont une structure non-linéaire ( cf. équation (78-b) de l'article D ). A notre connaissance, ils n'avaient pas été calculés auparavant.

L'Appendice II de l'article D mérite peut-être quelques commentaires : il est consacré aux effets du principe de Pauli dans une collision particulièrement simple, celle de deux atomes de  $^3\text{He}$  dans le niveau fondamental (moment électronique  $J = 0$ ; les seules variables internes sont celles du spin nucléaire  $\vec{I}$ ). On montre de façon générale que les effets d'indiscernabilité des noyaux sont nuls en moyenne si les collisions se produisent avec une probabilité égale dans toutes les directions de l'espace (expériences de pompage optique). Par contre, pour un angle de collision donné, ils subsistent; en particulier, si l'on considère une expérience de jet où l'on polarise dans des directions différentes atomes de la cible et atomes du jet, la théorie prévoit une rotation de la

direction du spin des atomes du faisceau transmis. L'effet, purement quantique, est important à très faible énergie de collision; c'est en quelque sorte un "effet Faraday des spins nucléaires".

## I.2. Expériences de pompage optique dans l'hélium et le néon

Ce paragraphe est consacré à la description rapide de quelques expériences qui sont rapportées de façon plus détaillée dans les articles A et B. Dans les deux cas, il s'agit d'expériences de pompage optique "classique" (en raie large), mais les systèmes étudiés sont très différents. Dans le paragraphe a ci-dessous, nous présentons des études de l'ion  ${}^3\text{He}^+$ , orienté dans une décharge gazeuse. Les résultats obtenus illustrent bien la variété du type de résultats que fournit ce type d'étude; par exemple on mesure, de façon indirecte mais précise, des densités d'ions ou de métastables dans un plasma de  ${}^3\text{He}$ , la vitesse moyenne des ions (effets de la diffusion ambipolaire, etc...). Dans le paragraphe b qui suit, nous décrivons des expériences portant sur le niveau métastable  ${}^3\text{P}_2$  du néon : mesure du taux d'échange de métastabilité, de la fraction moyenne d'orientation conservée dans l'échange, etc...

### a. Pompage optique et résonance magnétique sur les ions ${}^3\text{He}^+$ produits dans une décharge gazeuse

Nous avons effectué une étude détaillée des courbes de résonance magnétique de l'ion  ${}^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental  $1^2\text{S}_{1/2}$  obtenue par pompage optique dans un gaz de  ${}^3\text{He}$  soumis à une décharge. Les ions sont orientés par collisions d'échange de charge avec les atomes  ${}^3\text{He}$  dans leur état fondamental. Ces collisions, du fait qu'elles n'agissent pas sur le spin nucléaire, créent un couplage entre les orientations nucléaires des ions et des atomes; le processus physique assurant le couplage est donc du même type que ceux étudiés au § I.1 ci-dessus. La fréquence hyperfine dans le niveau  $1^2\text{S}_{1/2}$  de  ${}^3\text{He}^+$  étant très élevée devant la fréquence des collisions d'échange de charge ( $\tau \approx 10^{-7}\text{s}$  aux pressions où nous opérons), le couplage hyperfin a le temps entre deux collisions de coupler les variables nucléaires et les variables électroniques; il transforme donc une partie de l'orientation nucléaire en orientation électronique. De plus ce couplage permet, non seulement d'orienter le niveau fondamental ( $1^2\text{S}_{1/2}$   $F = 1$ ) de l'ion  ${}^3\text{He}^+$ , mais

aussi de détecter, par l'intermédiaire de l'atome neutre, l'orientation de l'ion. On peut donc détecter, sur la polarisation des raies émises par les atomes neutres, la résonance du sous-niveau hyperfin  $F = 1$  du niveau  $1^2S_{1/2}$ .

D'après la remarque faite plus haut, on peut déduire de l'étude des articles C et D, résumés au § I.1, les équations d'évolution couplées des matrices densités  $\rho_i$  de l'ion dans son état fondamental et  $\rho_f$  de l'atome neutre dans son état fondamental. Si on appelle  $\rho_f|_{\text{coll}}$  et  $\rho_i|_{\text{coll}}$  les matrices densité après collision, on obtient, compte tenu du postulat d'antisymétrisation appliqué aux noyaux :

$$\rho_f|_{\text{coll}} = A_d \rho_f + A_t \text{Tr}_S \rho_i - i A_{\text{exch}}^I [\rho_f, \text{Tr}_S \rho_i] \quad (13)$$

$$\rho_i|_{\text{coll}} = A_d \rho_i + A_t \rho_f \otimes \text{Tr}_I \rho_i - i A_{\text{exch}}^I [\rho_i, \rho_f \otimes \mathbb{1}_S] \quad (14)$$

Comme dans le cas de l'échange de spin et de métastabilité, les termes dus au principe de Pauli (appliqués aux noyaux  $^3\text{He}$ ) ont la forme de commutateurs. Ils peuvent être décrits en termes d'hamiltoniens effectifs purement nucléaires. Leur origine est un effet d'interférence entre deux diagrammes où les noyaux sont numérotés : dans le premier, le noyau de l'ion est le même noyau numéroté avant et après collision (et bien sûr la même situation est réalisée pour l'atome), dans le second, il y a "échange de charge" et l'association initiale entre noyaux numérotés et états d'ionisation de l'atmosphère électronique est inversée dans l'état final. Dans nos expériences, les collisions ont lieu dans toutes les directions et l'on ne s'intéresse pas aux variables externes; il faut donc, pour obtenir  $A_{\text{exch}}^I$ , sommer sur toutes les directions initiales et finales supposées équiprobables. De plus, nos expériences sont effectuées à température ordinaire. Ceci entraîne que  $A_{\text{exch}}^I$  est probablement négligeable devant les termes en  $A_d$  et en  $A_t^{(*)}$ . On ne gardera donc, dans les équations (13) et (14), que les deux premiers termes.

---

(\*) Une autre raison pour négliger les termes en  $A_{\text{exch}}^I$  est que, à faible taux d'orientation nucléaire, ils sont du second ordre par rapport à cette orientation. Dans nos expériences, les taux d'orientation sont de l'ordre de 5%.

Compte tenu du fait que  $A_d + A_t = 1$  (conservation du nombre d'atomes et du nombre d'ions par la collision), on a finalement :

$$\frac{d}{dt} \rho_f = \frac{1}{T_{ec}} [-\rho_f + Tr_S \rho_i] \quad (15-a)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_i = \frac{1}{\tau_{ec}} [-\rho_i + \rho_f \otimes Tr_I \rho_i] \quad (15-b)$$

où  $\tau_{ec}$  et  $T_{ec}$  sont les temps moyens séparant deux collisions d'échange de charge respectivement pour un ion  ${}^3\text{He}^+$  et un atome  ${}^3\text{He}$ .  $1/T_{ec}$  est proportionnel à la densité ionique,  $1/\tau_{ec}$  à la densité d'atomes neutres dans l'état fondamental.

Pour connaître l'évolution complète de  $\rho_f$  et de  $\rho_i$ , il faut ajouter aux seconds membres des équations (15) les termes traduisant l'effet des autres processus d'évolution. On tient compte de :

- La relaxation et le pompage dans le niveau fondamental (compte tenu du couplage avec le niveau métastable, directement soumis au pompage optique);  $1/T_1^m$  est la probabilité de relaxation correspondante.
- La relaxation dans le niveau fondamental de l'ion; cette relaxation est principalement due aux collisions sur les parois, et sa constante de temps est notée  $\tau_d$ .

Les équations ainsi obtenues nous permettent de calculer en premier lieu quelle est, en régime stationnaire, l'orientation prise par l'ion couplé par échange de charge aux fondamentaux; en second lieu, comment l'orientation du fondamental est modifiée lorsque l'on effectue la résonance magnétique sur l'ion.

La réponse à la première question est en fait très simple : dans nos conditions expérimentales  $\tau_d \gg \tau_{ec}$ , de sorte que l'orientation nucléaire de l'ion (et, du fait de son couplage hyperfin, son orientation électronique) est pratiquement égale à celle du fondamental, et "suit" son évolution de façon très rapide.

La suite de ce paragraphe est consacrée à la discussion de la seconde question; nous commencerons par l'étude de la hauteur de

la courbe de résonance magnétique de l'ion (vue par son effet sur le niveau atomique fondamental), et discuterons les informations physiques contenues dans sa mesure; ensuite, nous discuterons la largeur de cette résonance, en particulier sa variation en fonction de la pression du gaz, d'où l'on tire la section efficace d'échange de charge et la mise en évidence d'un effet de "chauffage" des ions par diffusion ambipolaire.

On considère donc maintenant le cas où l'on effectue une expérience de résonance magnétique sur l'ion. En plus d'un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  dans la direction Oz, on applique un champ transversal  $\vec{B}_1(t)$  tournant à la fréquence  $\omega/2\pi$  voisine de la fréquence de précession  $\omega_0/2\pi$  de l'orientation transversale du sous-niveau hyperfin  $F = 1$  dans le champ statique  $B_0$ . Les termes traduisant l'effet de ces champs sur l'évolution des matrices densité  $\rho_i$  et  $\rho_f$  sont ajoutés aux seconds membres des équations (15). On résout ensuite le système d'équation couplées. On en déduit la valeur limite  $I_0^*$  de l'orientation nucléaire longitudinale de l'atome ainsi que son temps de relaxation nucléaire  $T_1^*$  au voisinage de la résonance de l'ion. Lorsqu'on effectue la résonance dans le sous-niveau  $F = 1$  du niveau  $1^2S_{1/2}$  de l'ion  $^3\text{He}^+$ , on observe un raccourcissement de la constante de temps de construction de l'orientation nucléaire du fondamental de l'atome ainsi qu'une diminution de l'orientation limite obtenue. Lorsqu'on balaie le champ magnétique au voisinage de la résonance de l'ion ( $\omega_0 = \omega$ ), on constate que la variation de  $I_0^*$  a une forme lorentzienne. Nous nous intéressons d'abord à la hauteur de cette courbe.

i) Etude de la hauteur de la courbe de résonance ionique

On s'intéresse premièrement à la hauteur de cette courbe à résonance ( $\omega_0 = \omega$ ), rapportée à l'orientation totale  $I_0$  lorsque l'intensité du champ de radiofréquence  $\omega_1$  est nulle. On remarque qu'en général, elle ne tend pas vers un aux fortes valeurs de champ de radiofréquence ( $\omega_1 \rightarrow \infty$ ) mais vers la quantité :

$$h_1(\omega_1 \rightarrow \infty) = \frac{I_0 - I_0^* (\omega_1 \rightarrow \infty)}{I_0} = \frac{T_1^m}{T_1^m + T_{ec}} \quad (16)$$

Ceci signifie que, lorsqu'on détruit complètement l'orientation des ions, on ne désoriente pas complètement les spins nucléaires des atomes neutres, à moins que le temps moyen entre deux collisions d'échange de charge avec un ion désorienté soit beaucoup plus court que le temps de construction de l'orientation nucléaire. Dans nos expériences, les densités d'ions sont trop faibles pour que cette condition soit réalisée, donc  $h(\omega_1 \rightarrow \infty)$  est inférieur à 1. La détermination expérimentale de  $h_1(\omega_1 \rightarrow \infty)$  nous fournit donc une mesure de  $T_{ec}$ , pourvu que le temps  $T_1^m$  de construction de l'orientation nucléaire en l'absence de radiofréquence soit connu. Ce temps  $T_1^m$  est mesuré par une méthode transitoire en appliquant brusquement le faisceau de pompage à la cellule initialement désorientée. La mesure de  $T_{ec}$  nous fournit la densité d'ions si on connaît la section efficace d'échange de charge  $\sigma_{ec}$  et la vitesse relative moyenne ion-atome; on verra dans le paragraphe suivant que l'étude de la largeur de la courbe de résonance ionique nous fournit  $1/\tau_{ec}$ . Le rapport des deux  $\tau_{ec}/T_{ec}$  nous donne le rapport  $n_i/n_f$ , donc, comme on connaît la pression du gaz (c'est-à-dire  $n_f$ ), la densité  $n_i$  des ions dans la décharge. Cette densité est comprise entre  $10^8$  et  $10^9$  ions par  $cm^3$ .

De plus, la théorie prévoit un comportement linéaire de  $1/h$  en fonction de  $1/\omega_1^2$ . Pour repérer la valeur de  $\omega_1$ , nous avons préféré mesurer la valeur  $\Delta B_{3/2}$  de la largeur de la courbe de résonance du métastable  $2^3S_1$  (sous-niveau hyperfin  $F = 3/2$ ) de l'atome  $^3He$  enregistrée en même temps que la résonance de l'ion. Comme les intensités de radiofréquence  $\omega_1$  utilisées pour faire apparaître la résonance de l'ion sont telles que la résonance du métastable est très fortement saturée, la largeur  $\Delta\omega_{3/2}$  sera sensiblement proportionnelle à  $\omega_1$ . Donc  $1/h$  varie de façon linéaire en fonction de  $(\frac{1}{\Delta B_{3/2}})^2$ .

Le calcul montre que si on connaît  $\tau_{ec}$ ,  $\tau_{em}$  (temps entre deux collisions d'échange de métastabilité vu du métastable), la pente de la droite  $1/h = f(\frac{1}{\Delta B_{3/2}})^2$  nous fournit le rapport  $n_m/n_i$  des densités d'atomes métastables et d'ions.

On déduit  $\tau_{ec}$  de l'étude de la largeur de la courbe de résonance ionique; quand à  $\tau_{em}$ , on le calcule car on connaît la densité de fondamentaux et la section efficace d'échange de métastabilité (<sup>17</sup>). Typiquement, il y a cent fois plus de métastables que d'ions dans nos décharges et ce rapport varie peu dans la gamme de décharges que l'on peut obtenir en pratique.

ii) Etude de la largeur de la courbe de résonance ionique

On montre que le carré de la demi-largeur  $\Delta\omega$  de la courbe de résonance ionique varie linéairement avec la puissance de radio-fréquence  $\omega_1^2$  et que sa valeur extrapolée à puissance nulle est égale à  $1/2\tau_{ec}$ . Ce facteur 1/2 est dû à la conservation de la partie électronique de l'orientation transversale du sous-niveau  $F = 1$  de l'état  $1^2S_{1/2}$  de l'ion  $^3\text{He}^+$  au cours d'une collision d'échange de charge. Comme une proportion 1/2 de l'orientation est d'origine électronique, chaque collision ne détruit que la moitié de l'orientation. On voit que la détermination de la valeur extrapolée à  $\omega_1 = 0$  de  $\Delta\omega$  nous fournit  $1/\tau_{ec}$  (qui est nécessaire pour déterminer  $n_i$  et le rapport  $n_m/n_i$ ) et permet, si on connaît la vitesse relative ion-atome, de connaître la section efficace d'échange de charge. Pour déduire la section efficace de charge à partir des mesures de largeur extrapolée, il faut d'abord vérifier que ces largeurs varient linéairement en fonction de la pression de gaz comme la théorie le prévoit. Nous avons donc répété les mêmes expériences sur des cellules contenant différentes pressions de  $^3\text{He}$  comprises entre 0,05 Torr et 0,6 Torr. On a porté la largeur extrapolée  $\Delta\omega$  ( $\omega_1 \rightarrow 0$ ) (qui est indépendante de l'intensité de la décharge) en fonction de la pression de  $^3\text{He}$  : on obtient une courbe qui présente un plateau aux pressions faibles puis une croissance vers les hautes pressions. Un autre résultat important est que la largeur extrapolée est indépendante de la taille de la cellule; donc, seules les collisions en phase gazeuse, c'est-à-dire les collisions d'échange de charge avec les atomes neutres dans leur état fondamental, sont responsables de la destruction de l'orientation transversale dans le sous-niveau  $F = 1$  de l'état  $1^2S_{1/2}$  de l'ion  $^3\text{He}^+$ . On vérifie expérimentalement que la largeur extrapolée  $\Delta\omega$  de la courbe de résonance ionique est égale à  $1/2\tau_{ec}$



(effet de paroi négligeable, car on est en régime de diffusion).

La variation de  $\Delta\omega$  ( $\omega_1 \rightarrow 0$ ) en fonction de  $p$ , la pression de  $^3\text{He}$ , nous donne la variation du taux d'échange de charge en fonction de  $p$ . Si cette variation n'est pas linéaire, c'est que la vitesse des ions varie lorsque  $p$  varie. Si on peut supposer qu'à haute pression les ions subissent suffisamment de collisions pour être thermalisés, il n'en est probablement pas de même à basse pression, ce qui expliquerait l'allure de la courbe expérimentale. En effet, les ions ne diffusent pas indépendamment des électrons qui sont créés simultanément. Les électrons étant plus mobiles que les ions se propagent plus vite vers la paroi; mais leur disparition laisse une charge d'espace qui crée un champ électrique qui accélère les ions vers les parois de façon à annuler cette charge d'espace : c'est la diffusion ambipolaire. La diffusion globale des ions s'effectue plus rapidement que si on était en régime de diffusion libre. Pour qu'il existe un régime de diffusion ambipolaire, il faut que la densité des charges soit suffisante (longueur de Debye  $\ll$  dimension de l'échantillon : c'est la définition même d'un plasma), ce qui est le cas dans nos expériences.

Nous ne donnons pas ici le détail du calcul de la largeur de raie dans ces conditions. A forte pression, la diffusion ambipolaire ne change pas de façon notable la vitesse moyenne des ions (constamment thermalisés par les collisions  $^3\text{He}^+ - ^3\text{He}$ ). A partir de l'asymptote en haute pression des courbes expérimentales, on peut donc connaître la section efficace d'échange de charge. Nous avons obtenu :

$$\sigma_{ec} = 27 \pm 6 \text{ \AA}^2 .$$

#### b. Pompage optique d'atomes de Néon métastables

Dans ce paragraphe, nous résumons des expériences qui ont permis d'étudier les collisions d'échange de métastabilité dans le néon entre les atomes dans l'état métastable  $^3\text{P}_2$  et dans l'état fondamental. Nous créons, par pompage optique classique, une orientation des atomes de néon portés dans l'état métastable par une décharge dans du néon sous faible pression. Nous mesurons le

taux de relaxation des variables internes des métastables par l'élargissement des courbes de résonance magnétique, en fonction de la pression de néon, pour du  $^{20}\text{Ne}$  et du  $^{21}\text{Ne}$  dans des mélanges en proportions variées.

La situation correspond à celle qui est étudiée dans le § 3 de l'article D, où l'on tient compte de l'effet d'indiscernabilité des noyaux. On peut cependant raisonnablement supposer que ces effets ne jouent qu'un rôle négligeable dans nos conditions expérimentales (à température ordinaire, la longueur d'onde de De Broglie des atomes de néon est petite devant la portée du potentiel, ce qui conduit au brouillage des effets quantiques d'indiscernabilité lorsqu'on moyenne sur les énergies thermiques et toutes les directions de collisions possibles).

Dans le calcul théorique de l'article D, on ne suppose aucune corrélation entre les variables internes (orientation, alignement) et les variables externes (vitesse). Pour pouvoir appliquer les résultats de cet article au cas de l'échange de métastabilité dans le néon, il faut que cette hypothèse soit vérifiée expérimentalement. L'excitation optique est en raie large, on pourrait donc penser qu'il n'y a pas de corrélation entre l'anisotropie existant dans le métastable et la vitesse; en fait, cette condition n'est pas suffisante, car les collisions s'effectuent à un taux qui dépend de la vitesse et elles peuvent, en toute rigueur, introduire cette corrélation. Par exemple, si la section efficace de changement de vitesse est petite devant la section efficace de dépolarisation, l'orientation en régime stationnaire sera d'autant plus petite que la vitesse sera grande (le taux de dépolarisation augmente lorsque la vitesse augmente). Il faut donc supposer une section efficace de changement de vitesse suffisamment grande devant celle de dépolarisation pour qu'il n'y ait aucune corrélation entre les variables internes et la vitesse. Dans les collisions  $\text{Ne}$  (métastable  $^3\text{P}_2$ ) -  $\text{Ne}$  (fondamental), cette condition n'est pas largement vérifiée; il y a cependant de fortes chances pour que les corrélations entre vitesse et variables internes restent faibles et nous négligerons totalement leur existence (\*).

---

(\*) *La vérification expérimentale de cette hypothèse est envisagée pour l'avenir, elle consisterait à "sonder" avec un laser monomode l'orientation créée dans le profil Doppler par une lampe de pompage "classique".*

Dans nos expériences, nous mesurons la variation, en fonction de la pression de néon, du taux de relaxation  $1/T_2$ , soit de l'orientation transversale du métastable de l'isotope pair, soit de l'orientation transversale dans un sous-niveau hyperfin F du métastable de l'isotope impair dans des mélanges des deux isotopes en proportions variées. Il faut d'abord relier  $1/T_2$  aux taux de collision des différents processus (direct et échange).

Considérons d'abord le cas d'un métastable d'un isotope pair dans du néon naturel. Le processus direct désoriente le métastable  $^3P_2$  avec un taux  $\Gamma^{(1)}$ . Les collisions d'échange qui se produisent avec un taux  $\Gamma_e$  ne conservent qu'une certaine proportion  $x^{(1)}$  de l'orientation, donc les collisions d'échange sont dépolarisantes. Le taux de relaxation total de l'orientation du métastable  $^3P_2$  d'un isotope pair dans du néon naturel est donc  $\Gamma^{(1)} + (1-x)\Gamma_e$ . Pour séparer les contributions des deux processus, nous avons tenu compte du rôle du spin nucléaire de l'isotope  $^{21}\text{Ne}$  ( $I = 3/2$ ), par comparaison avec des expériences réalisées avec du  $^{20}\text{Ne}$  ( $I = 0$ ). Par exemple, l'orientation d'un atome métastable de  $^{20}\text{Ne}$  en trace dans du  $^{21}\text{Ne}$  relaxe avec un taux  $\Gamma^{(1)} + \Gamma_e$ , car toute collision d'échange équivaut dans ce cas à un "quenching" pour le métastable  $^3P_2$  (qui se trouve remplacé par un métastable de  $^{21}\text{Ne}$ ); on obtient ainsi une combinaison des paramètres inconnus différente de celle obtenue dans le cas du  $^{20}\text{Ne}$  dans une vapeur de  $^{20}\text{Ne}$  pur. De même, pour le  $^{21}\text{Ne}$  ( $I = 3/2$ ), on a pu calculer le taux de relaxation  $\left[ \frac{1}{T_2} \right]_e$  (F) de l'orientation transversale  $\langle F_+ \rangle_F$  dans chaque sous-niveau hyperfin F par échange de métastabilité dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur. Soit  $\rho_m$  et  $\rho_f$  les matrices densité des variables internes du métastable et du fondamental avant collision. Pour calculer  $\left[ \frac{1}{T_2} \right]_e$  (F), il faut calculer l'orientation transversale finale  $\langle F_+ \rangle'_F$  après échange en fonction de  $\langle F_+ \rangle_F$  (orientation transversale initiale dans le sous-niveau F). Pour cela, on part de l'équation (39) de l'article D qui nous dit qu'après échange de métastabilité, la matrice densité du métastable  $\rho'_m$  est égale au produit tensoriel de la matrice densité nucléaire du fondamental  $\rho_f$  par la partie électronique du métastable modifiée de la même façon par la collision

qu'en l'absence de spin nucléaire. On a donc :

$$\rho'_m = \rho_f \otimes \text{Tr}_n \rho'_m \quad (17)$$

( $\text{Tr}_n$  signifie trace sur les variables nucléaires;  $\text{Tr}_n \rho'_m$  est un opérateur agissant dans l'espace des variables électroniques).

$\text{Tr}_n \rho'_m$  est égale à la matrice densité après collision d'échange d'un métastable d'un isotope pair ayant  $\text{Tr}_n \rho_m$  pour matrice densité avant collision.

On peut maintenant calculer  $\langle F_+ \rangle'_F = \text{Tr} \{ P_F \rho'_m P_F F_+ \}$  où  $P_F$  est le projecteur sur le sous-niveau hyperfin F.

Il y a deux contributions à  $\langle F_+ \rangle'_F$  : l'une due à l'orientation nucléaire transversale du fondamental  $\langle I_+ \rangle_f$ , l'autre due à la conservation partielle de l'orientation électronique du métastable  $x^{(1)} \langle J_+ \rangle$ . On néglige la première contribution car le couplage entre  $\langle I_+ \rangle_f$  et  $\langle F_+ \rangle_F$  est non séculaire; il reste alors la contribution due à  $x^{(1)} \langle J_+ \rangle$ . On obtient facilement par calcul le coefficient de proportionnalité entre  $\langle F_+ \rangle'_F$  et  $x^{(1)} \langle J_+ \rangle$ . Il reste à expliciter la valeur de  $\langle J_+ \rangle$  avant collision; elle s'exprime en fonction des orientations  $\langle F_+ \rangle_F$  dans les sous-niveaux hyperfins (cohérences Zeeman), ainsi que des cohérences hyperfines (l'effet de ces dernières est négligeable, car le couplage entre les cohérences hyperfines et les cohérences Zeeman est non séculaire). Donc  $\langle F_+ \rangle'_F$  après collision s'exprime en fonction des orientations transversales avant collision dans tous les sous-niveaux hyperfins. Cependant, si on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de circulation de cohérence entre sous-niveaux F différents (ceci implique que les résonances des différents sous-niveaux hyperfins soient bien séparées), on obtient ainsi :

$$\langle F_+ \rangle'_F = \alpha_F x^{(1)} \langle F_+ \rangle_F$$

Le taux de relaxation de l'orientation transversale du sous-niveau F dû à une collision d'échange avec un atome de  $^{21}\text{Ne}$  dans l'état fondamental est donc :

$$\left[ \frac{1}{T_2} \right]_e (F) = ( 1 - x^{(1)} \alpha_F ) \Gamma_e \quad (18)$$

$\alpha_F$  est un coefficient angulaire qui ne dépend que de I, J, F.

Il faut maintenant calculer le taux de relaxation de l'orientation transversale  ${}^{FF}\Gamma^{(1)}$  dans chaque sous-niveau F dû au processus direct. Ce calcul a été effectué par FAROUX (11). Il montre que  ${}^{FF}\Gamma^{(1)}$  est une combinaison linéaire de tous les  $\Gamma^{(k)}$  relatifs à l'isotope pair (  $\Gamma^{(k)}$  taux de relaxation du moment multipolaire d'ordre k, k varie de 0 à 2J ) .

Par exemple, le taux de relaxation de l'orientation pour le sous-niveau hyperfin F = 7/2 est donné par :  $0,48 \Gamma^{(1)} + 0,19 \Gamma^{(2)}$  (les contributions de  $\Gamma^{(3)}$  et de  $\Gamma^{(4)}$  sont négligeables). Cette nouvelle combinaison des paramètres inconnus suggère de mesurer les taux de relaxation pour l'alignement en plus de ceux de l'orientation. C'est ce que nous avons fait. Les résultats expérimentaux nous ont permis de mesurer la section efficace d'échange de métastabilité. On a trouvé :

$$\sigma_e = 22 \pm 6 \text{ \AA}^2$$

De plus, ces résultats semblent indiquer que les collisions d'échange conservent une proportion importante de l'orientation (  $x^{(1)} \approx 0,5$  ) .

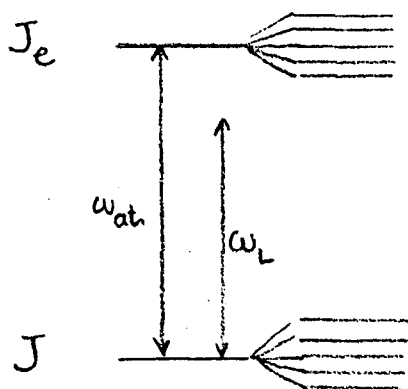
## II. POMPAGE OPTIQUE SELECTIF EN VITESSES

Dans cette seconde partie, nous allons présenter quelques expériences où l'on utilise un laser monomode (donc de largeur spectrale très inférieure à la largeur Doppler de la raie d'absorption des atomes) comme source de pompage optique. On choisit ainsi délibérément de créer une forte corrélation entre les variables internes des atomes (leur orientation par exemple si le laser est polarisé circulairement) et leur vitesse le long de l'axe de propagation du faisceau laser. Les diverses caractéristiques du pompage optique sont alors assez profondément modifiées : les taux d'orientation obtenus (ou même le signe de ces orientations, comme nous le verrons plus bas), les largeurs des courbes de résonance magnétique, les changements d'indice du gaz créé par le pompage, etc..., sont différents de ce qu'ils auraient été en pompage optique en raie large (avec la même intensité totale).

Nous appellerons "Pompage Optique Sélectif en Vitesses" ce type de méthode expérimentale. On s'attend à ce que la sélectivité par rapport à une composante de la vitesse augmente la variété des phénomènes observables par pompage optique, et nous verrons que c'est effectivement le cas. Par exemple, les résultats obtenus par cette méthode donnent des informations sur les collisions de changement de vitesse des atomes, ce qui n'est pas le cas en pompage optique "classique".

### II.1. La méthode

Appelons Oz la direction de propagation du faisceau laser,  $\omega_L = 2\pi \nu_L$  sa fréquence (angulaire),  $\omega_{at}$  la fréquence (angulaire) de la transition atomique étudiée. Cette dernière relie un niveau atomique fondamental, ou métastable, dont la durée de vie radiative sera supposée grande devant les autres temps du problème, à un niveau excité de durée de vie  $\tau_e$ . Nous notons J et  $J_e$  les moments cinétiques de ces deux niveaux; le champ magnétique statique  $B_0$  est supposé suffisamment faible pour que les sous-niveaux Zeeman des deux niveaux



restent dégénérés (à  $\Gamma_e$  près); ceci justifie l'introduction d'une fréquence atomique unique  $\omega_{at}$ .

Par une généralisation immédiate des résultats de la référence (14) ( voir également (18) ), on obtient le taux de pompage  $1/T_p(v_z)$  des atomes de vitesses  $v_z$  sous la forme :

$$\frac{1}{T_p}(v_z) = \frac{\omega_1^2 \Gamma_{eg} / 4}{\Gamma_{eg}^2 + (\omega_L - \omega_{at} - kv_z)^2} \quad (19)$$

où :

$$k = \frac{\omega_L}{c}$$

(c est la vitesse de la lumière) et où la constante de couplage  $\omega_1$  entre l'atome et le champ électrique E du laser est donnée par :

$$\omega_1 = \alpha D E / \hbar$$

D étant l'élément de matrice du dipôle atomique pour la transition atomique étudiée et  $\alpha$  un coefficient de l'ordre de 1, qui dépend de J et  $J_e$ .  $\Gamma_{eg}$  est l'inverse de la durée de vie des cohérences optiques entre le niveau e et g; en l'absence d'autres processus de relaxation que l'émission spontanée,  $\Gamma_{eg}$  est égal à  $\Gamma_e/2$ .

La formule (19) n'est valable que si les atomes évoluent en "régime de pompage" (rate equation) sous l'effet du laser, par opposition à un régime d'"oscillations cohérentes" (Bloch equation). On trouvera dans le § V de la référence (19) une discussion comparée des deux régimes. La condition physique générale qui assure un régime de pompage est que les cohérences (ici les cohérences optiques) créées par couplage avec le champ restent toujours faibles et suivent, de façon quasi instantanée, la différence de population à laquelle elles sont couplées. Cette condition est réalisée si :

$$\omega_1 \ll \Gamma_{eg} \quad (20)$$

Elle est également réalisée si chaque atome voit une perturbation aléatoire, dont la largeur spectrale sera notée  $\Delta$ , et si :

$$\omega_1 \ll \Delta \quad (21)$$

Sous cette forme, cette condition est souvent appelée "condition de rétrécissement par le mouvement", dénomination qui s'explique historiquement par le fait qu'elle a été introduite à l'occasion d'expériences de résonance magnétique ( voir par exemple le chapitre VIII de la référence <sup>(20)</sup> ou 5 de <sup>(21)</sup> ). La largeur spectrale du laser, lorsque ce dernier n'est pas très soigneusement stabilisé et qu'il ne crée pas un champ électrique intense (faisceau non focalisé), assure souvent que la condition (21) est réalisée. Cependant, même si le laser est considéré comme strictement monochromatique, les collisions de changement de vitesses des atomes introduisent un caractère aléatoire et fluctuant pour la fréquence du laser dans le référentiel propre de l'atome. De plus, les collisions introduisent une relaxation supplémentaire du dipôle optique. Si  $\tau_{ic}$  désigne l'ordre de grandeur du temps entre collisions, la condition nécessaire pour assurer un régime de pompage devient :

$$\omega_1 \ll 1/\tau_{ic} \quad (22)$$

Pour résumer, plusieurs types de phénomènes physiques peuvent assurer que les atomes évoluent en "régime de pompage", du moins tant que l'on se limite à des intensités laser pas trop élevées; nous supposons dans toute la suite que c'est le cas.

En l'absence de collisions qui changent la vitesse des atomes, le pompage optique sélectif en vitesses ne pose donc aucun problème théorique nouveau : il suffit de reprendre, pour chaque classe de vitesses, les équations classiques du pompage optique <sup>(14)</sup><sup>(3)</sup>. Les diverses classes de vitesse auront alors des orientations différentes qui évoluent de façon découplée.



En pratique cependant, il est très fréquent que des collisions de changement de vitesses se produisent et aient un rôle notable dans l'expérience considérée (c'est le cas dans nos expériences lorsque la pression dans la cellule n'est pas de l'ordre ou inférieure au millitorr). Pour calculer l'évolution de l'orientation de chaque classe de vitesse, il est alors impératif d'inclure dans les équations les effets de ce couplage.

Le phénomène physique qui se produit est d'ailleurs analogue à ceux que nous avons considérés dans la partie I. La seule différence est qu'ici, au lieu d'avoir transfert d'orientation entre atomes d'espèces différentes (ou dans des niveaux électroniques différents), nous sommes en présence d'un transfert entre diverses classes de vitesses d'un même atome. Un modèle particulièrement simple est, par exemple, le suivant : on réduit par l'esprit le nombre de classes de vitesses à deux, la première comprenant les atomes que l'effet Doppler met en résonance avec le laser, la seconde tous les autres atomes. Ce modèle est du même type que celui utilisé pour comprendre qualitativement les caractéristiques du pompage optique dans  $^3\text{He}$  : des atomes métastables, en relativement petit nombre mais directement soumis au pompage, sont couplés par échange de métastabilité à un grand nombre d'atomes dans l'état fondamental (les changements de vitesse et l'échange de métastabilité jouent donc un rôle analogue dans les deux modèles). On peut, si l'on préfère, transposer la discussion du § I concernant le couplage entre orientation de  $^3\text{He}$  et de  $^3\text{He}^+$ .

Un tel modèle permet par exemple et sans aucun calcul de prédire l'existence d'une situation où l'orientation sera la même dans les classes de vitesses (\*). On sait que les orientations des niveaux métastable et fondamental de  $^3\text{He}$  restent pratiquement égales si les collisions d'échange de métastabilité sont, pour les deux niveaux, le processus dominant (<sup>22</sup>). La situation analogue est ici celle où les collisions de changement de vitesses sont le processus dominant et où elles n'introduisent qu'une dépolarisation complète-

-----

(\*) Ce qui se traduit par l'absence d'un "pic" sur les courbes du type de celles de la figure 5 et suivantes.

ment négligeable. Prenons par exemple le pompage optique d'un alcalin, ou d'un atome diamagnétique comme le mercure, où l'on crée une orientation purement nucléaire : dès que les collisions jouent un rôle important (présence d'un gaz tampon par exemple), l'orientation créée dans une classe de vitesses est aussitôt transmise sans modification aux autres classes; même en pompage optique monomode, on ne crée alors aucune corrélation entre variables internes et externes.

Dans la majorité des cas, il est bien sûr nécessaire de recourir à un calcul précis pour connaître l'évolution de  $\langle J_z \rangle (v_z)$ . On peut écrire des équations du type :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle J_z \rangle (v_z) &= \frac{1}{T_p} (v_z) N(v_z) A_p \\ &- \left[ \gamma_1(v_z) + \gamma_{v.c.}(v_z) \right] \langle J_z \rangle (v_z) \\ &+ \int dv'_z K(v'_z \rightarrow v_z) \langle J_z \rangle (v'_z) \end{aligned} \quad (23)$$

Cette équation décrit l'évolution de l'orientation de l'ensemble des atomes de la classe  $v_z$ ;  $N(v_z)$  est le nombre d'atomes dans cette classe ( si le pompage ne modifie pas la population,  $N(v_z)$  est donné par la distribution de Maxwell-Boltzmann ) ;  $A_p$  est un coefficient proportionnel à l'efficacité du pompage pour l'observable (ici l'orientation) et la transition optique considérée,  $\gamma_1(v_z)$  l'inverse du temps de relaxation de cette observable pour la classe de vitesses considérée (effets d'un temps de séjour fini dans le faisceau laser par exemple),  $\gamma_{v.c.}(v_z)$  la probabilité de changement de vitesse qui est reliée au taux de transfert de population  $P_c(v'_z \rightarrow v_z)$  par

$$\gamma_{v.c.}(v_z) = \int dv'_z P_c(v_z \rightarrow v'_z) \quad (24)$$

La fonction  $K$  joue dans (23) le rôle d'un "noyau intégral"; elle peut être appelée "noyau de collision pour l'orientation" ( $\star$ ).

( $\star$ )  $K$  peut phénoménologiquement être écrite sous la forme

$$K(v_z \rightarrow v'_z) = P_c(v_z \rightarrow v'_z) \Xi(v_z \rightarrow v'_z)$$

où  $P_c$  est le taux de collision de la vitesse  $v_z$  vers  $v'_z$ , compte non tenu des modifications de l'orientation. La fonction  $\Xi$  ainsi définie est un taux de conservation de l'orientation dans la collision ( $|\Xi| < 1$ ). Par exemple, si les moments angulaires des atomes sont des moments de spin et en l'absence de collision d'échange, la règle de Wigner se traduit par  $\Xi = 1$ .

Les équations (23) ne sont certes pas rigoureuses. En premier lieu, elles négligent l'effet des autres composantes de la vitesse  $v_x$  et  $v_y$ , alors que, a priori,  $\langle J_z \rangle$  peut également dépendre de ces quantités. C'est une approximation "unidimensionnelle" qui n'est valable que dans la mesure où l'intégrale sur  $v_x$  et  $v_y$  de produits de noyaux de collision  $K$  par  $\langle J_z \rangle (v_x, v_y, v_z)$  peut être ramenée à un produit d'intégrales. Cette approximation est classique dans la théorie de l'absorption saturée. En second lieu, elles ne sont valables qu'au premier ordre en  $1/T_p$ ; il serait facile d'ajouter au second membre le terme traduisant la relaxation de  $\langle J_z \rangle$  due au pompage mais, pour être cohérent, il faudrait aussi introduire des couplages entre observables différentes introduites par le pompage (<sup>23</sup>). Enfin, on néglige dans (23) le couplage entre ces diverses observables qu'introduisent les collisions. Ce couplage serait absent si ces dernières se produisaient avec la même probabilité dans toutes les directions de l'espace (symétrie sphérique), mais ce n'est pas le cas ici où le choix de  $v_z$  restreint la symétrie à une symétrie cylindrique. Dans de nombreux cas cependant, il semble que ces couplages collisionnels entre tenseurs d'ordre  $K$  différents soient faibles (<sup>24</sup>)(<sup>25</sup>).

La résolution d'équations couplées du type (23) ne peut être faite complètement à la main. On peut cependant choisir un noyau intégral  $K$  phénoménologique et effectuer une résolution numérique sur machine. Un tel calcul est en cours actuellement, mais nous ne le rapporterons pas dans ce mémoire.

Dans l'article G, on décrit un certain nombre d'expériences de pompage optique sélectif en vitesses sur les métastables  $^3P_2$  et  $^3P_0$  de  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$  et  $^{21}\text{Ne}$ . Dans le cas du niveau  $^3P_2$ , le moment angulaire électronique est partiellement d'origine orbitale, de sorte qu'il est modifié lors des collisions; il est donc facile de créer une corrélation entre orientation et vitesse des atomes métastables. Les expériences réalisées donnent d'ailleurs des informations sur l'efficacité comparée des phénomènes de dépolarisation et de changement de vitesse par collision. Dans le cas du niveau métastable  $^3P_0$ , on utilise l'isotope  $^{21}\text{Ne}$  ( $I = 3/2$ ) et l'orientation est purement

nucléaire. On sait qu'un spin nucléaire est "spectateur" dans une collision et qu'il ne peut être dépolarisé. On pourrait donc penser que la discussion précédente s'applique, et qu'il n'est pas possible de créer une corrélation orientation-vitesse dans ce cas (pas de "pics" sur les courbes). Ce serait effectivement le cas pour des collisions non résonnantes, Ne-He par exemple. Mais, pour des collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  ( $\text{Ne}^*$  symbolise l'atome métastable), il faut tenir compte des collisions d'échange de métastabilité qui transfèrent dans le niveau métastable l'orientation nucléaire du fondamental <sup>(☆)</sup>. La corrélation entre  $\langle I_z \rangle$  et  $v_z$  dépend donc de l'efficacité comparée des processus de changement de vitesse et d'échange de métastabilité.

Les expériences réalisées sont décrites dans le § 3 suivant. Terminons ces considérations générales en citant quelques possibilités originales qu'offre la méthode du pompage optique sélectif en vitesses. Certaines d'entre elles ont déjà été employées dans des expériences décrites au § 3 ou actuellement en cours.

- Expériences de résonance magnétique ou d'effet Hanle dans le niveau soumis au pompage optique. Ces expériences donnent un accès direct aux constantes de temps de changement de vitesses qui sont comparées à la fréquence de Larmor magnétique.
- Détection de différentes observables : population, orientation, alignement. Les noyaux de collision K sont tous différents (physiquement, on s'attend à ce que le noyau intégral K associé à la population soit plus large que les deux autres). Le fait que les observables créées ne concernent qu'un niveau J donné, et ne comprennent aucune cohérence optique, simplifie considérablement l'analyse <sup>(☆☆)</sup>.

---

(☆) *L'orientation nucléaire dans le niveau fondamental est pratiquement nulle (effets de la relaxation sur les parois)*

(☆☆) *Le calcul de l'effet des collisions sur les cohérences optiques est assez délicat, car on doit tenir compte simultanément de deux potentiels d'interaction entre l'atome étudié et le perturbateur, suivant que l'atome étudié est dans l'état e ou dans l'état g. Ces deux potentiels sont en général différents.*

- Différents régimes de pompage. Dans la référence G, on décrit une expérience où le pompage est intermédiaire entre un pompage "dépopulation-repopulation" (schéma dit Kastler) et dépopulation (schéma dit Dehmelt).
- Niveaux à orientation de spin pure. Comme déjà discuté, on peut savoir quelles sont les vitesses accessibles par collision à un atome métastable sans subir de collision d'échange de métastabilité.
- Modulation de la polarisation lumineuse de pompage. On a ainsi un autre accès direct aux constantes de temps de changement de vitesses.
- Résolution spatiale. L'orientation étant créée dans un niveau de durée de vie longue, elle peut (à basse pression) être transportée sur des distances mesurables dans le gaz. On a ainsi une mesure très directe du libre parcours moyen d'un atome avant qu'il ne subisse une collision.

Remarque : Dans les expériences qui sont décrites plus bas, on utilise le schéma expérimental de l'absorption saturée : un faisceau détecteur se propageant à l'opposé d'un faisceau de pompe. La seule différence avec un montage d'absorption saturée est que le faisceau de pompage a une section importante (plusieurs  $\text{cm}^2$ ) de façon à éviter toute saturation optique. De plus, on s'intéresse surtout aux effets liés à la polarisation de la lumière (au lieu de son intensité).

Il est bien sûr parfaitement possible de considérer le pompage optique sélectif en vitesses comme une variante des méthodes d'absorption saturée, applicable uniquement lorsque l'un des deux niveaux de la transition a une durée de vie beaucoup plus longue que l'autre. La saturation en question est alors non celle de la transition optique, mais celle de la relaxation entre sous-niveaux Zeeman du niveau de durée de vie longue.

Le schéma d'absorption saturée inclut alors nécessairement plusieurs niveaux dégénérés (schéma à 3 niveaux ou plus, bien qu'une seule fréquence optique des atomes soit présente).

Pour notre part, nous avons préféré garder la dénomination "pompage optique" pour nos expériences. La première raison est historique : l'essence de ces expériences consiste à utiliser la modification de l'indice d'un gaz par interaction avec une onde lumineuse pour étudier différents phénomènes physiques (ce sont, à ce titre, des expériences d'optique non-linéaire) et ce type de méthode a été employé bien avant l'apparition du laser : les toutes premières expériences de pompage optique utilisaient précisément la saturation des différences de population Zeeman, comme dans notre cas. La seconde raison est qu'il nous semble plus commode de réserver des noms distincts lorsque les phénomènes physiques sont suffisamment différents. Or le couplage d'un système quantique à deux niveaux, ou plus, entraîne des phénomènes de nature très différente suivant qu'il est faible (régime de pompage) ou fort (régime d'oscillations cohérentes). Dans le premier cas, l'équation pilote qui donne l'évolution de l'opérateur densité se simplifie notablement par élimination d'un certain nombre de cohérences. Dans le second cas, le nombre d'équations à résoudre est plus élevé et l'on a souvent recours à des méthodes de calcul approchées diverses : développement en série de puissances de la constante de couplage, fractions continues, etc... Les méthodes de l'atome habillé permettent souvent de beaucoup clarifier l'étude des phénomènes en régime de couplage fort. Il est d'ailleurs intéressant de noter que, dans certains cas, elles permettent de revenir à un régime d'évolution du type "rate equations" où le système considéré n'est plus l'atome isolé mais le système "habillé" atome + mode du rayonnement (<sup>26</sup>).

## II.2. Le dispositif expérimental

### a) Laser monomode balayable

Rappelons brièvement, en guise d'introduction, les raisons qui nous ont poussé à rendre notre laser à colorant monomode. Dans nos toutes premières expériences, nous avons tenté de nous rapprocher le mieux possible des conditions expérimentales réalisées en "pompage optique classique", tout en bénéficiant d'un gain de puissance de l'ordre de 100. Nous disposions d'un laser commercial (non monomode) CR 490. Nous avons commencé par ajouter 1,5 mètre à

la longueur de la cavité afin de rapprocher ses modes; pour diminuer la largeur spectrale de la source, nous ajoutions dans la cavité un étalon Perot-Fabry "solide" mince (épaisseur  $e = 1$  mm avec un traitement réfléchissant  $R = 20\%$  sur les deux faces). Avec ce laser, nous avons effectivement obtenu des signaux plus grands que ceux fournis par une lampe à décharge, mais sans gain en rapport signal sur bruit. Ceci était dû, d'une part aux fluctuations d'intensité du laser, d'autre part aux fluctuations du spectre de fréquence émis par le laser. Le premier problème aurait pu facilement être résolu par une stabilisation électronique de l'intensité. Le second problème avait cependant des conséquences beaucoup plus sérieuses : les résultats obtenus (en particulier les largeurs de courbes de résonance magnétique) étaient irréproductibles. En effet, lorsque le laser est multimode, il est illusoire d'asservir sa puissance puisqu'il se produit des compétitions entre modes, ce qui entraîne que l'intensité de chacun des modes fluctue (bien que la puissance totale soit constante); or la réponse des atomes à l'excitation par le faisceau laser dépend de l'intensité de chacun des modes du laser, et pas uniquement de l'intensité totale. Nous sommes donc arrivés à la conclusion qu'il fallait rendre notre laser monomode. On peut alors contrôler sa fréquence (en l'asservissant par exemple sur un Perot-Fabry externe par exemple); on peut aussi asservir sa puissance et, comme il n'y a qu'un mode, cela assure que les atomes sont soumis à un champ électrique constant.

A l'époque, il existait commercialement deux solutions pour rendre un laser à colorant continu monomode :

i) la première, adaptable directement à notre laser, consistait à utiliser deux étalons "solides" de faible finesse. Le laser était effectivement monomode avec ce dispositif, mais on ne pouvait pas faire varier continuellement sa fréquence sur une largeur Doppler.

ii) la seconde consistait à utiliser un seul interféromètre de Fabry-Perot à air possédant une finesse moyenne ( $\mathcal{F} \approx 15$ ), balayable en épaisseur par cales piézo-électriques. Nous avons constaté qu'un étalon de cette sorte rendait notre laser parfaitement monomode; cependant, d'une part le laser délivrait une puissance insuffisante, d'autre part, il oscillait sur un faible domaine spectral

(variations avec la longueur d'onde des traitements des lames de l'étalon).

Nous avons donc décidé d'employer une solution différente. Rappelons, avant de décrire cette solution, quelques idées générales concernant le principe de fonctionnement d'un laser monomode.

a) Sélection de mode dans un laser à colorant continu

Un laser est constitué d'un milieu amplificateur disposé entre deux miroirs qui renvoient sur ce milieu une partie de la lumière qu'il émet. Soit  $L$  la longueur de la cavité. Cette cavité possède des modes propres auxquels sont associées des fréquences propres données par :

$$\nu_p(n) = n \cdot \frac{c}{2L}$$

La distance entre modes successifs est donc  $c/2L$  (pour  $L = 1$  mètre,  $c/2L = 150$  MHz). Sur l'axe des fréquences, la cavité définit un "peigne" de fréquence a priori possible pour l'oscillateur. Celles émises par le laser seront celles qui tombent dans la bande passante d'amplification du milieu optiquement actif, ici le colorant. Or cette bande est très large (plusieurs centaines d'angströms) : sans élément sélectif, un laser à colorant peut émettre de l'ordre de  $10^5$  modes simultanément. On effectue donc une première sélection (prisme, filtre de Lyot, réseau) qui limite le nombre de modes émis à une centaine; dans notre cas, la largeur d'oscillation est d'environ 50 GHz. Il reste alors le plus difficile à réaliser : il faut que le laser oscille sur un (et un seul) parmi ces cent modes. Un tel résultat peut être obtenu en plaçant dans la cavité un interféromètre de Perot-Fabry légèrement incliné, comme indiqué plus haut en (ii). Supposons que l'on ait mis, par un moyen quelconque, un mode parmi les cent en coïncidence avec le sommet d'un pic de la fonction d'Airy du Perot-Fabry. Ce mode est évidemment favorisé; voyons à quelle condition il sera le seul à osciller. Grâce à la compétition entre modes, il suffit d'introduire une perte d'environ 1% sur un mode donné pour qu'il soit éliminé au profit d'un autre mode qui ne subit pas cette perte. Cette dernière peut être introduite par la diminution de la transmission du Perot-Fabry lorsqu'on s'éloigne du sommet d'un pic



de transmission. On peut approximer le sommet à une parabole, et on trouve que les pertes varient comme  $4 \left( \frac{\Delta\nu}{\text{B.P.}} \right)^2$ , où  $\Delta\nu$  est la distance en fréquence du mode considéré au sommet, B.P. la bande passante du Perot-Fabry, c'est-à-dire son intervalle spectral libre ( $c/2e$ ,  $e$  son épaisseur) divisé par sa finesse. Si on veut que  $4 \left( \frac{\Delta\nu}{\text{B.P.}} \right)^2 \approx 1\%$ , ce qui implique  $\frac{\Delta\nu}{\text{B.P.}} \sim \frac{1}{20}$ , il faut donc que la bande passante du Perot-Fabry soit égale à environ dix fois l'intervalle entre modes de la cavité. D'autre part, il faut que l'intervalle spectral libre du Perot-Fabry soit supérieur ou de l'ordre de cent intervalles entre modes de la cavité, de façon à ce que le laser n'oscille pas simultanément sur deux modes distants d'un intervalle spectral libre de l'étalon. Un tel étalon doit donc avoir une finesse de l'ordre de dix. Mais un tel système de sélection de modes possède des pertes d'insertion élevées. Les raisons en sont bien connues et sont énumérées au début de l'article E. Des pertes d'insertion élevées ont deux conséquences : le laser a un seuil élevé en régime monomode et, d'autre part, il délivre des puissances faibles. L'utilisation d'un Perot-Fabry de haute finesse comme sélecteur de modes a un autre inconvénient : son insertion dans la cavité détériore la pureté géométrique du faisceau émis par le laser (à la sortie du laser, il y a le faisceau principal et plusieurs petits faisceaux dus aux réflexions successives dans le Perot-Fabry).

#### b) solution employée

La sélection de modes se fait par un interféromètre à trois ondes dérivé de l'interféromètre de Michelson que nous avons appelé "Double Michelson"; le balayage de la fréquence se fait par pression.

##### i) Sélection de modes

Nous avons commencé par réaliser un simple Interféromètre de Michelson de différence de marche  $\Delta l = 25 \text{ mm}$  que l'on a placé à une extrémité de la cavité à la place du miroir de sortie. Un dispositif analogue avait déjà été utilisé comme sélecteur de modes par LIBERMAN et PINARD (27). Un interféromètre de Michelson placé à une extrémité de la cavité constitue en quelque sorte un miroir dont le

coefficient de réflexion varie périodiquement avec la fréquence de l'onde incidente. En effet, le coefficient de réflexion est égal à un pour les fréquences qui sont des multiples entiers de  $c/2\Delta\lambda$  mais, dès que le déphasage  $\phi$  entre les deux ondes qui interfèrent sur la lame séparatrice est différent de zéro (module  $2\pi$ ), l'onde rétrodiffusée a une intensité plus faible que l'onde incidente. Dans ce cas, l'interféromètre défléchit une partie de l'onde incidente dans une direction perpendiculaire, processus qui introduit donc une perte différente pour les différents modes de la cavité : c'est le principe d'un sélecteur de modes. Les pertes varient sinusoidalement avec la fréquence du mode. On peut donc dire que remplacer un miroir de la cavité par un interféromètre de Michelson est équivalent pour la sélection de modes à l'insertion dans la cavité d'un étalon Perot-Fabry de finesse égale à 2 et d'épaisseur égale à  $\Delta\lambda$ .

Nous avons vu plus haut qu'une finesse de 2 est insuffisante; il faut donc ajouter un deuxième élément sélectif. Nous avons choisi d'utiliser une deuxième fois les propriétés de l'interféromètre de Michelson. En fait, nous avons remplacé un des miroirs du simple

Michelson par un second interféromètre du même type dont la différence de marche est environ 10 fois plus petite (environ 2 mm). Cette différence de marche correspond à un intervalle spectral libre supérieur à cent fois la distance entre modes de la cavité, de sorte que, a priori, le laser ne doit pas osciller sur deux modes lointains distants d'un intervalle spectral libre du second Michelson; d'autre part, la bande passante de cet interféromètre est égale à dix fois la distance entre les modes du premier Michelson, ce qui est bien la condition qui doit être réalisée pour que le second interféromètre évite une oscillation simultanée du laser sur plusieurs modes distants d'un intervalle spectral libre du premier Michelson. Le premier Michelson, ayant une différence de marche de 25 mm, évite une oscillation simultanée sur plusieurs modes proches de la cavité. Donc le laser doit osciller sur un seul mode lorsqu'on remplace le miroir de sortie par un tel dispositif. Cela s'est avéré exact jusqu'à des puissances de sortie d'environ 500 mwatts (\*) (obtenues au sommet de la Rhodamine 6G et pour une puissance de pompe de 4 watts émise à 5145 Å par un laser à Ar<sup>+</sup>). Pour des puissances de pompe supérieures, il était impossible de trouver de bonnes différences de marche pour que le laser reste monomode. Il fallait donc ajouter un troisième élément. C'est ce que nous avons réalisé en remplaçant un des miroirs du Michelson de petite différence de marche par un troisième interféromètre du même type. On réalise ainsi un interféromètre à quatre ondes que nous avons appelé "Triple Michelson". Nous avons déterminé expérimentalement les différences de marche assurant au laser jusqu'à des puissances de sortie élevées en régime monomode.

#### ii) Le balayage

Pour faire varier la fréquence du laser, on a mis le laser dans une boîte étanche dans laquelle on fait varier la pression de l'air. Lorsque la pression varie, l'indice de l'air varie, donc aussi la longueur du trajet optique parcouru par le faisceau laser entre les deux miroirs extrêmes de la cavité. Comme la fréquence du laser est proportionnelle à l'inverse du trajet optique, la fréquence du laser varie aussi.

---

(\*) Dans la référence E, on décrit des expériences où les puissances de sortie maximales obtenues étaient plus faibles, mais ces résultats ont été améliorés depuis.

### c) performances

Nous avons déjà cité plus haut un de nos résultats obtenus avec un sélecteur de modes du type "simple Michelson" (toutes les puissances annoncées correspondent au pic de la Rhodamine 6G,  $\lambda \approx 5900 \text{ \AA}$ ) : une puissance légèrement supérieure à 500 mW a été mesurée sur le "faisceau principal". Ce dernier est celui qui passe à travers le miroir de sortie (voir figure 1 de l'article E ou F); le laser produit également deux autres faisceaux "annexes", qui correspondent à des "fuites" des interféromètres sur les lames séparatrices et sont dus à des interférences non parfaitement destructives des faisceaux. Ces fuites ont probablement plusieurs origines. La principale d'entre elles étant la qualité insuffisante des lames séparatrices elles-mêmes (planéité, homogénéité de la lame de silice, qualité des traitements); l'amélioration des résultats obtenus avec un double Michelson entre les résultats de l'article E et ceux de l'article F étaient principalement dus à l'utilisation de meilleures lames. Nous avons ainsi, non seulement reporté dans le faisceau principal une proportion notable de la puissance des faisceaux annexes, mais également réduit le seuil d'oscillation et augmenté le rendement optique total.

Avec le dispositif "triple Michelson", des puissances plus élevées ont été obtenues, allant jusqu'à 1 watt sur le faisceau principal seul, pour une puissance de pompe de 7 watts à  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  (rendement : 14%; rendement différentiel : 24%). La puissance lumineuse totale émise, incluant tous les faisceaux annexes, était de l'ordre de 1,5 watt (rendement : 20%; rendement différentiel : 30%). Les rendements optiques étaient des fonctions légèrement croissantes de la puissance de pompe, aucun phénomène de saturation intrinsèque ne semblant apparaître. Cependant, pour des puissances de pompe supérieures à 7 watts, des instabilités du jet de colorant se produisaient et interdisaient les expériences. L'origine de ces instabilités était probablement thermique.

Le système de balayage de la fréquence par pression a l'avantage de maintenir une bonne stabilité directionnelle du faisceau laser (aucun élément optique ne se déplace <sup>(\*)</sup>). Il est très facile de varier continuellement la fréquence avec une excursion de l'ordre de 50 GHz; au-delà, il faudrait probablement tourner simultanément le filtre de Lyot. Il n'y aurait probablement pas de difficulté réelle, en utilisant un gaz d'indice plus élevé que l'air (propane ou fréon), à effectuer des balayages beaucoup plus étendus (plusieurs centaines de GHz). Ceci n'était pas utile pour nos expériences et nous n'avons pas encore fait d'essai en ce sens.

Il existe commercialement d'autres dispositifs qui permettent d'obtenir des puissances élevées avec un laser à colorant monomode, en utilisant le principe du laser en anneau. Pour un tel laser, la compétition entre modes est beaucoup plus efficace que dans un laser à ondes stationnaires et l'on bénéficie d'un meilleur couplage du mode choisi avec le milieu amplificateur (avec une onde progressive, le couplage est spatialement uniforme, car on évite la figure d'interférence qui se produit pour une onde stationnaire). Ce point est discuté et calculé en détail dans la référence <sup>(28)</sup>. Une étude précise montre que les seuils d'oscillation de lasers en ondes progressives ou stationnaires sont les mêmes, toutes choses étant égales par ailleurs (le seuil d'un oscillateur ne dépend pas des effets de saturation induits par les interférences spatiales). A basse puissance, le rendement d'un laser en anneau doit être 1,5 fois celui d'un laser à ondes stationnaires; à haute puissance, les rendements des deux systèmes doivent tendre asymptotiquement vers la même limite. Nous avons pu vérifier expérimentalement ces prédictions, tant en ce qui concerne les seuils que les rendements. Le gros désavantage des systèmes du type double ou triple Michelson est la difficulté des réglages des différences de marche, qui est très critique. Par contre, on évite d'avoir à insérer un système unidirectionnel dans la cavité et l'on peut rendre monomode un laser commercial à ondes

---

(\*) Les divers bras des interféromètres de Michelson sont balayés de façon quasi synchrone (les trajets optiques du faisceau dans l'épaisseur des lames séparatrices sont faibles comparés à ceux dans l'air). De la même façon, on peut ainsi assurer la synchronisation avec une cavité externe de référence à la même pression, sans câbles piézoélectriques.

progressives sans modification trop profonde.

Terminons ce paragraphe en citant quelques améliorations possibles du système; certaines sont actuellement en cours de réalisation. Nous avons déjà mentionné des excursions en fréquences plus importantes grâce à l'utilisation d'un gaz d'indice plus élevé pour le balayage par pression. D'autre part, l'expérience nous a montré à plusieurs reprises que, pour obtenir un bon fonctionnement monomode du laser, il fallait très soigneusement régler la structure de modes transverses des lasers (à colorant et de pompe). Grâce à des systèmes de réseaux de diodes (Reticon CCPD 256), nous pouvons maintenant contrôler de façon bien plus précise la répartition spatiale des modes lasers et effectuer ce réglage de façon plus systématique. Il est donc probable que nous pourrions maintenant améliorer les résultats publiés antérieurement. Des expériences préliminaires utilisant un meilleur jet de colorant, réalisé au Laboratoire, sont actuellement en cours; en particulier, la vitesse du jet est plus élevée que dans les systèmes commerciaux. On peut espérer ainsi mieux maîtriser les effets thermiques se produisant dans le jet, et obtenir des puissances monomodes plus élevées que dans l'article F. Enfin, nous avons réalisé un système de double Michelson où les différences de marche sont telles que les interféromètres sont "emboîtés" de façon différente; certaines considérations nous poussent à attendre une sélection de modes plus adaptée aux fortes puissances avec un tel système qu'avec celui de l'article E. Les essais seront réalisés dès qu'un laser de pompe adéquat sera disponible.

#### b) Description du montage

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 3. Nous allons en décrire les différentes parties.

#### 1) Cellule de décharge

La cellule C, qui est une sphère de pyrex de 6 cm de diamètre, contient le gaz de Néon à une pression comprise entre un et dix millitorr. Pour avoir des intensités de décharge plus fortes et donc des densités de métastable de Néon plus élevées, on ajoute en général de l'hélium, à une pression de 50 millitorr. La sphère de 6 cm de diamètre est reliée par un capillaire à un réservoir cy-

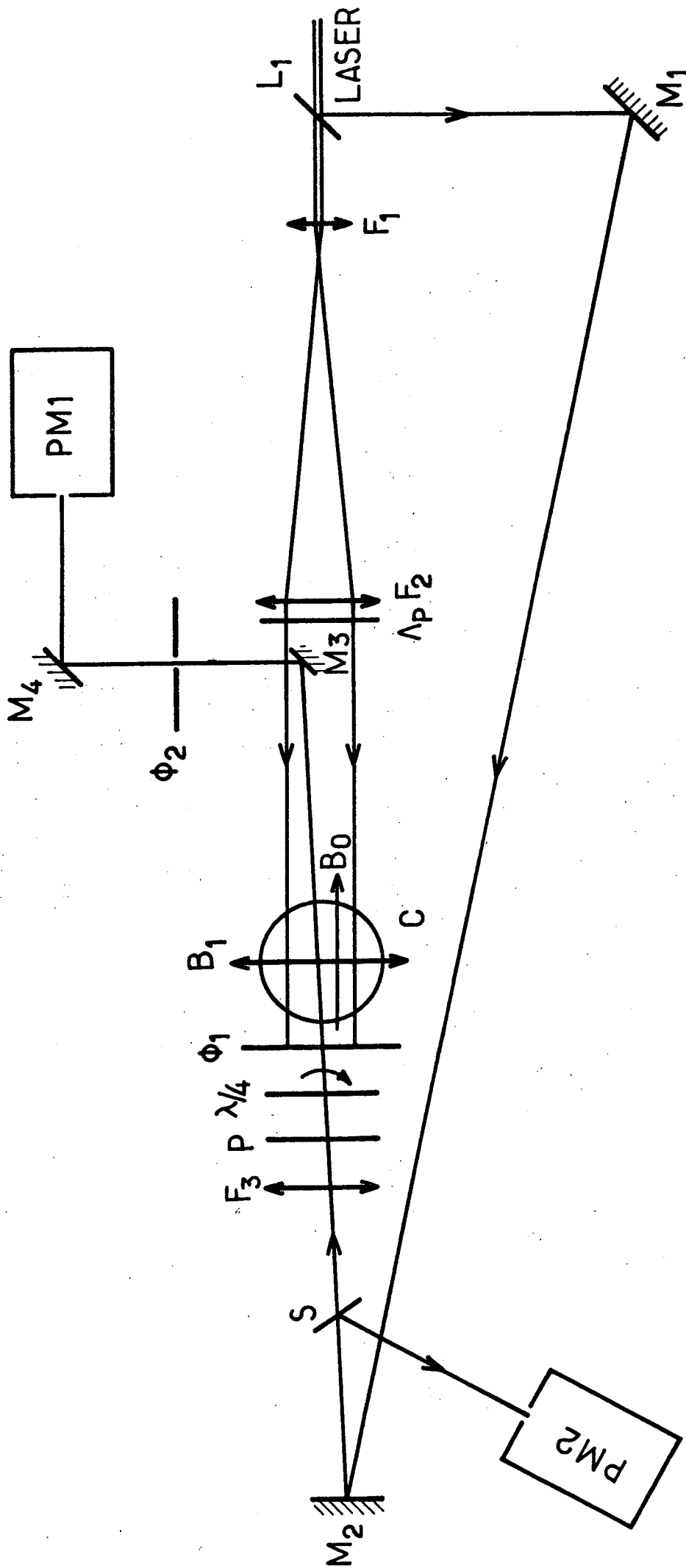


Fig - 3

lindrique (de volume environ égal à 2 litres). Sans ce réservoir, nous avons constaté que, sous l'effet répété de la décharge entretenue dans la sphère, la pression dans la cellule diminuait au cours du temps. La présence de ce réservoir fournit une réserve de gaz qui assure une stabilité de la pression pendant une période beaucoup plus longue.

On entretient la décharge dans la sphère à l'aide d'un champ électrique oscillant à 14 MHz. Le circuit excitateur est constitué par un générateur HF, suivi d'un amplificateur ENI 10 watts branché sur un circuit accordé self-capacité; deux fils reliés aux bornes de la capacité variable (qui assure l'accord) créent, au niveau de la cellule, le champ électrique oscillant.

## 2) Les champs magnétiques

Le champ magnétique  $\vec{B}_0$  est produit par deux grosses bobines carrées de 60 centimètres de côté en position de Helmholtz (la distance entre les deux bobines est égale à 0,5445 fois le côté d'une bobine). Ces bobines ont été réalisées au laboratoire et chacune d'elles comporte 350 tours de fil de cuivre d'un millimètre de diamètre. Elles permettent d'atteindre 40 Gauss. Pour compenser le champ magnétique terrestre, il est nécessaire de disposer de deux autres paires de bobines. Pour la composante transverse, on a utilisé une paire de bobines carrées de 34 centimètres de côté; ces deux bobines carrées mises en position de Helmholtz forment un parallélépipède qui s'inscrit dans le parallélépipède formé par les deux grosses bobines. Pour la composante verticale, on a utilisé une paire de bobines rondes de 80 centimètres de diamètre, de telle sorte que le parallélépipède formé par les grosses bobines carrées s'inscrive dans le cercle intérieur des bobines rondes. Nous avons pu ainsi les mettre en position de Helmholtz. Enfin, on crée un champ magnétique  $\vec{B}_1$  oscillant perpendiculairement au champ statique à la fréquence de résonance magnétique du niveau métastable dans le champ  $\vec{B}_0$ ; on peut ainsi agir de façon contrôlée sur l'orientation de ce niveau.

## 3) Le pompage

Le pompage est assuré par le faisceau issu d'un laser à colorant monomode. Le faisceau pompe traverse un système afocal



constitué de deux lentilles (une de focale 20 mm, l'autre de focale 200 mm), ce qui multiplie son diamètre par 10; il est ensuite polarisé circulairement à l'aide d'une lame quart d'onde  $\Lambda_p$ . Pour les expériences où l'on module rapidement soit l'intensité, soit la polarisation du faisceau pompe, un modulateur électrooptique transverse<sup>(\*)</sup> est interposé après la lame  $L_1$  mais avant la première lentille (l'ouverture du modulateur n'étant que de 2 mm, on ne peut donc pas le placer après la seconde lentille, là où le diamètre du faisceau pompe est de l'ordre de 20 mm).

#### 4) Le faisceau sonde

Il est issu du même laser, mais se propage en sens inverse du faisceau de pompe. La lame de verre non traité  $L_1$  prélève  $\sim 1\%$  de l'intensité du faisceau principal qu'elle envoie sur le miroir  $M_1$  (miroir métallisé réfléchissant 98% de l'énergie incidente). Le faisceau sonde est ensuite envoyé en  $M_2$  qui le réfléchit en direction du diaphragme  $\phi_1$ . Entre le miroir  $M_2$  et le diaphragme  $\phi_1$  est interposée une lame séparatrice  $S$  qui envoie environ 50% de l'énergie qu'elle reçoit sur le photomultiplicateur  $PM_2$ . Le faisceau transmis par la lame séparatrice traverse ensuite une lentille  $F_3$  de focale  $f = 700$  mm, puis un polariseur fixe  $P$  et une lame quart d'onde tournante, à la fréquence  $\Omega$ . Nous allons discuter successivement le rôle de ces différents instruments traversés par le faisceau sonde.

##### i) Polariseur fixe et lame quart d'onde tournante

Le rôle de ce dispositif est de séparer la contribution au signal détecté de l'orientation de celle de la population. Si les atomes sont orientés dans l'état métastable, ils absorbent plus la lumière d'une polarisation circulaire que de l'autre; il apparaît donc dans l'intensité du faisceau transmis (intensité détectée par le  $PM_1$ ) une modulation à  $2\Omega$ , proportionnelle à l'orientation de la classe de vitesse mis en résonance par effet Doppler avec le faisceau sonde. Il est d'ailleurs équivalent<sup>(29)</sup>, si l'épaisseur optique est faible, de mettre la lame quart d'onde tournante sur le faisceau pompe et de détecter la modulation à  $2\Omega$  qui apparaît dans l'intensité du faisceau sonde polarisé circulairement; c'est ce que nous avons souvent fait par raison de commodité ( Il faut en plus, comme on le verra plus loin, que la fréquence de modulation  $\Omega$  soit faible

---

(\*) GZÄNGER LMO20 2P.

devant le taux de collision dans le niveau métastable ) . Le bruit du laser étant décroissant lorsque la fréquence  $f$  augmente, il est favorable de détecter à une fréquence relativement élevée; pour cette raison, nous avons remplacé la lame quart d'onde tournante ( $\Omega \approx 80$  Hz) par un modulateur photoélastique (Jobin Yvon) qui fonctionne à la fréquence de 18 KHz. Rappelons le principe d'un tel modulateur : on induit dans un barreau de quartz une biréfringence optique en lui appliquant une contrainte mécanique par l'intermédiaire d'une câle piézoélectrique, collée sur le barreau et excitée électriquement à la fréquence  $\nu$ . La fréquence  $\nu$  est choisie de telle sorte qu'elle corresponde à une résonance mécanique du barreau. Le retard de phase  $\Delta\phi$  entre les deux lignes neutres du barreau est donc de la forme :

$$\Delta\phi = \phi_M \sin 2\pi\nu t$$

On montre que le dichroïsme circulaire de la vapeur (proportionnel à son orientation) est proportionnel à la modulation du faisceau transmis évoluant à la fréquence  $\nu$ , tandis que le dichroïsme linéaire (proportionnel à l'alignement) est proportionnel à la modulation du faisceau transmis évoluant à la fréquence  $2\nu$ .

Remarque : nous discutons ici l'effet de la fréquence de modulation de la polarisation du faisceau sonde. Il n'est pas équivalent à fréquence élevée, de moduler la polarisation du faisceau pompe; on modulerait ainsi l'orientation des atomes dont la réponse décroît lorsque la fréquence de modulation de l'excitation devient trop élevée. Des expériences de ce type sont présentées dans la partie II.3 de ce mémoire.

ii) Photomultiplicateur  $PM_2$

Le rôle du photomultiplicateur  $PM_2$  est de fournir un signal continu proportionnel à l'intensité du faisceau sonde. On peut faire varier son amplitude grâce au gain variable du photomultiplicateur (variation de la tension d'alimentation), de façon à la rendre égale à l'amplitude du signal continu délivré par le photomultiplicateur  $PM_1$ .

iii) Rôle des deux diaphragmes et de la lentille  $F_3$

Leur rôle est d'assurer que les photomultiplicateurs  $PM_1$  et  $PM_2$  donnent des signaux provenant uniquement du faisceau sonde. Ils éliminent tout signal lumineux parasite, ces derniers provenant principalement du faisceau pompe. Le rôle du diaphragme  $\Phi_1$  est évident : il stoppe, après sa traversée de la cellule, une grande partie du faisceau pompe qui, en tombant sur la séparatrice  $S$ , serait diffusé dans toutes les directions, donc en particulier dans la direction de la photocathode du  $PM_2$ . Le rôle du diaphragme  $\Phi_2$  est de supprimer le faisceau parasite tombant sur le  $PM_1$ , faisceau parasite dû à la réflexion du faisceau pompe par les faces de la cellule  $C$  et qui suit après le même chemin que le faisceau sonde. Afin de pouvoir diminuer le diamètre du diaphragme  $\Phi_2$ , il fallait diminuer le diamètre du faisceau sonde; ceci a été réalisé grâce à la lentille  $F_3$  qui focalise le faisceau sonde juste sur  $\Phi_2$ .

On ajuste le gain des deux photomultiplicateurs  $PM_1$  et  $PM_2$  pour que les signaux continus qu'ils délivrent soient égaux.

5) Détection électrique

Nous avons vu que le photomultiplicateur  $PM_1$  délivre un signal continu proportionnel uniquement à l'intensité du faisceau sonde ainsi qu'une composante modulée à la fréquence  $2\Omega$  (ou  $\nu$ , si on utilise le modulateur Jobin-Yvon). Le bruit superposé au signal, c'est-à-dire à la composante modulée, provient des fluctuations du signal continu, dont l'origine est essentiellement les variations d'amplitude du laser. Ce bruit peut être considérablement diminué par l'utilisation d'une technique de différence : c'est précisément le rôle du photomultiplicateur  $PM_2$ . On a utilisé des photomultiplicateurs plutôt que des cellules photoélectriques, parce que premièrement leur gain est continuellement variable et que, grâce à leur grande photocathode, on n'introduit pas de bruit supplémentaire dû aux fluctuations de direction du faisceau sonde qui introduirait des bruits électriques différents aux niveaux des deux détecteurs. On envoie les signaux délivrés par les  $PM_1$  et  $PM_2$  sur les entrées alternatives d'un amplificateur différentiel de gain 100. Grâce à cette technique, on diminue le bruit par un facteur supérieur ou égal à 10. On envoie ensuite la sortie sur l'entrée d'une détection

synchrone, dont la référence est commandée par un signal modulé à une fréquence égale à celle de la modulation lumineuse du faisceau sonde. Le signal amplifié par la détection synchrone est ensuite envoyé sur la voie Y d'un enregistreur X-Y. Sur la voie X, on applique un signal électrique proportionnel à la pression dans la boîte du laser, qui est proportionnelle à la variation de fréquence du laser.

#### 6) Méthode de double modulation

Il est parfois utile de moduler simultanément la polarisation du faisceau pompe et celle du faisceau sonde, à deux fréquences différentes  $\nu$  et  $\nu'$ , et de détecter une modulation de l'intensité du faisceau sonde transmis par la cellule évoluant à  $\nu \pm \nu'$ . Par exemple, dans les expériences en lumière modulée, on utilise d'une part un modulateur électrooptique qui module la polarisation du faisceau pompe à une fréquence  $\nu$  variable, d'autre part sur le faisceau sonde, soit un modulateur photoélastique, soit une lame biréfringente tournante à la fréquence  $\Omega$  (on met une lame  $\lambda/4$  pour l'orientation, une lame demi-onde pour l'alignement). Cette double détection permet d'isoler complètement, dans le signal, les observables atomiques étudiées.

Il existe d'autres situations (comme par exemple expérience en champ magnétique  $\vec{B}_0$  fort, expérience en orientation avec une raie qui dépeuple le niveau métastable, etc...) où il faut utiliser une technique de double modulation. Nous l'avons utilisée à plusieurs reprises grâce à une double détection synchrone mise au point par A. CLOUQUEUR. Schématiquement, cet appareil est constitué d'un étage mélangeur qui commence par redresser le signal électrique à l'une des deux fréquences avec une phase réglable par rapport à la référence. Cet étage mélangeur ne contient pas d'amplificateur sélectif sur la voie signal : il se contente de multiplier par +1 ou -1 suivant que la référence est positive ou négative, et ceci avec un déphasage réglable par rapport à la référence. La sortie de ce mélangeur est ensuite envoyée dans une détection synchrone qui redresse à l'autre fréquence et ensuite intègre le résultat avec une constante de temps variable.

### II.3. Expériences sur les métastables du néon

Nous décrivons dans ce paragraphe un certain nombre d'expériences de nature variée, qui mettent en évidence certaines possibilités nouvelles offertes par la méthode du pompage optique sélectif en vitesses (cf. article G). La plupart d'entre elles ont consisté à comprendre et observer de façon qualitative les effets physiques (formes des courbes, nombre et signe des "pics" fins importance du "fond", etc...), mais une étude quantitative de certains phénomènes (collisions de changement de vitesses) est actuellement en cours.

La figure 1 de l'article G, reproduite ici comme figure 4, donne le schéma du principe de l'expérience (elle réduit à l'essentiel les éléments du montage déjà représentés sur la figure 3 de ce mémoire). P symbolise le modulateur de polarisation, ici représenté sur le faisceau sonde,  $\vec{B}_0$  le champ statique longitudinal et  $\vec{B}_1(t)$  le champ de radiofréquence transverse qui est éventuellement présent. Le faisceau de détection, issu du même laser, se propage en sens inverse du faisceau pompe, suivant le schéma classique des expériences d'absorption saturée. En général (sauf lorsque la fréquence du laser est exactement centrée sur la résonance atomique), les faisceaux pompe et sonde interagissent avec des classes de vitesses différentes (composantes opposées sur l'axe Oz).

#### a) Résonance optique

Dans une première expérience, on effectue du pompage optique sélectif en vitesse sur le niveau métastable  $^3P_2$  du néon, le laser ayant la longueur d'onde  $\lambda = 6400 \text{ \AA}$  de la transition  $1s^5-2p^9$  (notation de Paschen). Le niveau supérieur a un moment cinétique  $J = 3$ , et les atomes ne retombent par émission spontanée que sur le métastable  $^3P_2$ ; on a ainsi un cycle de pompage "fermé".

La figure 5 montre le spectre de résonance obtenu lorsqu'on enregistre le signal d'orientation en fonction de la fréquence du laser. La cellule contient un mélange de néon naturel ( $p = 5 \text{ mtorr}$ ) et d'hélium ( $p = 50 \text{ mtorr}$ ). Les deux structures qui apparaissent correspondent aux isotopes  $^{20}\text{Ne}$  (91%) et  $^{22}\text{Ne}$  (9%). Chacune d'entre elles comprend un pic étroit, obtenu lorsque le laser émet une fréquence

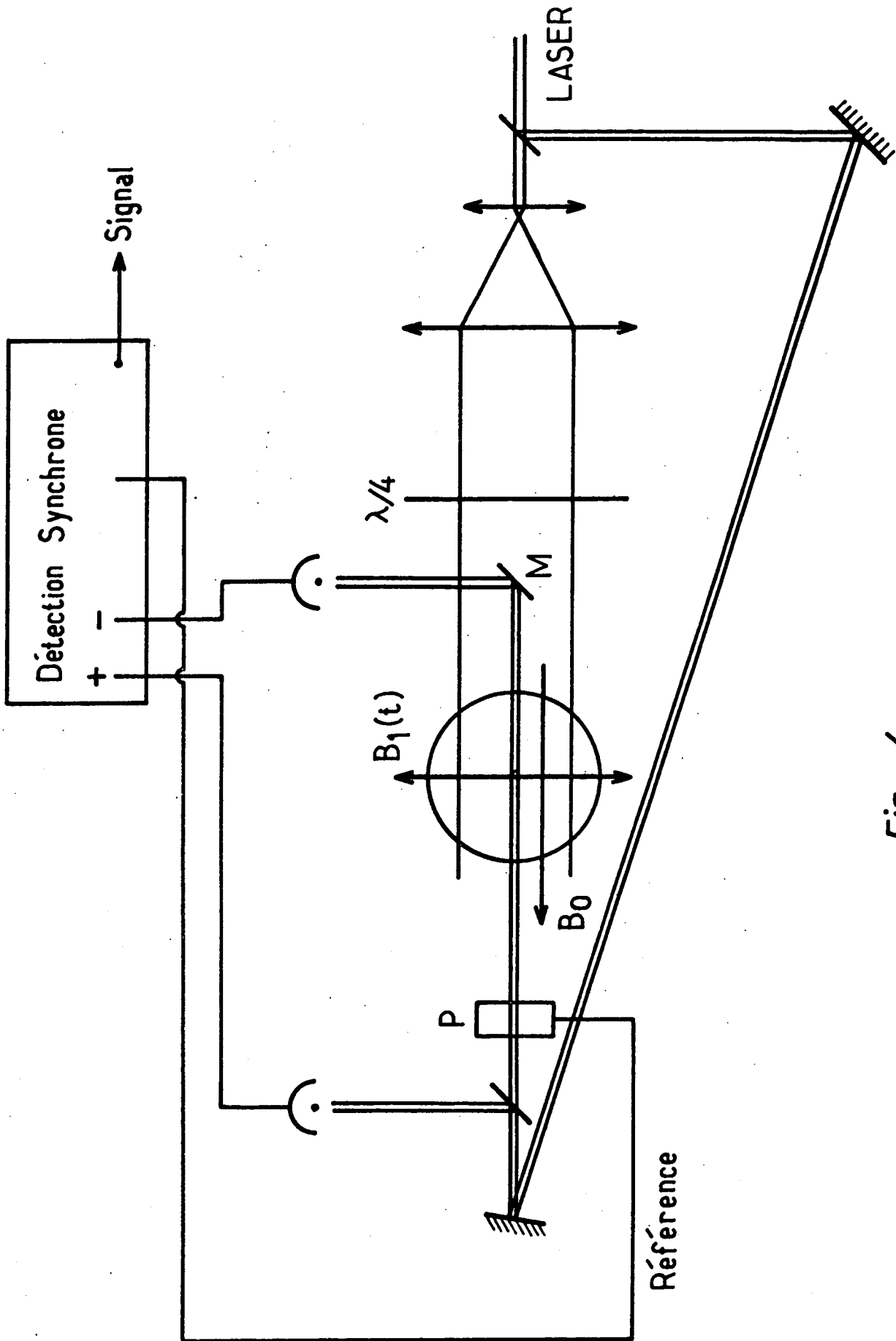


Fig - 4

Orientation

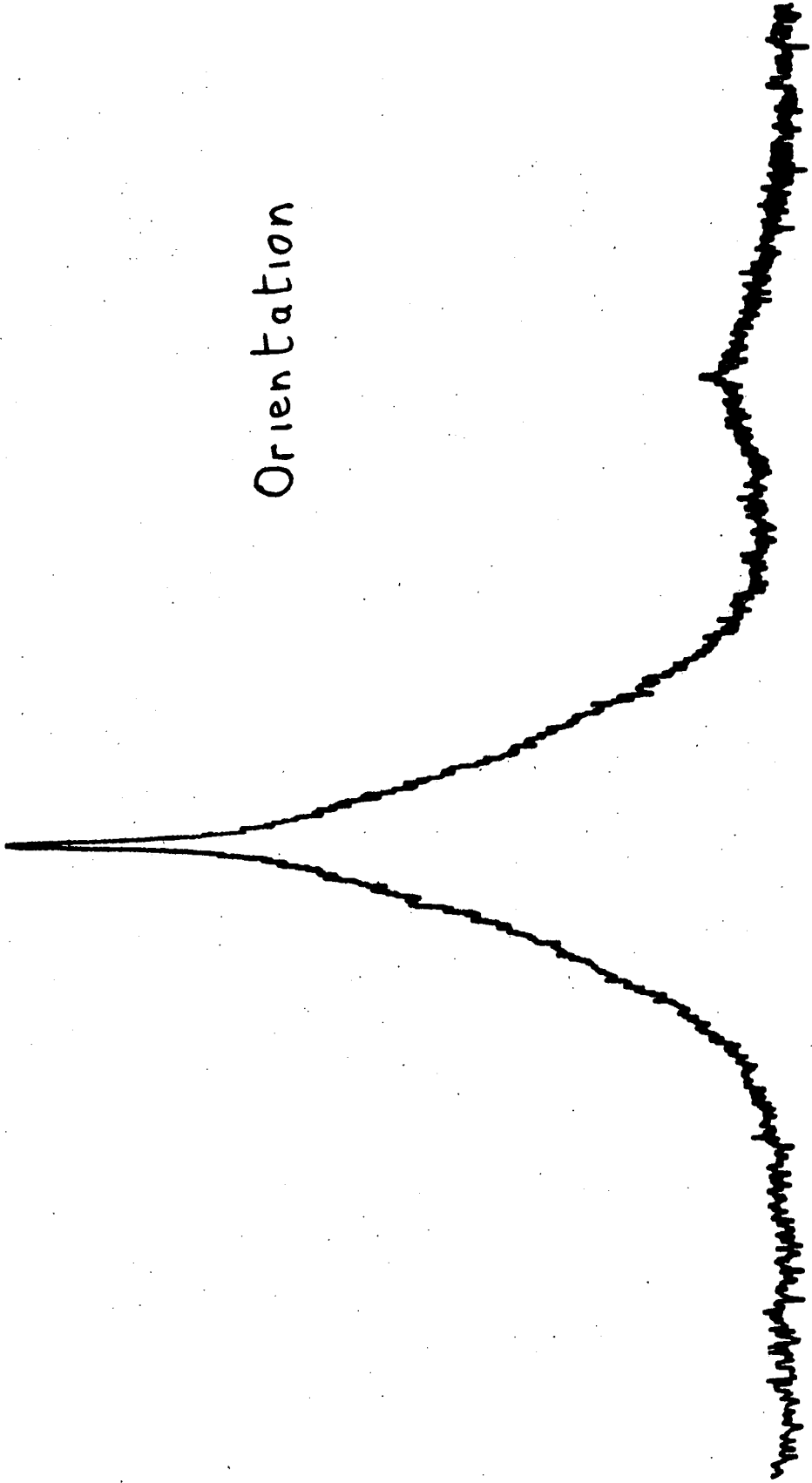


Fig - 5

exactement égale à celle de la fréquence atomique de l'isotope correspondant; dans ce cas, le faisceau sonde détecte des atomes qui sont en interaction directe avec le faisceau de pompe. En plus du pic, il apparaît un fond qui montre que des atomes orientés par le faisceau pompe dans la classe de vitesse  $v_z$  peuvent changer de vitesse sous l'effet des collisions, tout en conservant une fraction notable de leur orientation (ils sont détectés lorsqu'ils ont la vitesse  $-v_z$ ).

Compte-tenu du diamètre important du faisceau de pompe, les atomes subissent un nombre important de collisions avant de sortir de la zone d'interaction : le régime stationnaire obtenu pour l'orientation ne dépend pas du temps d'interaction avec le faisceau pompe (qui est fonction du diamètre de ce dernier et de la pression du gaz), contrairement à ce qui se produit généralement dans les expériences d'absorption saturée.

Le faisceau sonde passe dans une région de la cellule où l'intensité du faisceau pompe est pratiquement constante et les fronts d'ondes sont quasiment plans.

Un cas particulièrement simple se produirait si, en une seule collision, la corrélation entre orientation et vitesse des atomes était complètement détruite, l'orientation subsistant cependant de façon partielle. Le fond serait alors simplement décrit par une distribution de Maxwell. Il aurait alors une largeur donnée par la largeur Doppler, divisée par  $\sqrt{2}$  (l'origine de ce facteur  $\sqrt{2}$  vient du fait que la fréquence sonde et la fréquence pompe sont simultanément balayées dans l'expérience). On constate sur la figure 5 que le fond est en fait plus étroit, ce qui indique qu'il existe une corrélation entre la proportion moyenne d'orientation conservée par les collisions et le changement de vitesse des atomes.

Une variante de l'expérience consiste à détecter l'orientation par ses effets sur la partie réelle de l'indice du gaz (biréfringence Faraday) et non sur sa partie imaginaire (dichroïsme circulaire). On obtient alors des courbes en forme de dispersion, comme le montre la figure 6.

---

(\*) Ceci implique que la distribution de Maxwell des vitesses est rétablie au bout d'une seule collision, c'est-à-dire qu'aucune mémoire de la vitesse n'existe.





*Fig - 6*

b) Différentes observables

Une expérience de pompage optique peut, en général, porter sur 3 types d'observables atomiques : populations, orientation et alignement (ce sont ces 3 types que l'on détecte directement).

Il est facile de changer la population du métastable  $^3P_2$  sans pour cela saturer la transition optique : il suffit d'utiliser pour le pompage une transition optique comme celle de longueur d'onde  $\lambda = 6143 \text{ \AA}$  qui correspond à une transition vers un niveau  $J = 2$ ; ce dernier, par émission spontanée, est couplé à d'autres niveaux que le métastable  $^3P_2$  (les niveaux  $J = 1$  et  $J = 0$  de la configuration  $2p^5 3s$ ).

La figure 7 montre le résultat d'une expérience effectuée dans ces conditions, le faisceau de pompe étant modulé en intensité. On constate toujours la présence d'un pic et d'un fond, ce dernier étant plus marqué que sur la figure : ceci était prévisible puisque les collisions conservent totalement la population, mais pas l'orientation. Ce fait, ajouté au grand diamètre du faisceau de pompe qui assure que les collisions peuvent établir un régime de quasi équilibre, indique que la largeur du fond doit être la largeur Doppler divisée par  $\sqrt{2}$ ; c'est bien ce que l'on vérifie sur la courbe de la figure 7.

La figure 7 bis montre une courbe obtenue avec une polarisation de détection linéaire ( $\lambda = 6402 \text{ \AA}$ ). Le cristal électrooptique a été interposé sur le faisceau de pompe; il est piloté à une fréquence  $\Omega \approx 80 \text{ Hz}$  et la détection s'effectue à  $2\Omega$ . On constate cette fois que le fond est plus étroit lorsque l'on détecte l'alignement que l'orientation : lors des collisions de changement de vitesse, l'alignement est donc plus "fragile" que l'orientation.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu dans l'article B, où les taux d'amortissement par collisions  $\gamma^{(1)}$  et  $\gamma^{(2)}$  de l'orientation et de l'alignement ont été mesurés par pompage optique classique; nous avons obtenu 700 kHz par torr pour  $\gamma^{(1)}$  et 1080 kHz par torr pour  $\gamma^{(2)}$ .

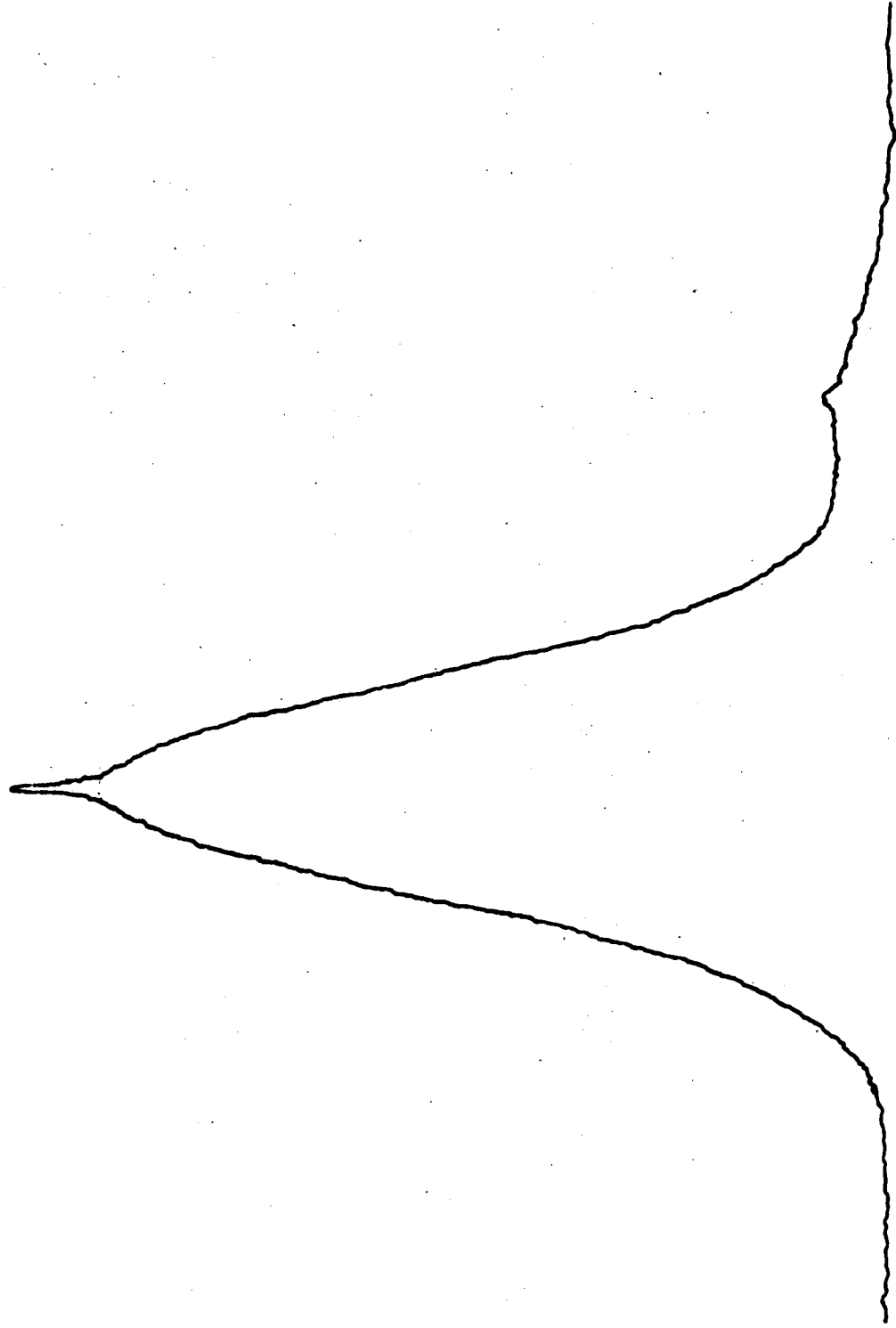


Fig - 7

# Alignement

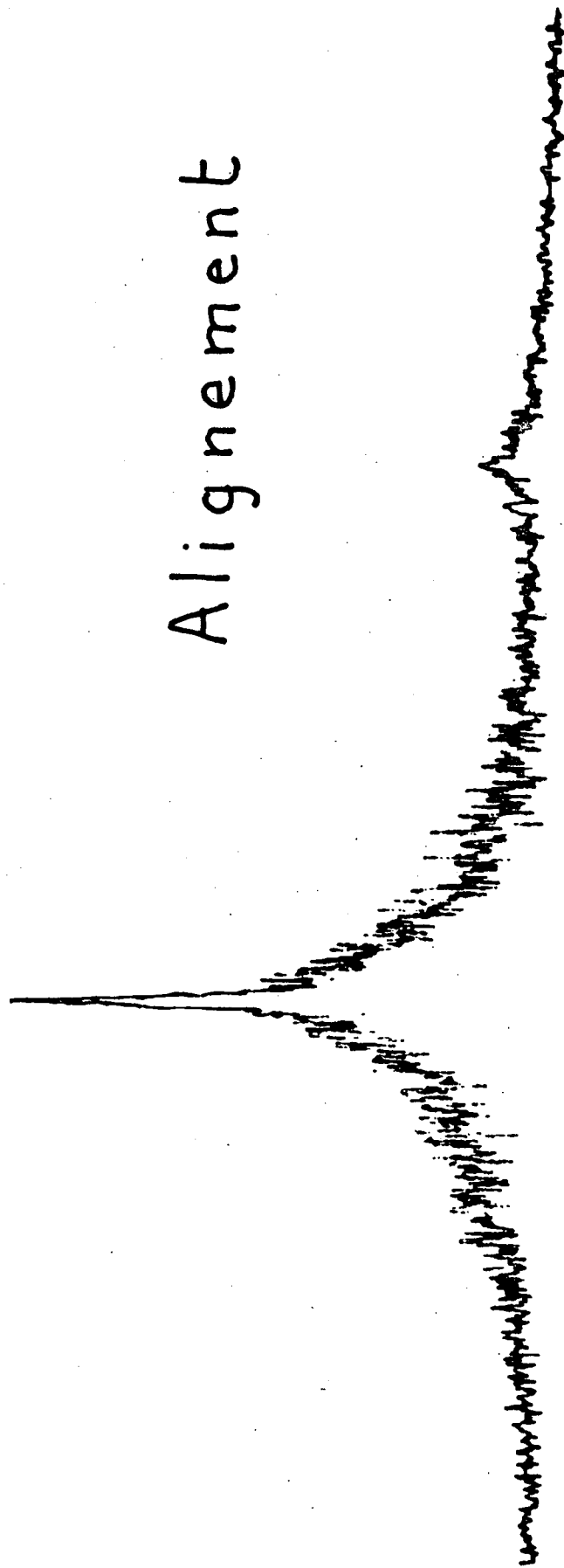


Fig. 7 bis

Remarque : A titre de comparaison, nous avons effectué une expérience d'absorption saturée à la même longueur d'onde ( $\lambda = 6402 \text{ \AA}$ ) que celle utilisée pour les courbes 5, 7 et 7 bis. La cellule était la même, mais le faisceau pompe, au lieu d'être étendu sur plusieurs  $\text{cm}^2$ , avait une section de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . On obtient ainsi une saturation optique non-négligeable et les observables détectées comprennent maintenant la population du niveau supérieur. La figure 8 donne le résultat de cette expérience; on constate l'absence d'un fond, ce qui était prévisible (la durée de vie du niveau supérieur est  $\tau \approx 2.10^{-8} \text{ s}$ ).

### c) Résonance magnétique

Dans nos expériences, les niveaux atomiques dont les populations sont modifiées par interaction avec le faisceau pompe sont pratiquement dégénérés (sous-niveaux Zeeman). Il est donc aisé de modifier ces populations par application des techniques de la résonance magnétique; c'est le rôle du champ  $\vec{B}_1(t)$  de la figure 3.

Dans ces conditions, le spectre en orientation de la figure 5 devient celui de la figure 9. On constate une disparition presque totale du fond, et un affinement de ce dernier. Par contre, le pic est très peu affecté. L'explication physique de ce phénomène est la suivante : les atomes dont l'orientation donne lieu au pic subissent une collision de changement de vitesse au bout d'un temps très court et le champ de radiofréquence n'a pratiquement pas le temps de les dépolariser. Par contre, ceux qui donnent lieu au fond subissent un grand nombre de collisions avant de revenir en résonance avec le laser; s'ils peuvent subir plusieurs collisions avant que leur orientation soit totalement détruite, le champ de radiofréquence interagit avec eux pendant un temps plus important, ce qui lui permet de les dépolariser, et explique la décroissance du fond. Le fait que le fond s'affine au lieu de décroître de façon homothétique indique que le changement de vitesse moyen dans les collisions est petit devant la vitesse thermique moyenne des atomes. On peut aussi étudier l'effet du champ  $B_1(t)$  sur les courbes en forme de dispersion (courbe obtenue en détectant l'orientation par ses effets sur la partie réelle de l'indice). La figure 10 montre l'évo-

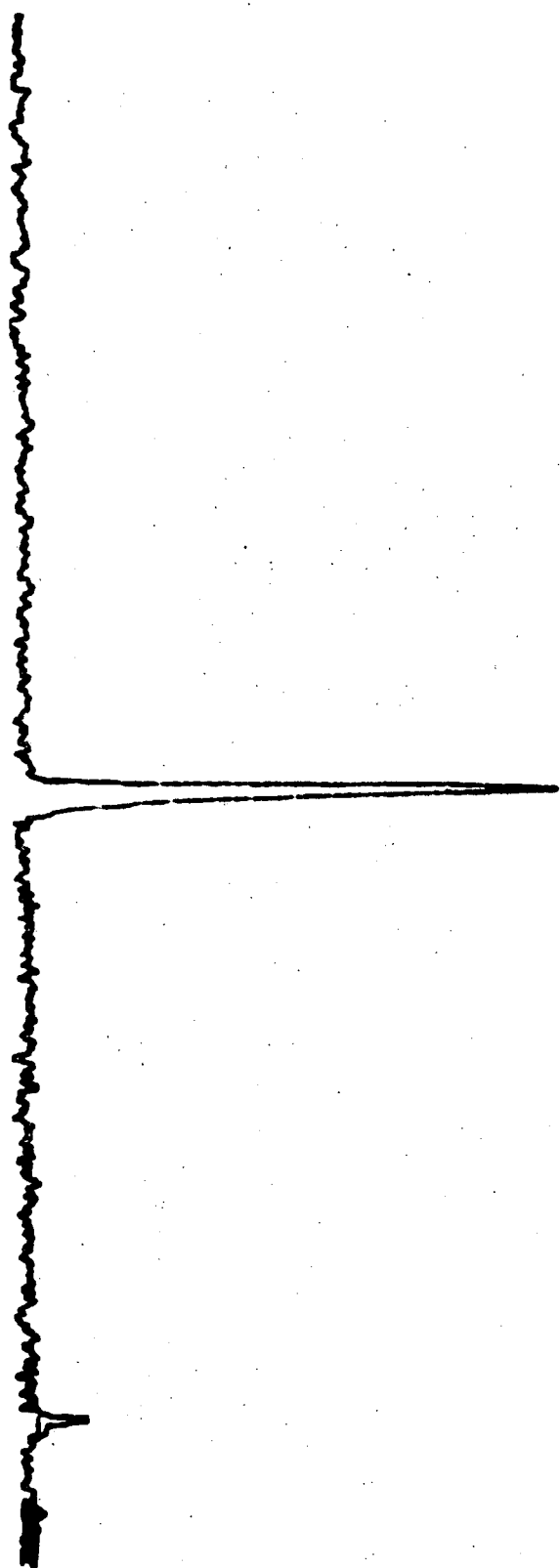


Fig - 8

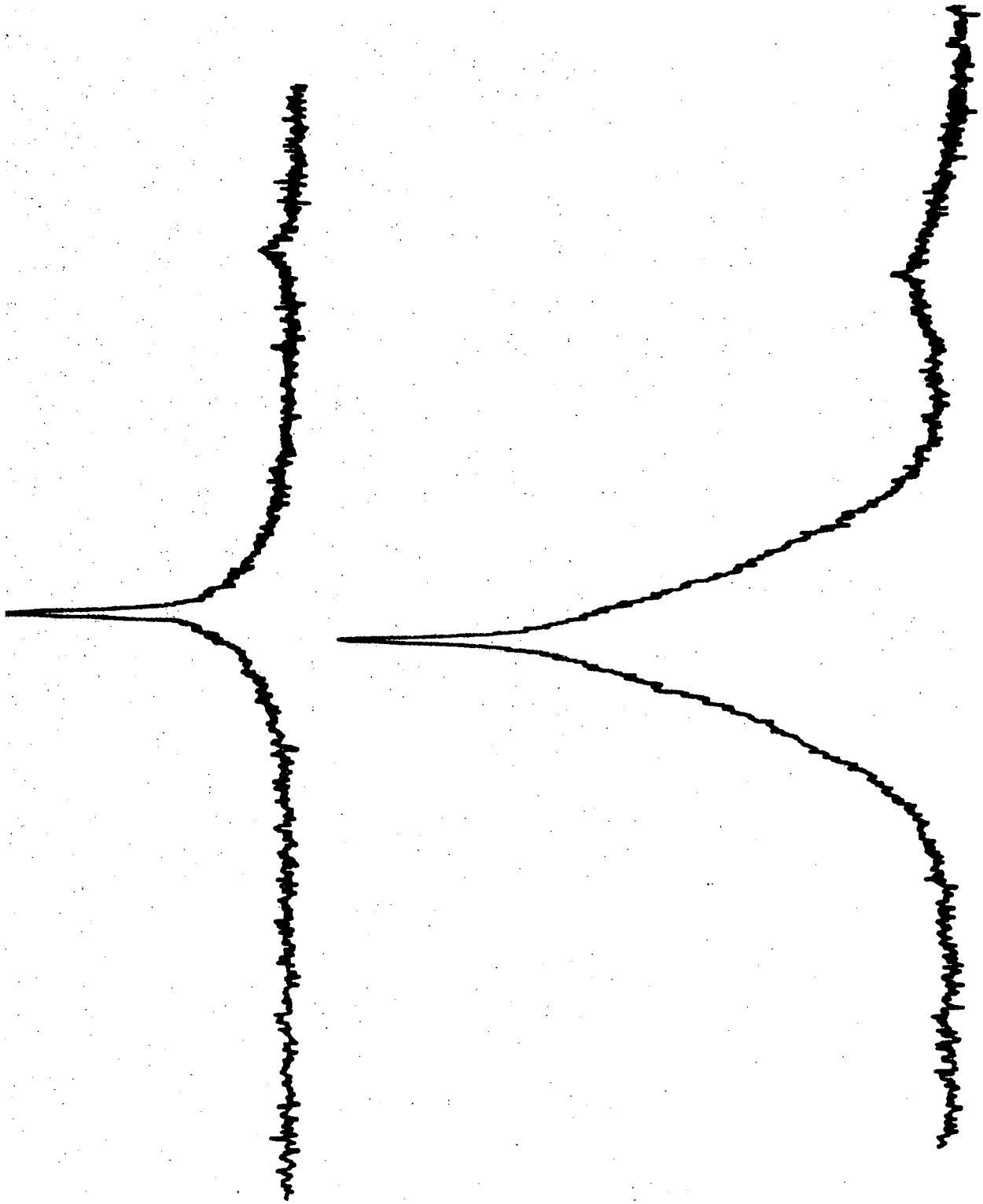
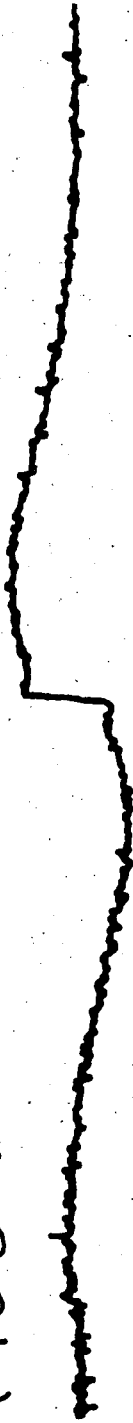


Fig - 9

R.F. (40 db)



R.F. (30 db)



R.F. (20 db)



Scans R.F.

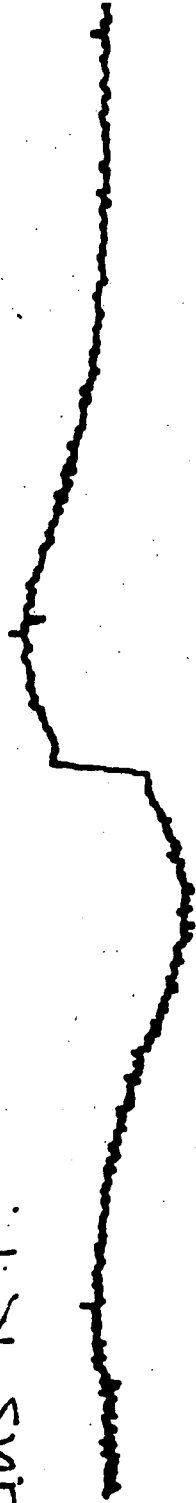


Fig - 10



lution du spectre obtenu lorsqu'on augmente progressivement l'intensité du champ de radiofréquence. On constate, comme sur les courbes en "absorption", une disparition et un affinement du fond d'autant plus important que l'intensité du champ de radiofréquence est grande. Par contre, pour ces intensités de radiofréquence, la dispersion étroite n'est pratiquement pas affectée.

Nous avons ainsi un premier exemple de la variété des informations qui peuvent être obtenues par une expérience de pompage optique sélectif en vitesse.

Remarque : de la même façon, on pourrait effectuer des expériences d'effet Hanle dans le niveau métastable, par pompage optique sélectif en vitesses.

d) Différents régimes de pompage; inversion des signaux

Il est bien connu en pompage optique que l'on peut créer et détecter des orientations atomiques avec un signe qui dépend de la transition optique choisie (c'est-à-dire des valeurs de  $J$  dans les deux niveaux). De tels effets sont aisément visibles sur des "diagrammes de polarisation" du type de ceux donnés sur la figure 11 pour une transition  $J = 2 \leftrightarrow J = 2$  et  $J = 2 \leftrightarrow J = 3$  respectivement.

Supposons que le pompage optique accumule toujours les atomes dans le sous-niveau Zeeman  $J = 2$ ,  $M_J = +2$ , mais que cette situation hors d'équilibre soit détectée, soit par une transition  $J = 2 \leftrightarrow J = 2$  (la raie  $\lambda = 6143 \text{ \AA}$  du néon par exemple), soit par une transition  $J = 2 \leftrightarrow J = 3$  (la raie  $\lambda = 6402 \text{ \AA}$  par exemple). On voit clairement sur les figures 11-a et 11-b que, dans le premier cas, l'absorption du faisceau sonde polarisé en  $\sigma^+$  s'annule lorsque le pompage est complet; par contre, dans le second cas, l'inverse se produit : les atomes sont accumulés dans le sous-niveau dont l'absorption est maximale, et le pompage optique augmente donc le taux d'absorption.

La figure 12 donne un exemple d'une telle inversion de signe, entre des expériences effectuées à  $\lambda = 6143 \text{ \AA}$  et  $6402 \text{ \AA}$  (\*).

---

(\*) Ces courbes sont obtenues à assez basse pression pour que les effets des collisions dans le niveau supérieur, discutés dans la suite, soient négligeables. L'orientation des atomes avait donc le même signe pour les deux expériences.

$$|\langle 21m_1 m_2 | 2m \rangle|^2$$

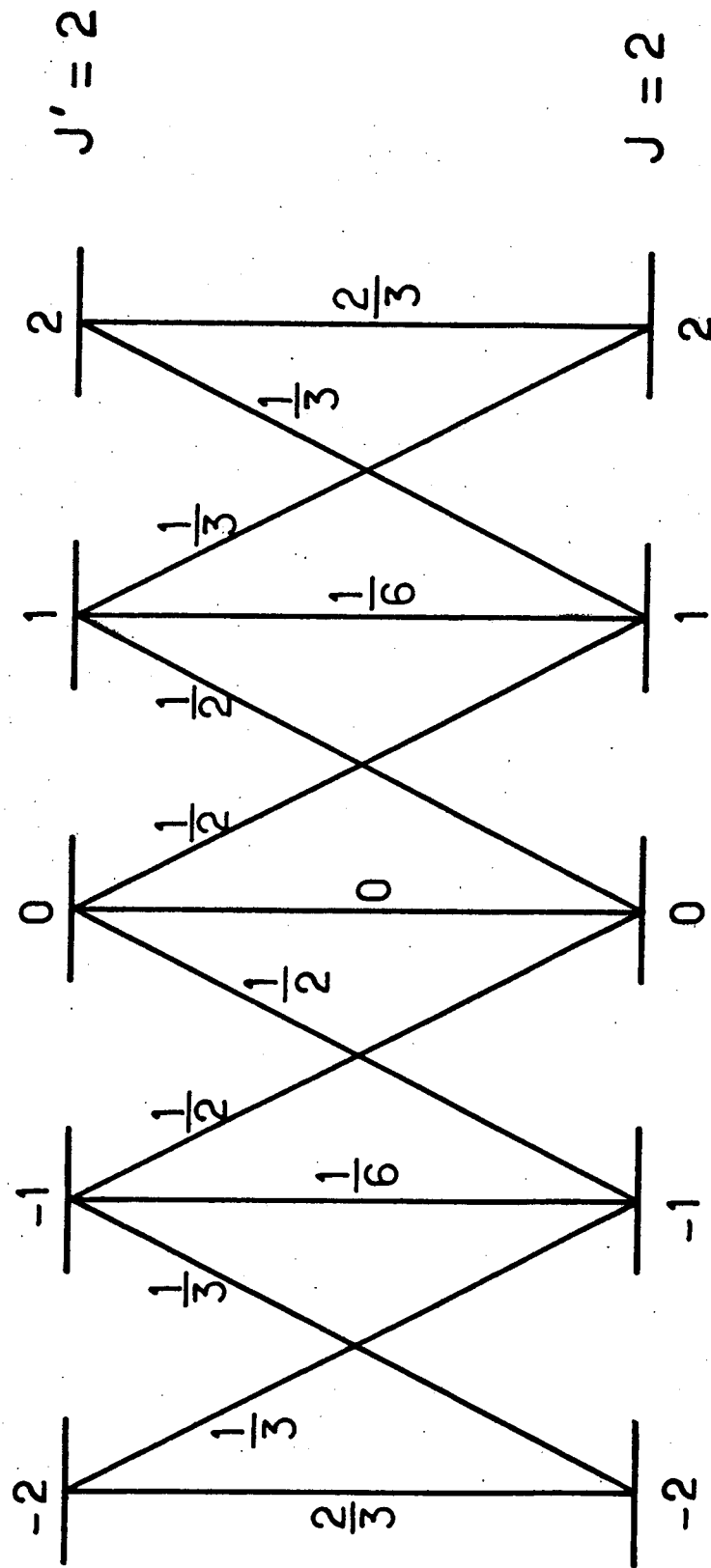


Fig - 11 a

$$|\langle 21 m_1 m_2 | 3m \rangle|^2$$

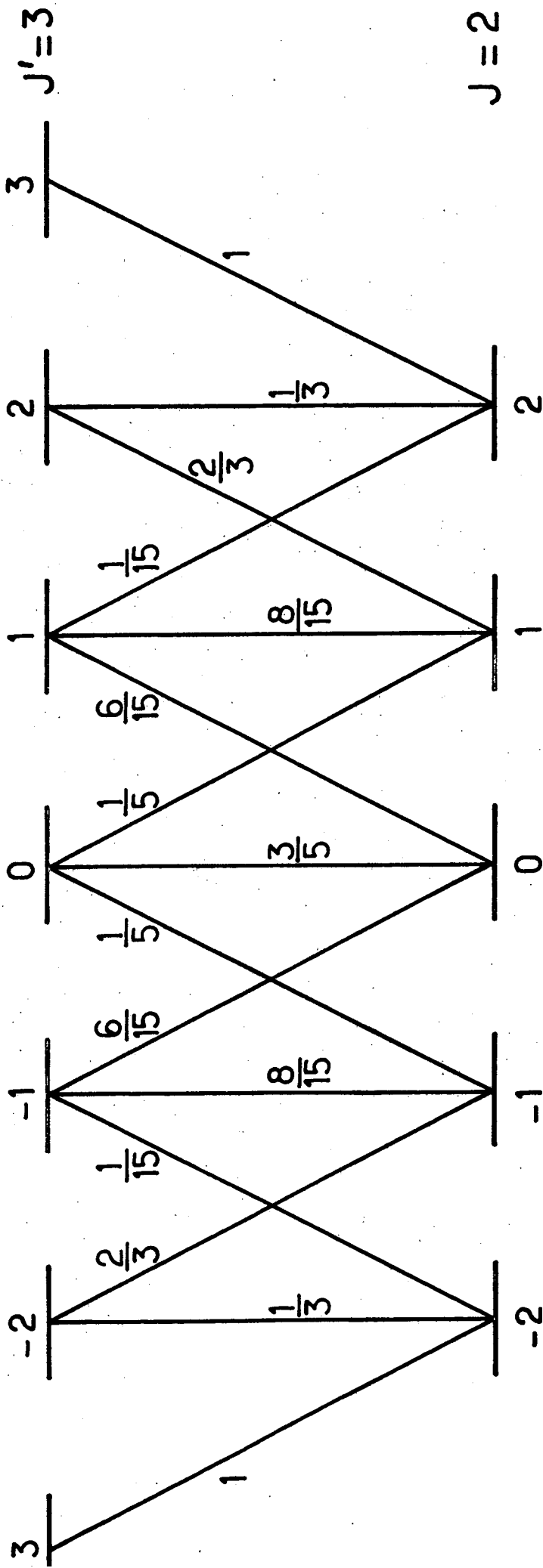


Fig - 11 b

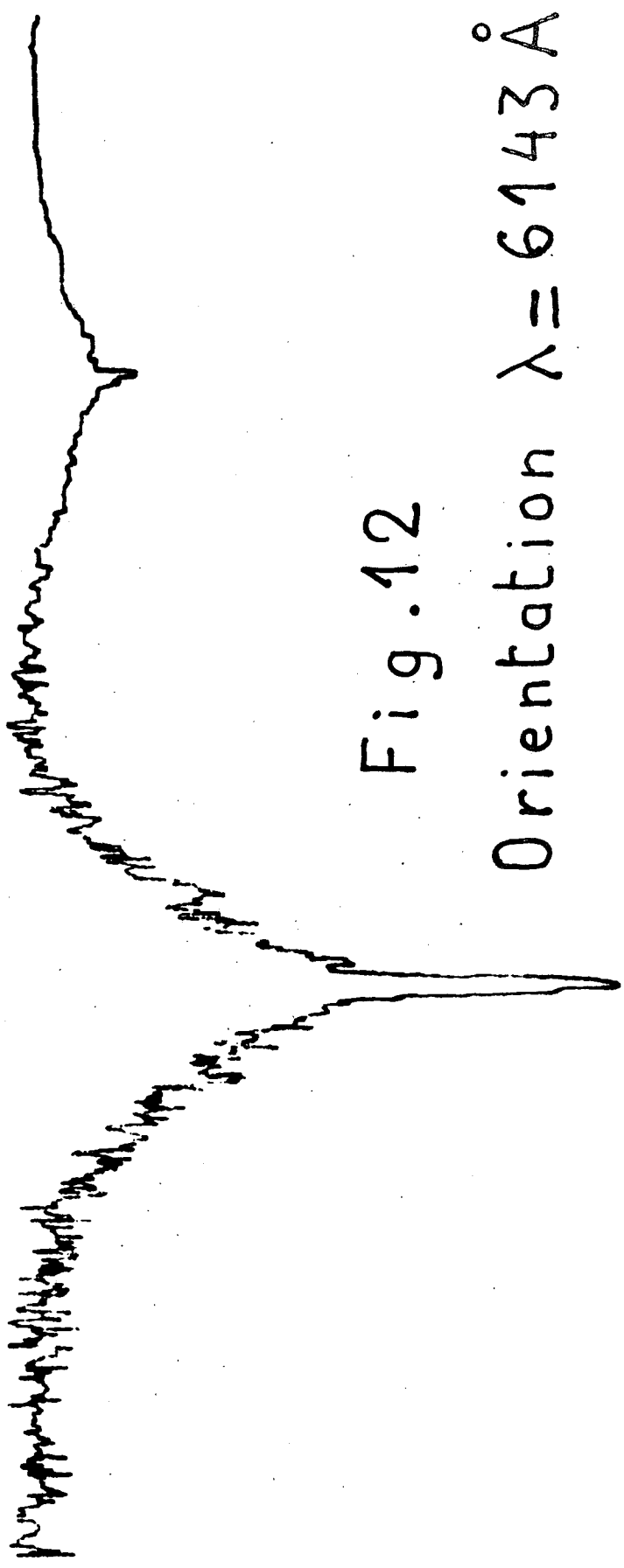


Fig. 12

Orientation  $\lambda = 6143 \text{ \AA}$

Un effet de cette nature est caractéristique du pompage optique entre sous-niveaux Zeeman; en absorption saturée, la diminution de la population du niveau inférieur de la transition optique et l'augmentation de celle du niveau supérieur se traduisent par une diminution de l'indice du gaz.

De tels effets, qui proviennent seulement d'un changement de signe dans les signaux de détection, ne sont pas cependant les seuls à se produire : suivant le type de pompage optique imposé par l'effet des collisions dépolarisantes, on sait qu'on peut obtenir des orientations de signes différents.

A faible pression, où les collisions dépolarisantes dans le niveau excité ne jouent qu'un rôle négligeable, le pompage optique comprend le cycle complet "dépopulation-repopulation", incluant l'effet de l'absorption des photons du faisceau de pompe et celui de la retombée par émission spontanée. On désigne souvent ce cycle par "pompage optique Kastler". L'orientation acquise par les atomes ne dépend en signe que de la polarisation,  $\sigma^+$  ou  $\sigma^-$ , du faisceau de pompage : on peut s'en convaincre par un simple argument de conservation du moment cinétique lors des interactions atome-photon.

Lorsque les collisions dépolarisantes interviennent, la situation peut changer. En particulier, lorsqu'elles introduisent dans le niveau supérieur de la transition une dépolarisation presque complète, le pompage passe en régime de "dépopulation" (la retombée par émission spontanée est isotrope). Dans une situation de ce type, les sous-niveaux Zeeman qui sont le plus efficacement dépeuplés par le pompage sont ceux dont l'absorption est la plus grande; si les polarisations et les longueurs d'onde des faisceaux pompe et sonde sont les mêmes, le pompage tend alors toujours à diminuer l'indice de la vapeur <sup>(\*)</sup>.

Dans le cas du pompage optique sélectif en vitesses, la situation est plus complexe, car le signe de l'orientation obtenue

-----  
(\*)

*En d'autres termes, si l'on change la transition optique utilisée, le signal garde le même signe mais, éventuellement, on change simultanément le signe de la détection et celui de l'orientation créée.*

peut dépendre de la classe de vitesse considérée. Pour la classe de vitesse correspondant aux atomes en résonance avec le faisceau de pompe, on peut passer du cycle complet du type Kastler au cycle "pompage par dépopulation", sans faire intervenir de collisions dépolarisantes : il suffit que les collisions de changement de vitesse dans l'état excité interviennent avant que l'atome ait le temps de retomber dans le niveau inférieur par émission spontanée. Dans une telle situation, le pic peut donc changer de signe. Cependant, les classes de vitesse, qui ne sont pas en interaction directe avec le laser, sont orientées par un processus de retombée par émission spontanée et reçoivent toujours ainsi une orientation positive (si le pompage est du type  $\sigma^+$ ). Dans ces conditions, le signe du fond est le même qu'à basse pression (cycle Kastler), mais celui du pic change.

Le raisonnement qui vient d'être fait est insuffisant car nous avons momentanément ignoré l'effet des collisions dans le niveau inférieur, dont l'effet est de coupler entre elles les orientations des diverses classes de vitesses. Le pic central, toujours dirigé vers le bas, peut en conséquence apparaître sur un fond positif, et ne plus nécessairement traverser l'axe horizontal; une telle situation est représentée sur la figure 13 (pression de néon : 32 mtorr; pression d'hélium : 320 mtorr). De plus, le fond lui-même peut éventuellement changer de signe par couplage avec le pic.

On a vu, au paragraphe c, qu'il est aisé de faire disparaître le fond en affectant très peu le pic. Il suffit d'appliquer sur la cellule un champ de radiofréquence d'intensité convenable. Dans ces conditions, le spectre en orientation de la figure précédente devient celui de la figure 14. On constate une disparition quasi totale du fond et un pic négatif qui traverse maintenant l'axe horizontal. On vérifie ainsi qu'à haute pression, la classe de vitesse directement en interaction avec le faisceau pompe n'est orientée que par le processus de dépopulation (ce qui, pour une transition  $J = 2 \rightarrow J = 3$ , crée une orientation négative lorsque la polarisation du faisceau pompe est  $\sigma^+$ ).

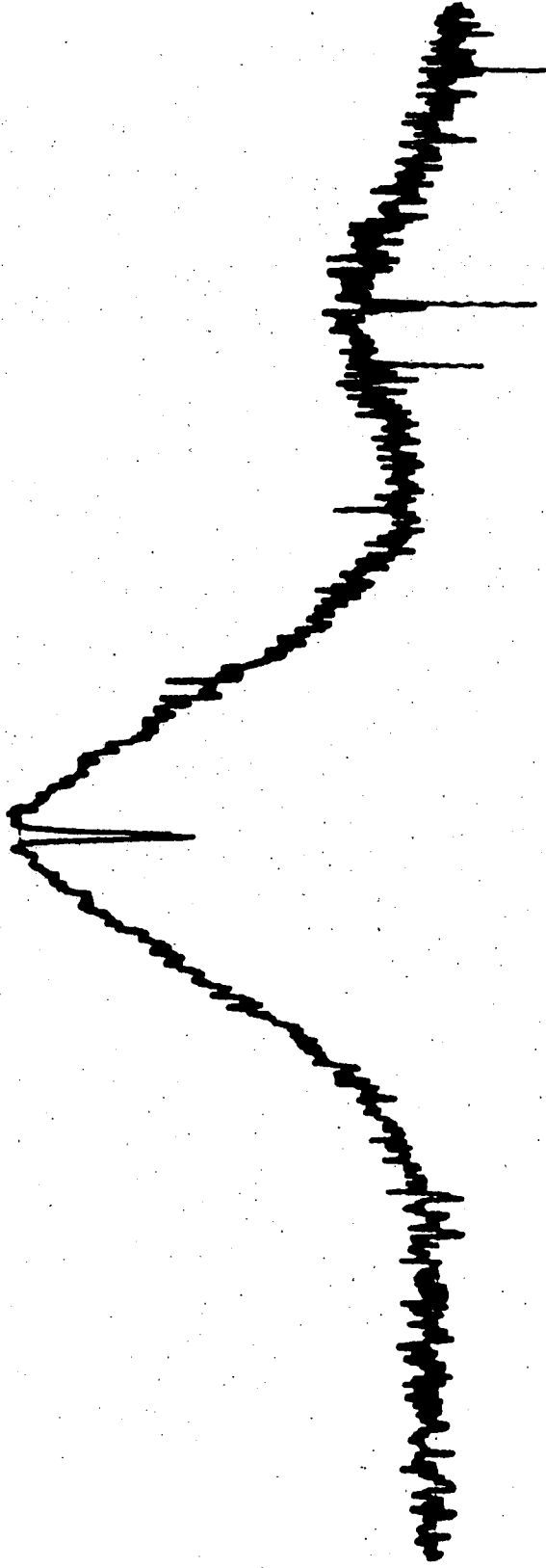


Fig - 13

1G + R.F.



Fig - 14



e) Cas d'une orientation nucléaire

Le cas où l'orientation créée par pompage optique est purement nucléaire est particulièrement intéressant, car on est certain que la section efficace de dépolarisation du niveau est beaucoup plus faible que celle de changement de vitesse. Comme nous l'avons vu dans le § II.1, les collisions directes (par opposition à celles d'échange de métastabilité) tendent constamment à détruire la corrélation entre la vitesse des atomes et leur orientation nucléaire. On pourrait donc s'attendre à des courbes expérimentales comprenant un fond gaussien (de largeur égale à la largeur Doppler divisée par  $\sqrt{2}$ ) et un pic de hauteur négligeable. Ce sont les collisions d'échange de métastabilité qui remplacent ici les collisions dépolarisantes et assurent le maintien d'un pic (rappelons que l'orientation nucléaire du fondamental est complètement négligeable dans ces expériences).

Un pompage optique nucléaire sélectif en vitesse peut être réalisé sur le  $^{21}\text{Ne}$ , par excitation optique du niveau métastable  $^3\text{P}_0$  au moyen de la transition de longueur d'onde  $\lambda = 6266 \text{ \AA}$  ( $1s^3 - 2p^5$  en notation de Paschen). Le niveau supérieur a alors un moment cinétique  $J = 1$  et comprend 3 sous-niveaux hyperfins; ceci explique la présence, sur la courbe expérimentale de la figure 15, des 3 pics a, b et c (pression de  $^{21}\text{Ne}$  : 13 mtorr; pression de He : 56 mtorr). A ces 3 pics sont juxtaposés 3 autres, correspondant aux résonances de croisement ("cross-over resonances"). Les signes des résonances s'expliquent en tenant compte des considérations du § d précédent; pour une discussion plus détaillée, on se reportera à l'article G.

On remarque sur la figure 15 que le fond garde le signe du pic le plus proche, ce qui tend à indiquer une mémoire importante de la vitesse lors des collisions (c'est évidemment le cas lors des collisions entre atomes de néon et d'hélium, plus légers). Une courbe expérimentale de ce type montre directement quelle "distance" dans le profil Doppler peut être effectuée par la vitesse d'un atome avant qu'intervienne une collision d'échange de métastabilité. On sait que la section efficace d'échange est souvent fonction rapidement croissante de l'énergie de la collision; pour des grands changements de vitesse, on peut supposer que le rôle des collisions d'échange est

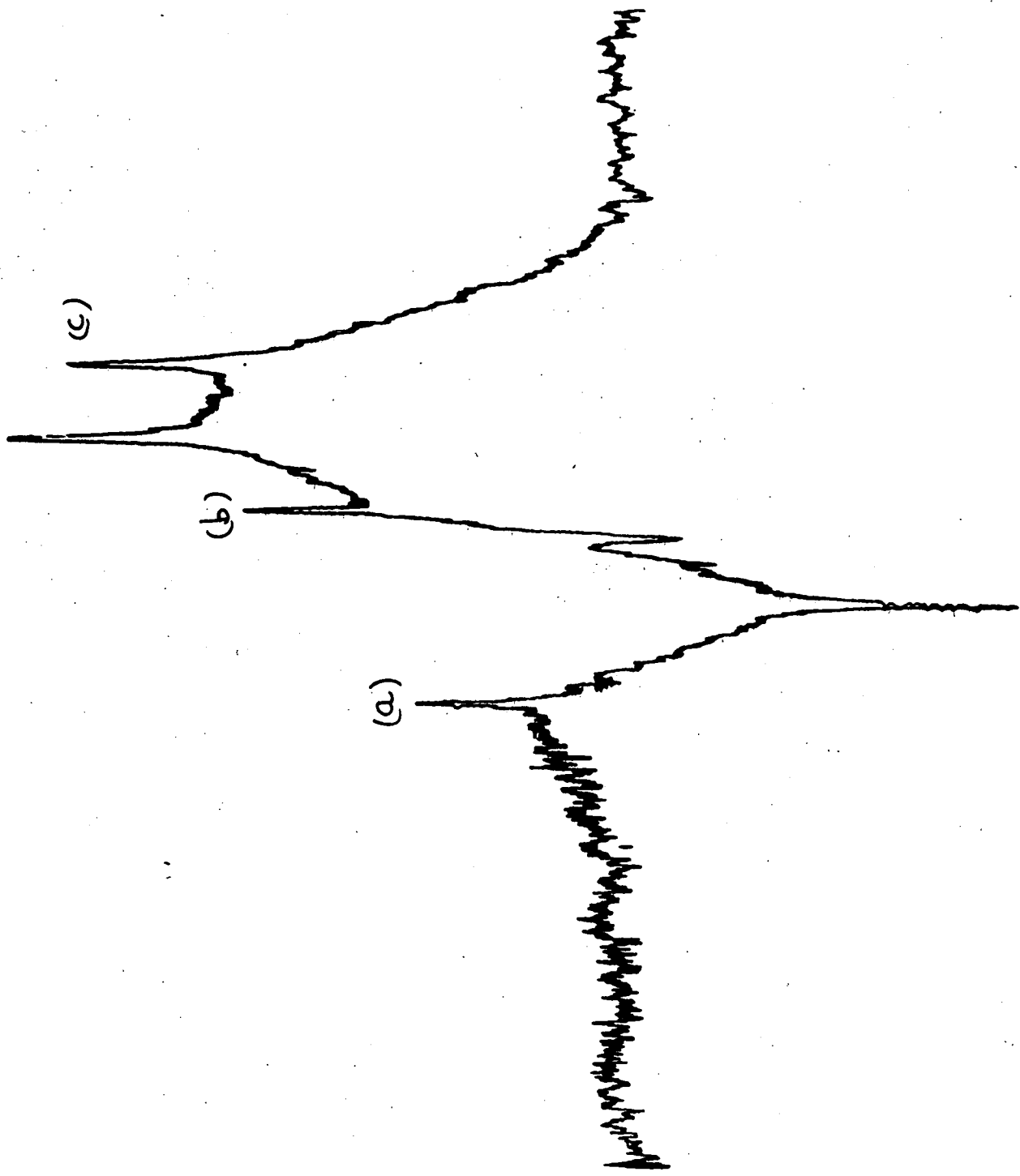
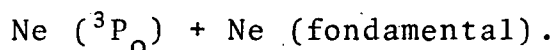


Fig - 15

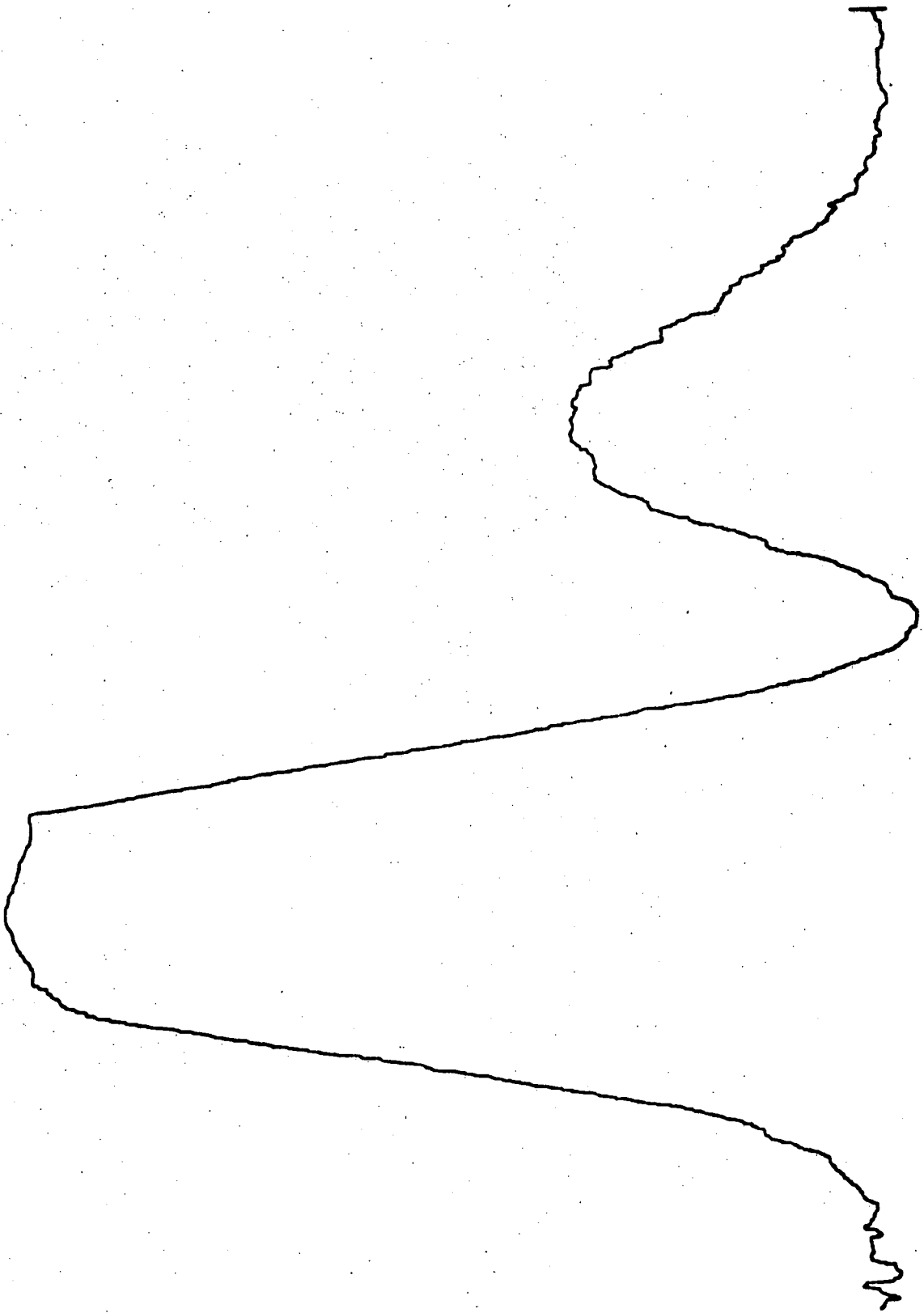
relativement important, comparé aux processus directs qui conservent l'orientation nucléaire.

Dans le cas d'une orientation nucléaire, il est aisé de réaliser une situation expérimentale où les collisions de changement de vitesse réduisent fortement la corrélation entre vitesse et orientation des atomes : dans une cellule contenant une forte pression d'hélium et peu de néon, la plupart des collisions subies par les métastables sont des collisions de changement de vitesses pures. On doit alors observer la disparition des pics fins et la présence d'un fond important. La figure 16 montre une courbe expérimentale obtenue avec la raie  $\lambda = 6266 \text{ \AA}$ , une pression de néon de 2,3 millitorr et 1 torr d'hélium; on constate effectivement la disparition quasi totale des pics fins. On obtient ainsi une situation où, bien que le pompage soit assuré par un laser monomode, l'orientation des atomes est répartie sur le profil Doppler. Ceci permet d'effectuer avec un laser monomode des mesures de sections efficaces qui, comme en pompage optique "classique", sont moyennées sur toutes les vitesses thermiques et sont indépendantes des collisions de changement de vitesse. L'intérêt d'utiliser un laser est alors uniquement son intensité et sa directivité.

Nous avons effectué une expérience de ce type, de façon à mesurer la section efficace d'échange de métastabilité dans les collisions



Nous avons pour cela effectué des expériences de croisement de niveaux en champ nul en utilisant l'alignement nucléaire créé par le faisceau laser ( $\lambda = 6266 \text{ \AA}$ ) en polarisation linéaire. Dans cette expérience, la polarisation linéaire de détection était fixe, celle de la pompe alternativement parallèle et perpendiculaire à la détection, grâce à une lame demi-onde tournante. Les polarisations dues aux faisceaux étant perpendiculaires au champ  $\vec{B}_0$ , l'expérience porte sur l'alignement nucléaire transversal des métastables. Lorsqu'on balaye la fréquence du laser, on obtient des courbes comme celles de la figure 17 (l'une des composantes hyperfines est à peine



*Fig - 16*

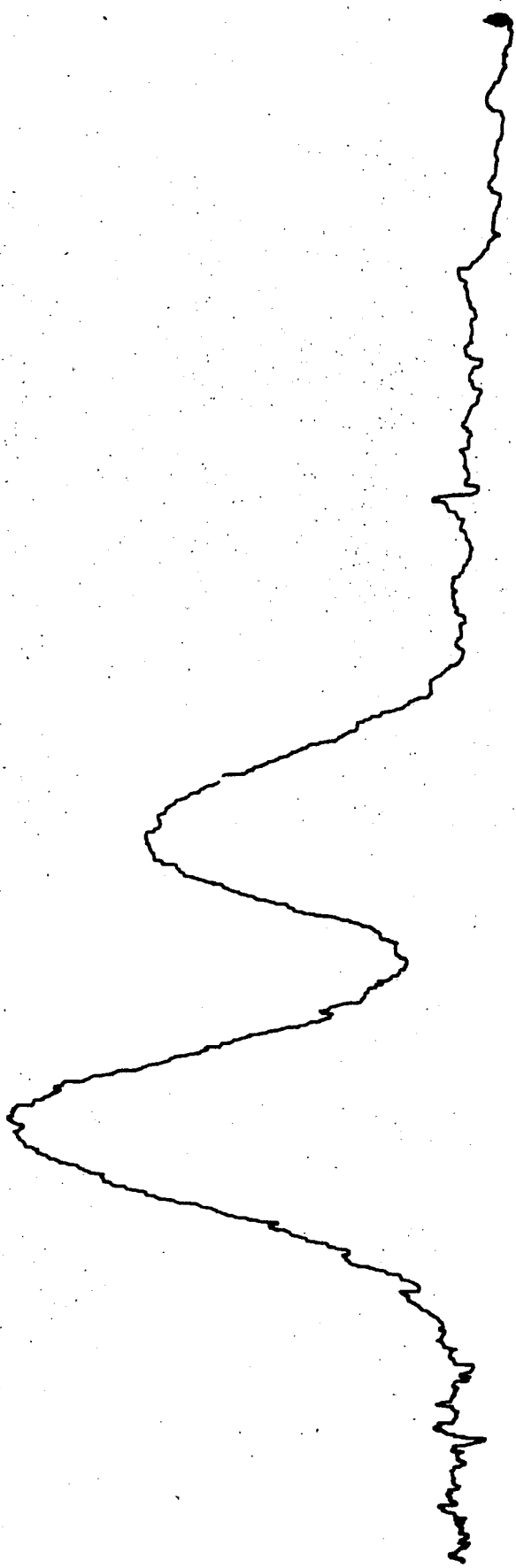


Fig - 17

délectable en alignement). Pour effectuer la mesure elle-même, le laser était maintenu à fréquence fixe sur l'un des pics, et le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  était varié autour de zéro; la largeur des courbes de croisement obtenues était alors portée en fonction de la pression de néon, à pression d'hélium fixe ( $p = 1$  torr). La figure 18 montre la variation linéaire ainsi obtenue, d'où l'on tire la valeur de la section efficace d'échange de métastabilité :

$$\sigma = 14 \pm 3 \text{ \AA}^2$$

Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue presque à la même époque, grâce à une méthode différente, par d'autres auteurs (<sup>30</sup>).

f) Expériences préliminaires de modulation de la polarisation de pompe

Sur la suggestion de C. COHEN-TANNOUDJI, nous avons utilisé une variante des expériences précédentes, qui donne un accès très direct à la cinétique des changements de vitesse des atomes à l'intérieur du profil Doppler. Le principe consiste à moduler la polarisation de pompage, alternativement en  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  par exemple si l'on s'intéresse à l'orientation (des polarisations linéaires sont utilisées pour l'alignement, une modulation d'intensité pour la population). Il est clair que la réponse modulée du profil d'orientation dépend de la fréquence de modulation comparée à l'inverse des temps caractéristiques du changement de vitesse des atomes. Pour le pic (atomes détectés qui sont directement en interaction avec le faisceau pompe), ce temps est relativement court, de l'ordre du temps  $\tau_{ic}$  entre deux collisions. Mais pour le fond, le temps caractéristique peut être nettement plus long; ce fond correspond en effet aux atomes orientés par le laser lorsque leur vitesse était opposée, et le temps qu'il a fallu en moyenne pour effectuer ce changement de vitesse peut être nettement supérieur à  $\tau_{ic}$ . Par suite, des fréquences de modulation relativement basses donneront des effets importants sur le fonds.

Une théorie détaillée permettant le calcul précis des profils de courbes dans ces conditions, fondée sur une généralisation

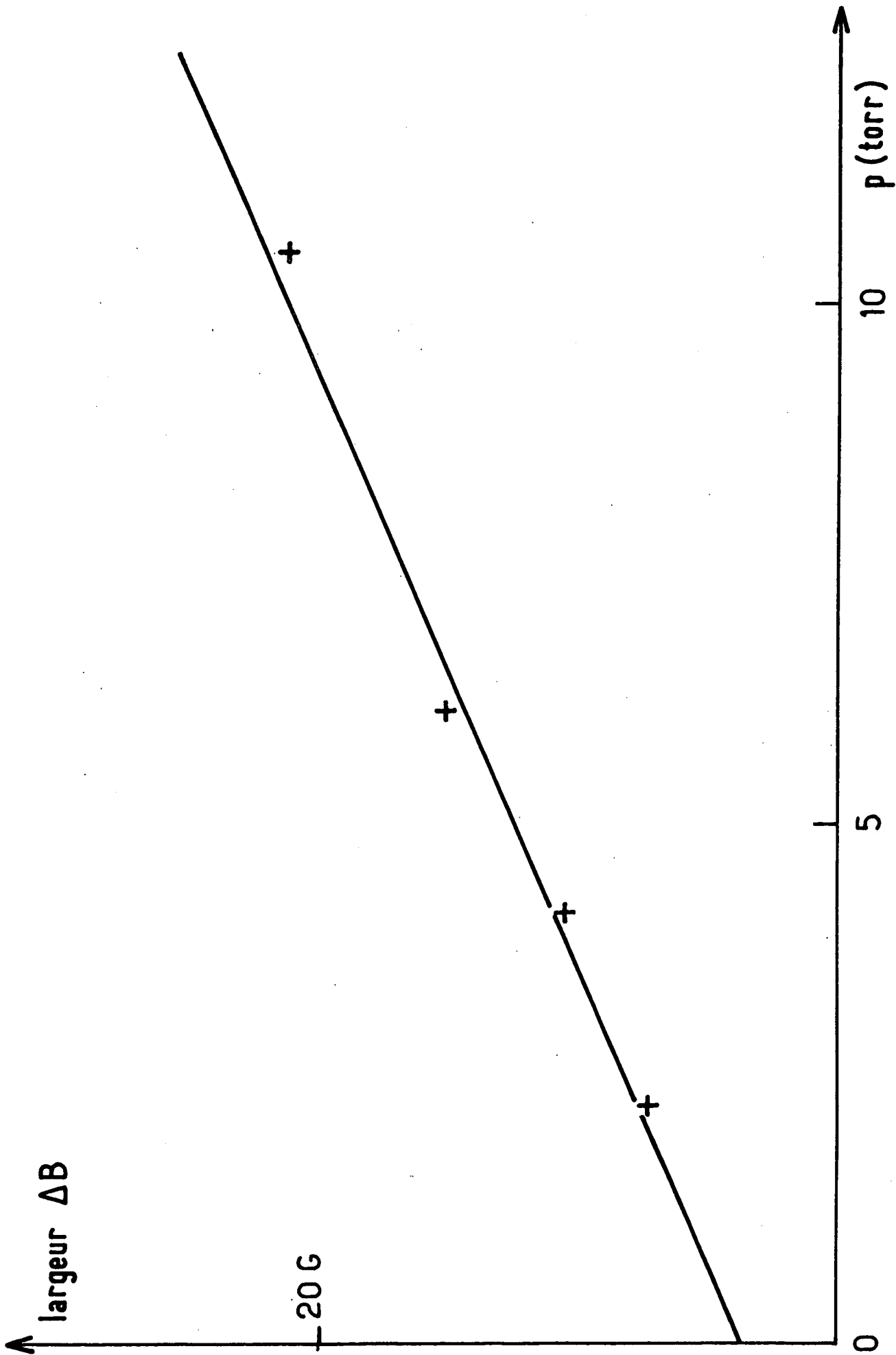


Fig. 18

immédiate de l'équation (23) , a été mise au point en collaboration avec C.G. AMINOFF. Plutôt que de donner le détail des calculs algébriques de cette théorie, insistons ici sur quelques idées physiques qui en découlent. Le signal apparaît comme la somme infinie de termes dont chacun donne la contribution des atomes ayant subi  $n$  collisions depuis leur interaction avec le faisceau de pompe ( $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ). Chacun de ces termes est affecté différemment par la fréquence  $\nu$  de modulation : plus  $n$  est élevé, plus il y est sensible. De plus, chacun d'entre eux comprend un terme en phase et un autre en quadrature <sup>(\*)</sup>. A la limite où  $\nu \rightarrow \infty$  (en fait  $\nu \tau_{ic} \gg 1$ , où  $\tau_{ic}$  est de l'ordre du temps entre collisions), seule la contribution du terme  $n = 1$  donne lieu à un fond en  $1/\nu^2$ , en opposition de phase avec l'excitation; on peut ainsi accéder au noyau de collision. Quant au terme  $n = 0$ , il donne un pic en quadrature avec l'excitation, proportionnel à  $1/\nu$ .

Les figures 19 à 21 donnent un exemple de réseau de courbes obtenues en fonction de la fréquence, l'observable détectée étant l'orientation. Le laser avait pour longueur d'onde  $\lambda = 6402 \text{ \AA}$ , les pressions dans la cellule étant 5 mtorr de néon, 50 mtorr d'hélium. On y voit nettement la diminution et l'affinement du fond , ainsi que l'apparition d'un signal en quadrature. Il existe une analogie assez profonde entre un tel réseau et celui que l'on obtient par résonance magnétique (cf § c précédent), lorsque l'on fait varier l'intensité du champ de radiofréquence. La méthode de modulation de la polarisation de pompe donne cependant des signaux en quadrature, ce qui augmente l'information disponible; en outre, il est plus aisé de contrôler ou mesurer avec précision une fréquence de modulation lumineuse qu'une intensité de champ magnétique oscillant.

Les mêmes expériences avec la population et l'alignement sont possibles et ont d'ailleurs été réalisées. Par comparaison numérique avec une théorie utilisant un noyau intégral de collision phénoménologique, nous espérons pouvoir choisir parmi plusieurs types de noyaux envisageables (noyau gaussien, de Keilson-Storer, collisions fortes, etc...).

---

(\*) Le premier varie en fonction de  $\nu$  comme une courbe d'absorption; le second comme une courbe de dispersion.



Quadrature

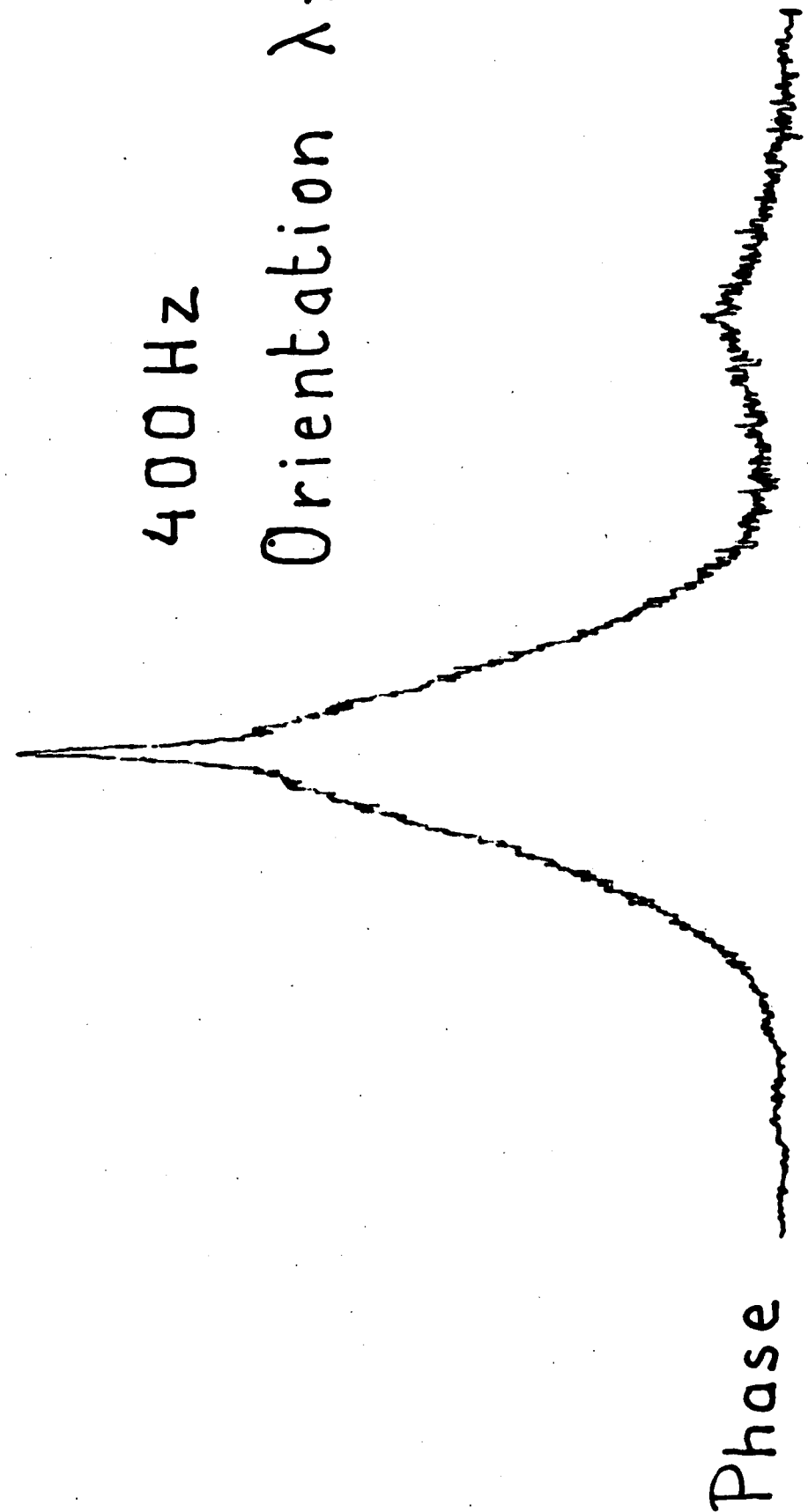
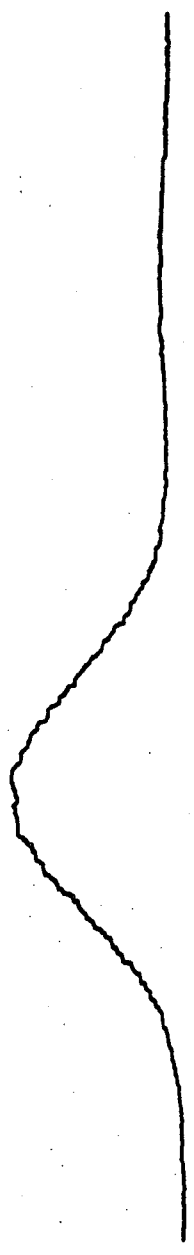


Fig. 19

Quadrature



4 KHZ

Phase

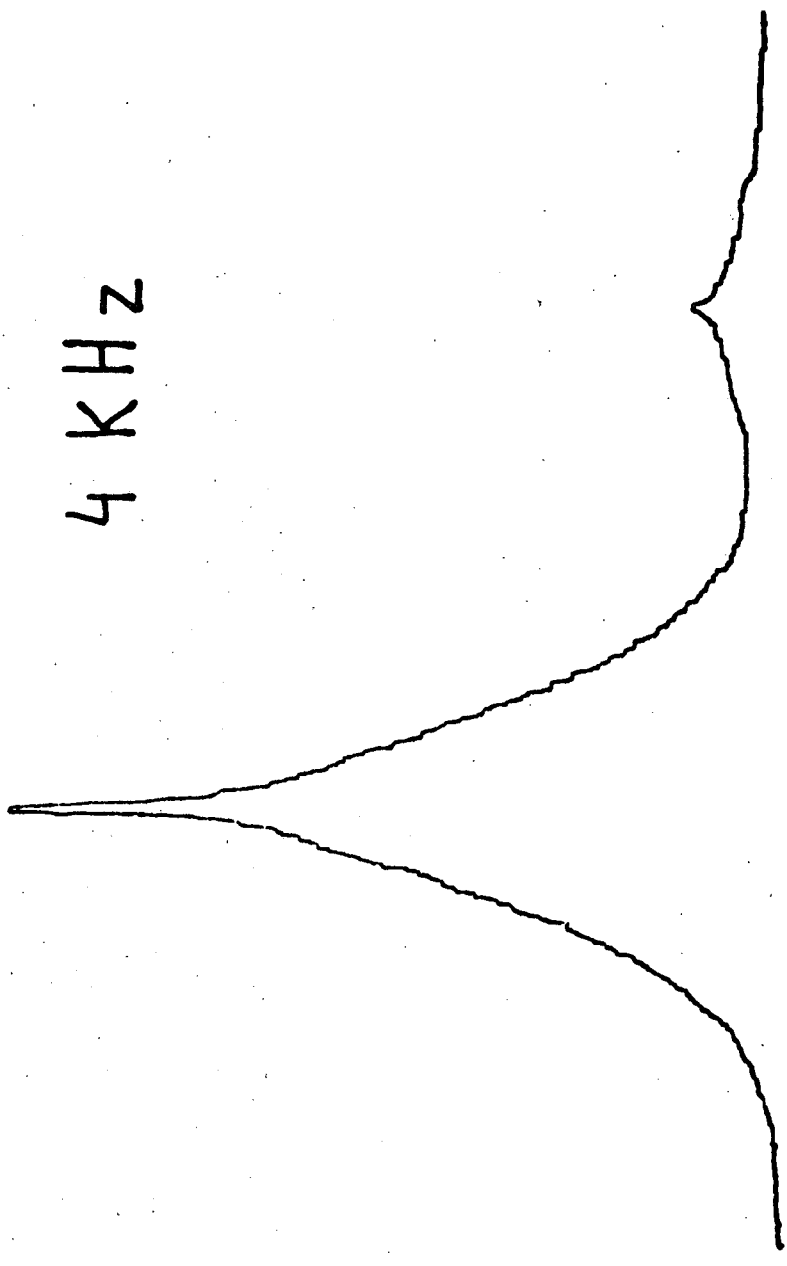
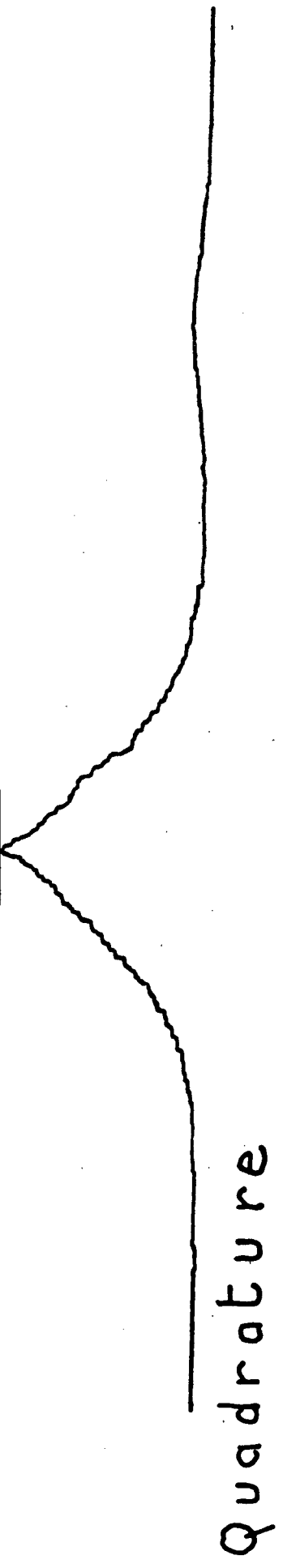


Fig. 20



40 KHZ

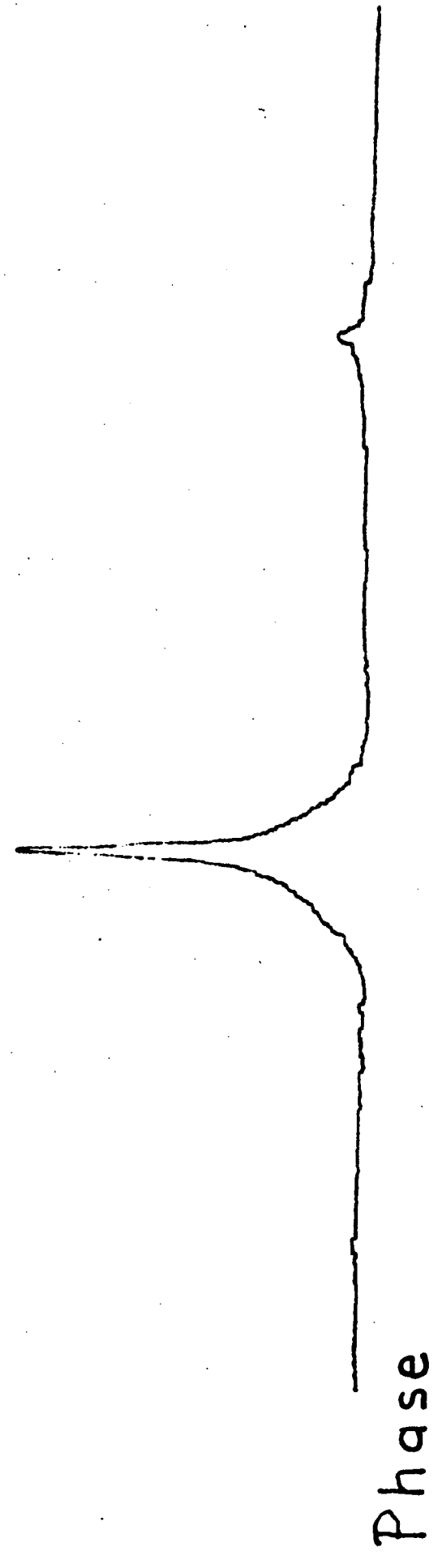


Fig. 21

## CONCLUSION

Ce travail nous a donné l'occasion de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes qui se produisent en pompage optique monomode. La sélectivité en vitesses obtenue augmente notablement le nombre des informations que l'on peut obtenir, en particulier en ce qui concerne les collisions. Des expériences destinées à donner des résultats quantitatifs sur le noyau intégral de collision de plusieurs observables différentes sont en cours. Il est clair que l'utilisation de deux lasers différents de pompe et de détection, permettant de faire varier séparément la vitesse des atomes pompés et celle des atomes détectés, ajouterait encore une information supplémentaire très intéressante. Des expériences de ce type sont en train d'être réalisées par M. DUMONT et M. GORLICKI, au Laboratoire de Physique des Lasers (Paris-Nord); grâce à des interrupteurs rapides sur les faisceaux laser, ils peuvent très directement mesurer les constantes de temps de collision (une telle technique est en quelque sorte la transformée de Fourier de la nôtre où la polarisation est modulée).

Nous avons déjà souligné plus haut la similitude entre nos expériences et celle d'absorption saturée. Cette remarque est également valable pour la "spectroscopie de polarisation" introduite par C. WIEMAN et T.W. HÄNSCH (<sup>31</sup>). Dans toutes ces expériences, la saturation optique joue un rôle important, ce qui entraîne diverses conséquences : le pompage rend toujours le gaz plus transparent (contrairement au pompage optique sélectif en vitesses), le fond de collision est beaucoup moins visible (à faible pression, le taux de collision est bien inférieur à la probabilité de retombée par émission spontanée), etc... Ceci n'exclut pas que les effets de pompage optique sélectif en vitesses interviennent et produisent une partie des signaux dans de telles expériences. C'était probablement le cas

dans la référence (32) où les auteurs décrivent une expérience de "spectroscopie de polarisation" sur un niveau métastable de l'hydrogène et disent avoir utilisé un faisceau de pompage assez étendu (3,5 mm de rayon) pour éviter les déplacements lumineux. Cela peut aussi être le cas dans des expériences d'absorption saturée sur des molécules où les forces d'oscillateur de chaque raie sont faibles, mais où le niveau excité est connecté à de nombreux niveaux inférieurs et garde donc une durée de vie pas trop longue; ces conditions favorisent un régime de pompage dont la saturation optique est absente.

En ce qui concerne les considérations théoriques de la première partie de ce mémoire, elles poussent clairement à effectuer des expériences de pompage optique à basse température, dans des conditions où les effets quantiques d'indiscernabilité des particules sont importants (effets d'échange). L'hélium, gaz particulièrement léger et donc quantique, est bien sûr le meilleur candidat, et il serait intéressant d'observer les déplacements et distorsions de courbes que nous avons prévus. Les informations ainsi obtenues, par exemple en ce qui concerne le potentiel d'interaction métastable-fondamental, sont différentes de celles que donnent les mesures de la section efficace d'échange de métastabilité, abondamment discutée dans la littérature. De plus, les effets quantiques d'indiscernabilité prévus restent finis à basse température, tandis que ceux de transfert tendent vers zéro. Leur observation devrait donc en être facilitée.

REFERENCES

- (1) N. ROLLET, J. BROSSEL et A. KASTLER, Comptes Rendus Acad. Sci., 242, 240 (1956)
- (2) C. COHEN-TANNOUDJI et A. KASTLER, Progress in Optics, Vol. 5 (1966)
- (3) W. HAPPER, Review of Modern Physics, 44, 169 (1972)
- (4) L.C. BALLING, R.J. HANSON and F.M. PIPKIN, Phys. Rev., 133A, 607 (1964)
- (5) F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER and G.K. WALTERS, Phys. Rev., 135A, 353 (1964)
- (6) M. LEDUC et F. LALOË, Optics Comm., 3, 56 (1971)
- (7) L.D. SCHEARER, Physics Letters, 27A, 544 (1968)
- (8) L.D. SCHEARER and L.A. RISEBERG, Physics Letters, 33A, 325 (1970)
- (9) L.A. RISEBERG and L.D. SCHEARER, Physics Letters, 35A, 269 (1971)
- (10) A. OMONT, Thèse, Paris (1967)
- (11) J.P. FAROUX, Thèse, Paris (1969)
- (12) A. OMONT, Progress in Quantum Electronics, 5, 69 (1977)
- (13) J. DUPONT-ROC, M. LEDUC and F. LALOË, Phys. Rev. Letters, 27, 467 (1971)
- (14) J.P. BARRAT et C. COHEN-TANNOUDJI, Journal Phys. Rad. 22, 329 et 433 (1962)  
C. COHEN-TANNOUDJI, Thèse, Paris (1962)
- (15) M. PAVLOVIĆ et F. LALOË, J. Physique, 31, 173 (1970)
- (16) C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË, Mécanique Quantique (Hermann, Paris), tome II, chap. XIV, § D-2-b
- (17) J. DUPONT-ROC, M. LEDUC et F. LALOË, J. de Phys., 34, 961 et 977 (1973); voir également réf. (13)
- (18) C. COHEN-TANNOUDJI, Atomic Physics 4, edited by G. zu PUTLITZ, E.W. WEBER and A. WINNACKER
- (19) C. COHEN-TANNOUDJI, Les Houches 1975, Frontiers in Laser Spectroscopy, vol. 1
- (20) A. ABRAGAM, Les Principes du Magnétisme Nucléaire, P.U.F. (Paris), 1961
- (21) C.P. SLICHTER, Principle of Magnetic Resonance, Springer Verlag, 1978
- (22) F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER, G.K. WALTERS, Phys. Rev. 132, 2561 (1963)
- (23) U. CAPPELLER, L. DELLITT, Phys. Lett. 26A, 535 (1968)

- (<sup>24</sup>) M. GORLICKI, Thèse 3ème cycle, Paris (1975)
- (<sup>25</sup>) T. MANABE, T. YABUZAKI and T. OGAWA, Phys. Rev. A, 20, 1946 (1979)
- (<sup>26</sup>) C. COHEN-TANNOUDJI et S. REYNAUD, J. Phys. B, 10, 345 (1977); S. REYNAUD, Thèse 3ème cycle, Paris (1977)
- (<sup>27</sup>) S. LIBERMAN, J. PINARD, Appl. Phys. Lett. 24, 142 (1974)
- (<sup>28</sup>) G. MAROWSKY, K. KAUFMAN, IEEE J. Quant. El. 12, 207 (1976)
- (<sup>29</sup>) C. COHEN-TANNOUDJI et F. LALOË, J. de Phys., 28, 505 et 722 (1967)
- (<sup>30</sup>) F. SAGE, J.P. LEMOIGNE and D. LECLER, Optics Commun., 30, 332 (1979)
- (<sup>31</sup>) C. WIEMAN and T.W. HÄNSCH, Phys. Rev. Lett. 36, 1170 (1976)
- (<sup>32</sup>) J.E.M. GOLDSMITH, E.W. WEBER and T.W. HÄNSCH, Phys. Rev. Lett. 41, 1525 (1978)

## PUBLICATIONS EN ANNEXE

-----

- A. Etude par pompage optique de la résonance magnétique de l'ion  $^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental.
- B. Etude par pompage optique de l'échange de métastabilité dans le Néon.
- C. Le rôle du principe de Pauli dans les collisions d'échange de spin.
- D. Le rôle du principe de Pauli dans les collisions d'échange de métastabilité.
- E. Sélecteur de mode "Double Michelson" et balayage par pression d'un laser à colorant continu.
- F. Fonctionnement monomode à fort rendement d'un laser à colorant à ondes stationnaires.
- G. Pompage optique sélectif en vitesses et spectroscopie sans effet Doppler.



Classification  
*Physics Abstracts*  
 5.250 — 5.284 — 6.515 — 6.700

## ÉTUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DE L'ION ${}^3\text{He}^+$ DANS L'ÉTAT FONDAMENTAL

M. PINARD et M. LEDUC

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E. N. S.,  
 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 24 avril 1974)

**Résumé.** — On étudie la résonance magnétique de l'ion  ${}^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental  $1\ 2S_{1/2}$  dans une expérience de pompage optique de  ${}^3\text{He}$  dans une décharge.

On calcule théoriquement l'effet des collisions d'échange de charge sur les variables angulaires associées aux ions  ${}^3\text{He}^+$  et aux atomes neutres  ${}^3\text{He}$ . On prévoit ainsi le comportement de saturation de la résonance de l'ion. Des vérifications expérimentales sont ensuite présentées, d'où l'on déduit une évaluation de la densité moyenne des ions  ${}^3\text{He}^+$  dans la décharge. De plus on discute l'origine physique de la largeur observée pour la courbe de résonance ionique. Pour cela on s'intéresse au mouvement des ions dans la cellule, qui est régi par la diffusion ambipolaire. On évalue un bon ordre de grandeur pour leur vitesse moyenne aux basses pressions, où elle diffère de la vitesse thermique. Enfin on donne une valeur pour la section efficace des collisions d'échange de charge dans  ${}^3\text{He}$  lorsque les ions  ${}^3\text{He}^+$  sont thermalisés.

**Abstract.** — We study the magnetic resonance of the  $1\ 2S_{1/2}$  ground state for  ${}^3\text{He}^+$  ions in an optical pumping experiment performed on a  ${}^3\text{He}$  discharge.

We theoretically investigate the effect of charge exchange collisions on the internal variables of  ${}^3\text{He}^+$  ions and neutral  ${}^3\text{He}$  atoms, and thus derive the saturation behaviour of the ion resonance. Experimental verifications are then presented, from which we evaluate the mean density of the  ${}^3\text{He}^+$  ions in the discharge. Furthermore we discuss the origin of the observed linewidth for the ion resonance curve by considering the movement of ions through the cell, which obeys an ambipolar diffusion law. We evaluate the order of magnitude of the mean ion velocity at low pressure, where it differs substantially from the thermal velocity. Finally we propose a value for the cross-section of charge-exchange collisions in  ${}^3\text{He}$  when the  ${}^3\text{He}^+$  ions thermalize.

Un certain nombre d'expériences antérieures rapportent l'extension des techniques de la spectroscopie des radiofréquences à l'étude des ions dans l'état fondamental. Les méthodes employées pour créer et détecter l'orientation de ces ions sont diverses. Certaines font intervenir les collisions d'échange de spin avec des atomes orientés optiquement [1, 2, 3, 4] ; pour d'autres, ce sont les collisions d'échange de charge qui jouent ce rôle [5, 6, 7] ; la méthode du bombardement par des électrons peut également être utilisée [8, 9], de même que le pompage optique direct des ions par leur raie de résonance [10, 11] ; signalons enfin qu'on a pu détecter l'orientation d'ions créés par collisions Penning avec des atomes d'hélium métastables orientés optiquement [12].

Beaucoup de ces expériences concernent des ions accélérés hors des décharges et confinés dans des pièges à quadrupôle électrique, ou bien des ions entraînés hors de la zone de décharge par un rapide

courant gazeux (technique dite de « flowing after-glow »). Dans d'autres cas, les ions sont plus simplement étudiés dans des cellules scellées dites à « side-arm », la zone de décharge étant séparée de la zone d'observation. Il est encore plus simple, lorsque les conditions le permettent, de détecter l'orientation des ions directement dans les décharges où ils sont produits. Cette méthode a de plus l'intérêt de fournir des informations sur les paramètres de la décharge elle-même, comme par exemple son caractère ambipolaire, ou bien les densités d'ions qu'elle renferme. C'est celle que nous avons employée pour étudier la résonance de l'ion  ${}^3\text{He}^+$  dans son état fondamental  $1\ 2S_{1/2}$ .

Nous avons décrit dans des publications antérieures [7, 13, 14] comment on peut produire et détecter l'orientation des ions  ${}^3\text{He}^+$  : on applique la méthode du pompage optique à un gaz de  ${}^3\text{He}$  sous faible pression contenu dans une cellule scellée dans laquelle

on entretient une décharge HF de faible intensité [15, 16]; la détection des résonances s'effectue sur la polarisation des raies du spectre de l'hélium émises par la décharge [17]. En fait, le rôle de la décharge est de créer un grand nombre d'espèces atomiques variées (atomes métastables et excités, ions, etc.); les nombreuses collisions de divers types qui s'y produisent assurent des couplages entre les orientations de toutes ces espèces; en particulier les collisions d'échange de métastabilité couplent les orientations des atomes  $^3\text{He}$  neutres dans l'état métastable  $2^3\text{S}_1$  et fondamental  $1^1\text{S}_0$ , et les collisions d'échange de charge celles de l'ion  $^3\text{He}^+$  et de l'atome  $^3\text{He}$  dans leur état fondamental.

Dans cet article nous présentons d'abord les résultats d'un calcul de l'effet de l'échange de charge sur les variables angulaires associées aux ions et aux atomes. Cette théorie est analogue à celle développée pour l'échange de métastabilité dans des publications antérieures [13, 18, 19]. On en déduit la forme de la courbe de résonance obtenue lorsqu'on applique un champ oscillant à la fréquence de désorientation de l'état  $1^2\text{S}_{1/2}$  de l'ion  $^3\text{He}^+$  (sous-niveau hyperfin  $F = 1$ ). On prévoit le comportement de cette résonance en fonction de l'intensité du champ de radiofréquence (hauteur et largeur); ceci renseigne sur la fréquence des collisions d'échange de charge dans la décharge pour les ions et pour les atomes.

Les vérifications expérimentales de ce calcul sont présentées ensuite. Nous discutons qualitativement l'origine de la largeur observée pour les courbes de résonance ionique et nous en déduisons une évaluation du nombre des ions dans la décharge, ainsi que de la section efficace des collisions d'échange de charge  $^3\text{He}^+ - ^3\text{He}$  pour des ions  $^3\text{He}^+$  de vitesse thermique.

## 1. Etude théorique de la résonance magnétique des ions $^3\text{He}^+$ .

1.1 ÉVOLUTION DE L'ORIENTATION NUCLÉAIRE DES ATOMES  $^3\text{He}$  EN PRÉSENCE DES IONS  $^3\text{He}^+$ . — On considère une expérience de pompage optique dans  $^3\text{He}$  dans laquelle on crée de l'orientation nucléaire longitudinale dans une direction  $Oz$  pour les atomes  $^3\text{He}$  dans l'état fondamental  $1^1\text{S}_0$ . Les collisions d'échange de charge produisent un couplage entre cette orientation et celle des ions  $^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental  $1^2\text{S}_{1/2}$ . Nous allons calculer l'effet de ces collisions sur ces orientations. En particulier nous nous intéresserons à l'orientation nucléaire longitudinale  $\langle I_z \rangle_t$  obtenue en régime stationnaire pour les atomes, ainsi qu'à son temps de construction. En effet, c'est cette observable que nous détectons dans toutes nos expériences.

Le calcul de l'effet des collisions d'échange de charge sera peu détaillé, car il est tout à fait analogue à celui de l'échange de métastabilité, développé dans la référence [19]. Signalons simplement que nous faisons pour la collision d'échange de charge ( $^3\text{He}^+ - ^3\text{He}$ ) les mêmes hypothèses qu'en [19]: d'une

part nous supposons que le spin nucléaire des deux noyaux n'est pas affecté par la collision, d'autre part que l'orientation du spin électronique de l'ion entrant dans la collision est intégralement transférée à l'ion sortant de la collision; de plus nous négligeons l'influence des cohérences hyperfines introduites par les collisions entre les sous-niveaux  $F = 0$  et  $F = 1$  de l'ion (la fréquence d'évolution de ces cohérences, qui est de 8,66 GHz [2], est très grande devant la fréquence des collisions d'échange de charge pour un ion dans nos expériences). En raisonnant comme en [19], on obtient l'effet des collisions d'échange de charge sur les orientations  $\langle \mathbf{F} \rangle_i$  et  $\langle \mathbf{I} \rangle_t$  respectivement de l'ion  $^3\text{He}^+$  (état fondamental  $1^2\text{S}_{1/2}$ ,  $F = 1$ ) et de l'atome  $^3\text{He}$  (état fondamental  $1^1\text{S}_0$ ):

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{F} \rangle_i = -\frac{1}{\tau_{e.c.}} \langle \mathbf{F} \rangle_i + \frac{1}{\tau_{e.c.}} \left[ \frac{1}{2} \langle \mathbf{F} \rangle_i + \langle \mathbf{I} \rangle_t \right] \quad (1a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{I} \rangle_t = -\frac{1}{T_{e.c.}} \langle \mathbf{I} \rangle_t + \frac{1}{T_{e.c.}} \times \frac{1}{2} \langle \mathbf{F} \rangle_i \quad (1b)$$

où  $\tau_{e.c.}$  et  $T_{e.c.}$  sont les temps moyens séparant deux collisions d'échange de charge respectivement pour un ion  $^3\text{He}^+$  et un atome  $^3\text{He}$ ; on a ainsi:

$$(\tau_{e.c.})^{-1} = \sigma_{e.c.} v_{if} n_f \quad (2a)$$

$$(T_{e.c.})^{-1} = \sigma_{e.c.} v_{if} n_i \quad (2b)$$

soit encore

$$\tau_{e.c.}/T_{e.c.} = n_i/n_f \quad (2c)$$

$\sigma_{e.c.}$  est la section efficace d'échange de charge  $^3\text{He}^+ - ^3\text{He}$ ,  $v_{if}$  la vitesse relative ion-atome,  $n_f$  la densité des atomes  $^3\text{He}$  dans l'état fondamental et  $n_i$  celle des ions.

Dans les formules (1a), il apparaît un terme positif en  $\langle \mathbf{F} \rangle_i$  affecté d'un facteur  $\frac{1}{2}$ ; il provient de l'hypothèse de conservation de l'orientation du spin électronique de l'ion au cours de la collision.

A l'échange de charge s'ajoutent d'autres causes d'évolution des orientations. Pour l'ion nous décrivons l'effet des autres processus de relaxation (par exemple la destruction de l'ion sur les parois de la cellule) par un temps de relaxation unique:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{F} \rangle_i = - (1/\tau_r^i) \langle \mathbf{F} \rangle_i \quad (3)$$

Dans les expériences envisagées plus loin,  $\tau_r^i$  est toujours nettement plus grand que  $\tau_{e.c.}$ ; c'est pourquoi, dans les calculs qui suivent, nous nous contenterons d'un développement limité au premier ordre en  $\tau_{e.c.}/\tau_r^i$ .

Pour l'atome neutre dans l'état fondamental interviennent de façon prépondérante les collisions d'échange de métastabilité avec les atomes  $^3\text{He}$  dans l'état métastable  $2^3\text{S}_1$ . En utilisant les résultats de [19] on peut écrire l'évolution de l'orientation nucléaire  $\langle I_z \rangle_t$  produite par l'échange de métasta-

bilité, le pompage et les autres causes de relaxation (à l'exception de l'échange de charge avec les ions <sup>3</sup>He<sup>+</sup>) sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \langle I_z \rangle_i = - \frac{1}{T_1^m} (\langle I_z \rangle_i - I_0^m). \quad (4)$$

Nous avons noté  $1/T_1^m$  et  $I_0^m$  les quantités appelées  $1/T_1$  et  $I_0$  dans la référence [19] et dont les expressions sont données par les formules (2.14) et (2.15) de [19]. A l'aide de (1), (3) et (4) on obtient donc les équations globales d'évolution des orientations longitudinales et transversales de l'ion et de l'atome dans l'état fondamental. Si l'on s'intéresse à l'évolution du système sur des grands intervalles de temps, on peut considérer en première approximation que l'orientation de l'ion « suit » à chaque instant l'orientation nucléaire de l'atome, qui évolue beaucoup plus lentement. Comme au § 2.1.2 de [19], on peut donc exprimer  $\langle F_z \rangle_i$  en fonction de  $\langle I_z \rangle_i$  :

$$\langle F_z \rangle_i = \frac{(1/\tau_{e.c.}) \langle I_z \rangle_i}{(1/2 \tau_{e.c.}) + (1/\tau_i^*)} \simeq 2 \left( 1 - 2 \frac{\tau_{e.c.}}{\tau_i^*} \right) \langle I_z \rangle_i. \quad (5)$$

On en déduit que l'évolution de l'orientation nucléaire longitudinale  $\langle I_z \rangle_i$  de l'atome peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \langle I_z \rangle_i = - \frac{1}{T_1} (\langle I_z \rangle_i - I_0) \quad (6)$$

avec

$$\frac{1}{T_1} \simeq \frac{1}{T_1^m} + \frac{1}{T_{e.c.}} \times 2 \frac{\tau_{e.c.}}{\tau_i^*} \quad (7a)$$

$$I_0 = I_0^m \times T_1/T_1^m \quad (7b)$$

$T_1$  est le temps de construction de l'orientation nucléaire de l'atome,  $I_0$  la valeur qu'elle atteint en régime stationnaire. Les formules (7a) et (7b) corrigent les formules (2.14) et (2.15) de [19] pour tenir compte des collisions d'échange de charge avec les ions <sup>3</sup>He<sup>+</sup> présents dans la décharge ; ainsi le deuxième terme de (7a) exprime qu'une certaine proportion de la relaxation de l'ion est ramenée dans l'état fondamental de l'atome par l'intermédiaire de l'échange de charge.

Enfin envisageons le cas où l'on effectue une expérience de résonance magnétique. En plus d'un champ magnétique statique  $B_0$  dans la direction  $Oz$ , on applique un champ transversal  $B_1(t)$  tournant à la fréquence  $\omega/2\pi$ . Posons :

$$\begin{cases} \omega_0 = -g_I \mu_B B_0 \\ \omega_1 = -g_I \mu_B B_1 \end{cases} \quad (8)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $g_I$  le facteur de Landé électronique du niveau fondamental  $1^2S_{1/2}$  de l'ion <sup>3</sup>He<sup>+</sup> ;  $g_I$  est très voisin de 2 ;  $g_F$ , le facteur de Landé du sous-niveau hyperfin  $F=1$  de ce niveau, est égal à  $\frac{1}{2} g_I$ . L'effet de ces champs magné-

tiques sur les orientations longitudinales et transversales de l'ion et de l'atome est à ajouter aux autres causes d'évolution déjà évoquées.

En se plaçant dans le référentiel tournant autour de  $Oz$  à la pulsation  $\omega$ , les orientations transversales  $\langle F_{\pm} \rangle$  de l'ion s'écrivent :

$$\langle F_{\pm} \rangle = f_{\pm} e^{\pm i\omega t}. \quad (9)$$

Dans ces conditions on obtient le système global d'équations couplées suivant :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} f_+ &= i(\omega_0/2 - \omega) f_+ + (\omega_1/2) \langle F_z \rangle - \\ &\quad - \left( \frac{1}{2\tau_{e.c.}} + \frac{1}{\tau_i^*} \right) f_+ \end{aligned} \right. \quad (10a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F_z \rangle_i &= -\frac{\omega_1}{2} \text{Re}(f_+) + \frac{1}{\tau_{e.c.}} \langle I_z \rangle_i - \\ &\quad - \left( \frac{1}{2\tau_{e.c.}} + \frac{1}{\tau_i^*} \right) \langle F_z \rangle_i \end{aligned} \right. \quad (10b)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle I_z \rangle_i &= - (1/T_1^m) (\langle I_z \rangle_i - I_0^m) - \\ &\quad - (1/T_{e.c.}) \langle I_z \rangle_i + \frac{1}{2T_{e.c.}} \langle F_z \rangle_i. \end{aligned} \right. \quad (10c)$$

Remarquons que dans l'équation (10a) nous avons négligé le couplage introduit par l'échange de charge (voir équation (1)) entre  $f_+$  et  $\langle I_+ \rangle_i$ , qui est non séculaire. Pour résoudre le système (10) on utilise une méthode analogue à celle du § (4.3) de [19]. On en déduit la valeur limite  $I_0^*$  de l'orientation nucléaire longitudinale de l'atome, ainsi que son temps de relaxation nucléaire  $T_1^*$  au voisinage de la résonance de l'ion ( $\omega_0/2 \simeq \omega$ ) <sup>(1)</sup> :

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{e.c.}} \times \frac{(\omega_1/2)^2}{\{ \omega - (\omega_0/2) \}^2 + (1/2 \tau_{e.c.})^2 + (\omega_1/2)^2} \quad (11a)$$

$$I_0^* = I_0 \times \left\{ 1 - \frac{(T_1/T_{e.c.}) (\omega_1/2)^2}{\{ \omega - (\omega_0/2) \}^2 + (1/2 \tau_{e.c.})^2 + \{ 1 + (T_1/T_{e.c.}) \} (\omega_1/2)^2} \right\}. \quad (11b)$$

1.2 DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Lorsqu'on effectue la résonance magnétique dans le sous-niveau hyperfin  $F=1$  du niveau  $1^2S_{1/2}$  de l'ion <sup>3</sup>He<sup>+</sup>, on observe donc un raccourcissement de la constante de temps de construction de l'orientation nucléaire du niveau fondamental de l'atome <sup>3</sup>He, ainsi qu'une diminution de l'orientation limite obtenue. Ceci

<sup>(1)</sup> Dans ces formules (11a) et (11b) on a, par soucis de simplification, négligé les termes en  $\tau_{e.c.}/\tau_i^*$  ; on doit donc faire l'approximation au même ordre pour les quantités  $1/T_1$  et  $I_0$  données par les formules (7a) et (7b).

explique que l'on puisse détecter la résonance de l'ion sur un signal proportionnel à l'orientation nucléaire  $\langle I_z \rangle_t$  de l'atome neutre [7]. D'après (11b) on constate que la courbe de résonance ionique a une forme lorentzienne ; elle est centrée en  $\omega = \omega_0/2$  ; sa demi-largeur  $\Delta\omega_i$  est telle que :

$$(\Delta\omega_i)^2 = (1/2 \tau_{e.c.})^2 + \{ 1 + (T_1/T_{e.c.}) \} (\omega_1/2)^2 \quad (12)$$

et sa hauteur  $h_i$ , rapportée à l'orientation totale  $I_0$  :

$$h_i = \frac{(T_1/T_{e.c.}) (\omega_1/2)^2}{(1/2 \tau_{e.c.})^2 + \{ 1 + (T_1/T_{e.c.}) \} (\omega_1/2)^2} \quad (13)$$

Ces expressions sont à rapprocher des formules (4.27) et (4.28) de [19] obtenues pour des résonances dans le niveau métastable  $2^3S_1$  de l'atome. Une fois extrapolée à intensité  $\omega_1$  de radiofréquence nulle, la demi-largeur  $\Delta\omega_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  vaut  $\frac{1}{2} \tau_{e.c.}$  ; le taux de destruction de l'orientation transversale de l'ion diffère par un facteur  $\frac{1}{2}$  du taux  $1/\tau_{e.c.}$  des collisions d'échange de charge subies par l'ion (ce facteur  $\frac{1}{2}$  est l'analogue des facteurs  $\frac{4}{9}$  et  $\frac{7}{9}$  trouvés dans le cas des résonances dans les sous-niveaux  $F = \frac{3}{2}$  et  $F = \frac{1}{2}$  du métastable  $2^3S_1$  de l'atome).

D'après la formule (2a), la détermination de  $\tau_{e.c.}$  à partir de  $\Delta\omega_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  permettra de connaître la section efficace d'échange de charge  $\sigma_{e.c.}$ , pourvu que la vitesse  $v_{if}$  soit connue.

De plus, la résonance ionique subit, comme une résonance habituelle, un élargissement de radiofréquence dont le coefficient n'était pas évident *a priori*.

En ce qui concerne la hauteur  $h_i$  de la courbe, on remarque sur (13) qu'en général elle ne tend pas vers 1 aux fortes valeurs du champ de radiofréquence, mais vers la quantité :

$$h_i(\omega_1 \rightarrow \infty) = T_1/(T_1 + T_{e.c.}) \quad (14)$$

Ceci veut dire que lorsqu'on détruit complètement l'orientation de l'ion à l'aide d'un champ de radiofréquence intense, on ne désoriente pas totalement les spins nucléaires des atomes neutres  $^3\text{He}$ , à moins que ne soit réalisée la condition :

$$1/T_1 \ll 1/T_{e.c.} \quad (15)$$

Cette condition (15) ne serait satisfaite, pour un atome  $^3\text{He}$  dans l'état fondamental, que si le temps moyen entre deux collisions d'échange de charge avec un ion désorienté était beaucoup plus court que le temps de construction de l'orientation nucléaire : l'atome neutre  $^3\text{He}$  se trouverait alors totalement désorienté lorsqu'on désoriente les ions. Nous verrons plus loin qu'en général dans nos expériences la densité des ions est trop faible pour que cette condition (15) soit réalisée ; donc  $h_i(\omega_1 \rightarrow \infty) < 1$ . La détermination expérimentale de  $h_i(\omega_1 \rightarrow \infty)$  fournira une mesure de  $T_{e.c.}$ , pourvu que le temps  $T_1$  de construction de l'orientation nucléaire en l'ab-

sence de radiofréquence soit connu par ailleurs. D'après la formule (2b), on voit qu'on pourra en tirer une détermination de la concentration des ions  $n_i$  dans la décharge.

*Remarque 1.* — En vue d'une vérification expérimentale des formules précédentes, on peut récrire (13) sous la forme :

$$1/h_i = \{ 1 + (T_{e.c.}/T_1) \} + (1/2 \tau_{e.c.})^2 (T_{e.c.}/T_1) (\omega_1/2)^{-2} \quad (16)$$

Considérons la forme des lois (12) et (16), relatives à la demi-largeur et à la hauteur de la résonance ionique.  $\Delta\omega_i^2$  varie linéairement avec  $\omega_1^2$  tandis que  $1/h_i$  varie linéairement avec  $\omega_1^{-2}$ . On constate que le produit des pentes de ces deux droites est égal au produit de leurs ordonnées à l'origine :

$$(1/2 \tau_{e.c.})^2 (1 + \{ T_{e.c.}/T_1 \})$$

On a là un critère de vérification de la théorie, qui ne demande pas de connaître en valeur absolue l'intensité  $\omega_1$  du champ de radiofréquence appliqué.

*Remarque 2.* — En vue de l'interprétation des expériences présentées plus loin, nous allons mettre les résultats théoriques précédents sous une forme un peu différente. Comme il est toujours difficile de mesurer la valeur réelle de  $\omega_1$  dans le cas où l'on utilise une décharge, nous avons préféré repérer les variations de  $\omega_1$  par celles de la largeur  $\Delta\omega_{3/2}$  de la courbe de résonance du niveau métastable  $2^3S_1$  (sous-niveau hyperfin  $F = \frac{3}{2}$ ) de l'atome  $^3\text{He}$ , enregistrée en même temps que la résonance de l'ion. On peut récrire l'équation (4.27a) de [19] sous la forme :

$$(\Delta\omega_{3/2})^2 = (4/9 \tau_{e.m.})^2 + (40/27) (T_1/T_{e.m.}) (2 \omega_1/3)^2 \quad (17)$$

où  $\tau_{e.m.}$  et  $T_{e.m.}$  désignent les temps d'échange de métastabilité pour les atomes  $^3\text{He}$  dans l'état métastable  $2^3S_1$  et fondamental  $1^1S_0$  respectivement. Rappelons que :

$$T_{e.m.}/\tau_{e.m.} = n_f/n_m \quad (18)$$

où  $n_f$  et  $n_m$  représentent les densités des atomes  $^3\text{He}$  respectivement dans l'état fondamental et dans l'état métastable.

Nous verrons au paragraphe suivant que l'on a toujours  $1/\tau_{e.c.} \gg 1/\tau_{e.m.}$  ; de plus, dans (17) apparaît le rapport  $T_1/T_{e.m.}$ , toujours très grand devant 1 (cf. [19]). C'est pourquoi les intensités de radiofréquence  $\omega_1$  qui seront utilisées pour faire apparaître la résonance de l'ion sont telles que la résonance du métastable sera très fortement saturée : le terme en  $\omega_1^2$  sera prépondérant dans l'expression (17) et  $\Delta\omega_{3/2}$  sensiblement proportionnel à  $\omega_1$ . On pourra donc récrire les expressions (12) et (16) sous la forme

suivante, plus aisément exploitable :

$$\Delta B_i^2 = (1/\mu_B)^2 (1/\tau_{e.c.})^2 + \{ 1 + (T_1/T_{e.c.}) \} (T_{e.m.}/T_1) (27/40) (\Delta B_{3/2})^2 \quad (19a)$$

$$1/h_i = \{ 1 + (T_{e.c.}/T_1) \} + (40/27) \times (\tau_{e.c.}/\tau_{e.m.}) n_m/n_i \{ \Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)/\Delta B_{3/2} \}^2 \quad (19b)$$

où  $\Delta B_i$  représente la largeur à mi-hauteur de la résonance de l'ion, exprimée en unités de champ magnétique et  $\Delta B_{3/2}$  la largeur de la résonance du métastable  $2^3\text{S}_1$  (sous-niveau hyperfin  $F = \frac{3}{2}$ ) exprimée en mêmes unités. On remarque que la pente de la droite  $1/h_i$  fonction de  $(\Delta B_{3/2})^{-2}$  permettra de déterminer le rapport  $n_m/n_i$  de la densité des atomes métastables à celle des ions dans la décharge.

**2. Etude expérimentale de la résonance magnétique des ions  $^3\text{He}^+$ .** — Le gaz de  $^3\text{He}$  est contenu dans des cellules sphériques de 6 cm de rayon. On y entretient une décharge faible de niveau variable produite par une tension alternative de fréquence 14 MHz. Le domaine des pressions d'hélium utilisées va de 0,05 à 0,5 torr. Le dispositif de pompage optique de ce gaz est décrit par exemple dans les références [12, 16] ; rappelons qu'il est constitué d'un faisceau de lumière polarisée à la longueur d'onde  $\lambda = 1,1 \mu$  tombant sur la cellule parallèlement à la direction longitudinale  $Oz$  du champ statique  $B_0$ . Le champ de radiofréquence transversal  $B_1$  est produit à l'aide d'un circuit oscillant accordé à la fréquence  $\omega/2\pi = 29$  MHz. La forme des spires créant ce champ a été étudiée de façon à minimiser l'importance du champ électrique oscillant produit en même temps que le champ magnétique  $B_1$  au niveau de la cellule. La fréquence de 29 MHz a été choisie en sorte que la résonance de  $^3\text{He}^+$  dans l'état  $1^2\text{S}_{1/2}$  ( $g = 1$ ) soit bien séparée de celle du métastable  $2^3\text{S}_1$  de l'atome (sous-niveau  $F = \frac{3}{2}$ , de  $g = \frac{4}{3}$ ), sans toutefois que le découplage hyperfin de la résonance ionique ne soit trop important. La détection des résonances s'effectue sur le taux de polarisation d'un ensemble de raies visibles émises par la décharge dans l'hélium [17, 7], dans la direction longitudinale.

Dans ces conditions, on enregistre des courbes analogues à celles de la figure 1. La résonance de  $^3\text{He}^+$

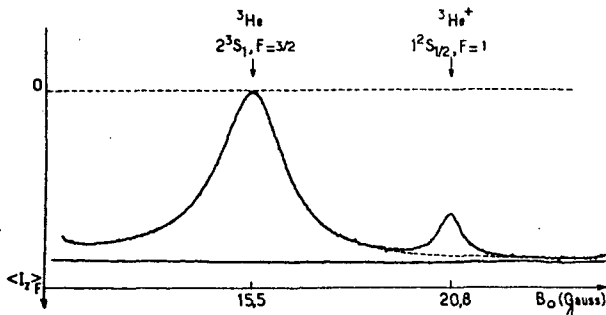


FIG. 1. — Résonances observées pour une fréquence de 29 MHz du champ oscillant et une pression de  $^3\text{He}$  de 0,2 torr dans la cellule.

apparaît sur le « pied » de la résonance du métastable  $2^3\text{S}_1$  de  $^3\text{He}$  (2).

**2.1 INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP DE RADIOFRÉQUENCE.** — Nous avons enregistré un réseau de courbes de résonance analogues à celles de la figure 1, pour des valeurs croissantes de l'intensité de radiofréquence  $\omega_1$ . Dans chaque cas nous avons soustrait le « pied » de la résonance du métastable  $2^3\text{S}_1$ , de façon à déterminer les caractéristiques de la résonance de  $^3\text{He}^+$ . Nous avons vérifié que celle-ci a toujours une forme bien lorentzienne, et mesuré sa largeur  $\Delta B_i$  ainsi que sa hauteur  $h_i$  (rapportée au signal d'orientation totale en l'absence de radiofréquence à la valeur de  $B_0$  correspondant à la résonance ionique). Simultanément nous avons mesuré la largeur  $\Delta B_{3/2}$  de la résonance du métastable  $2^3\text{S}_1$ , repérant ainsi les valeurs de  $\omega_1$ . Nous n'avons pas augmenté  $\omega_1$  au-delà d'une certaine limite, de façon que la puissance radiofréquence n'agisse que faiblement sur l'intensité de la décharge ; ceci est nécessaire pour que les paramètres de l'expérience (nombre d'ions et d'atomes métastables, temps  $T_1$ , etc.) varient peu au cours de l'enregistrement d'un réseau de courbes pour une pression et un niveau de décharge donnés.

Sur les figures 2 et 3 nous avons porté les résultats (largeurs, hauteurs) relatifs à une cellule de dia-

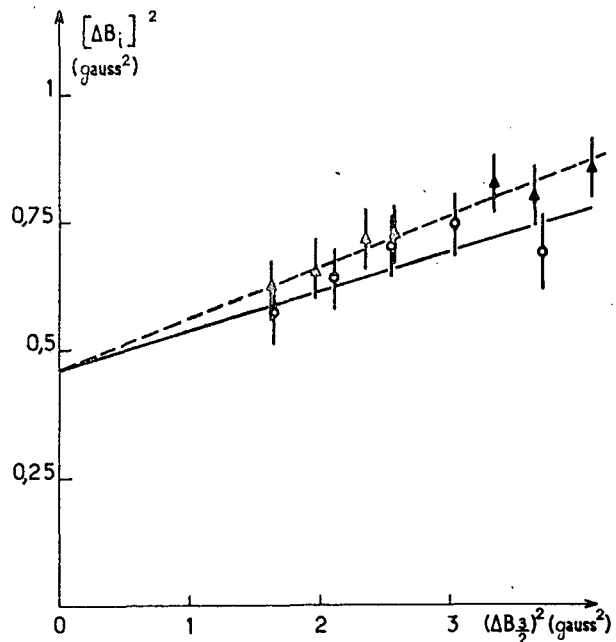


FIG. 2. —  $\Delta B_i$  et  $\Delta B_{3/2}$  sont les largeurs des résonances respectivement de l'ion  $^3\text{He}^+$  dans l'état  $1^2\text{S}_{1/2}$  et de l'atome  $^3\text{He}$  dans l'état métastable  $2^3\text{S}_1$  (sous-niveau hyperfin  $F = \frac{3}{2}$ ), pour des intensités croissantes de l'intensité  $\omega_1$  du champ de radiofréquence (on a sensiblement  $\Delta B_{3/2} \propto \omega_1$ ). Les O correspondent à un même niveau de décharge, les  $\Delta$  à un autre niveau, plus fort que le précédent.

(2) Rappelons que l'identification sans ambiguïté de cette résonance (correspondant à  $g = 1$ ) a été faite par ailleurs grâce à la mesure de son découplage hyperfin en champ fort [7, 13].

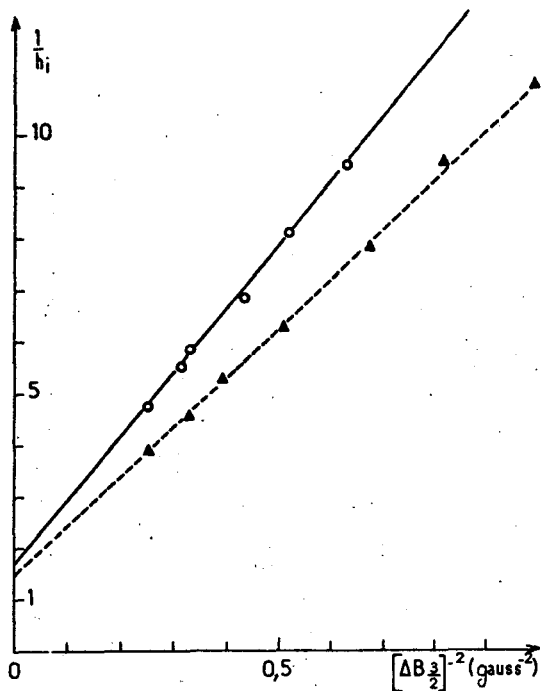


FIG. 3. —  $h_i$  représenté la hauteur de la résonance ionique, rapportée au signal d'orientation totale;  $\Delta B_{3/2}$  est la largeur de la résonance de l'atome  ${}^3\text{He}$  métastable (sous-niveau hyperfin  $F = \frac{3}{2}$ ) (avec  $\Delta B_{3/2} \propto \omega_1$ ). Les O et les ▲ correspondent aux deux mêmes niveaux de décharge que sur la figure 2.

mètre 6 cm contenant 0,13 torr de  ${}^3\text{He}$ . Les droites en traits pleins des 2 figures correspondent à un même niveau de décharge. On vérifie avec une assez bonne précision, sur la figure 3, que la variation de  $1/h_i$  avec  $(\Delta B_{3/2})^{-2}$  obéit à une loi linéaire; ceci est en bon accord avec la formule (19b) du § 1. De plus on constate que l'ordonnée à l'origine de cette droite de la figure 3 prend une valeur nettement supérieure à 1, malgré l'assez grande imprécision de l'extrapolation des résultats à  $\omega_1 \rightarrow \infty$ ; ceci permettra donc, d'après (19b), une estimation du rapport  $T_{e.c.}/T_1$ . Sur la figure 2 on voit que les résultats concernant la largeur de la résonance ionique se placent sensiblement sur une droite, étant donnée l'importance de la barre d'erreur affectée à chaque mesure; ceci est en accord avec les prévisions de (19a). Nous avons également combiné les résultats des figures 2 et 3 relatifs à un même niveau de décharge: conformément à la remarque 1 du § 1.2, nous avons bien vérifié que le produit des pentes des deux droites est égal au produit de leurs ordonnées à l'origine, compte tenu des barres d'erreur.

Les résultats quantitatifs obtenus pour cette cellule sont portés sur le tableau I. Le niveau de décharge relatif aux droites en traits pleins des figures 2 et 3 correspond à la 3<sup>e</sup> ligne de ce tableau. Dans les colonnes 2 et 3 sont portées les valeurs de  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$

TABLEAU I

Caractéristiques de la résonance de l'ion  ${}^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental  $1\ 2S_{1/2}$ , pour une cellule de rayon 3 cm contenant 0,13 torr de  ${}^3\text{He}$ . Les intensités de décharge sont repérées par l'intensité des raies  $\lambda = 6\ 678\ \text{\AA}$  et  $\lambda = 5\ 876\ \text{\AA}$  émises par la décharge.  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  est la largeur de la résonance de l'ion extrapolée à  $\omega_1 \rightarrow 0$ ,  $h_i(\omega_1 \rightarrow \infty)$  sa hauteur extrapolée à  $\omega_1 \rightarrow \infty$ .  $T_1$  est le temps de construction de l'orientation nucléaire mesuré indépendamment. De ces mesures on déduit le temps  $T_{e.c.}$  séparant deux collisions d'échange de charge pour un atome  ${}^3\text{He}$ , la densité moyenne  $n_i$  des ions et le rapport  $n_m/n_i$  des densités des atomes métastables  $2\ 3S_1$  et des ions.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Intensité de décharge (u. arbitraires)	$\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$ (gauss)	$\frac{1}{h_i(\omega_1 \rightarrow \infty)}$	$T_1$ (s)	$T_{e.c.}$ (s)	$n_i$ ( $10^8\ \text{cm}^{-3}$ )	$\frac{n_m}{n_i}$
60	$0,67 \pm 0,04$	$1,75 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,5$	$3,6 \pm 1,6$	$2,0 \pm 0,8$	$160 \pm 5$
80	$0,67 \pm 0,04$	$1,65 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,25$	$2,5 \pm 1,0$	$2,9 \pm 1,2$	$145 \pm 5$
100	$0,67 \pm 0,04$	$1,5 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,9$	$4,2 \pm 2,1$	$130 \pm 5$
150	$0,67 \pm 0,04$	$1,45 \pm 0,15$	$1,8 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,40$	$8,4 \pm 3,8$	$100 \pm 5$

et  $1/h_i(\omega_1 \rightarrow \infty)$ , soit la largeur et l'inverse de la hauteur de la résonance ionique extrapolées respectivement à valeur nulle et infinie de l'intensité du champ de radiofréquence. Dans la 4<sup>e</sup> colonne figure le résultat d'une mesure directe de  $T_1$ , temps de construction de l'orientation nucléaire de l'atome  ${}^3\text{He}$  en l'absence de radiofréquence, obtenu par une méthode transitoire en appliquant brusquement le faisceau de pompage à la cellule initialement désorientée. Les résultats des 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> colonnes du tableau

fournissent, en utilisant (14), la valeur du temps d'échange de charge  $T_{e.c.}$  pour l'atome  ${}^3\text{He}$  (voir 5<sup>e</sup> colonne). De même, d'après (19a), la valeur de  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  (2<sup>e</sup> colonne) donne directement celle de  $\tau_{e.c.}$ , temps d'échange de charge pour l'ion  ${}^3\text{He}^+$ . En utilisant (2c), on voit qu'on obtient ainsi, sans hypothèse sur la vitesse relative ion-atome, la valeur de  $n_i$ , densité moyenne des ions  ${}^3\text{He}^+$  dans la cellule (voir colonne 6 du tableau I). Enfin, la pente de la droite de la figure 3 fournit un résultat supplémen-

taire ; son expression est donnée par (19b). Dans cette formule  $\tau_{e.m.}$  est connu d'après des mesures antérieures ( $\tau_{e.m.} = (50,0 \pm 0,5) 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ ) [13, 18] ; on en déduit donc aisément la valeur de  $n_m/n_i$ , rapport des densités d'atomes métastables  $2^3\text{S}_1$  et d'ions  $^3\text{He}^+$  dans la décharge. Notons que ce rapport  $n_m/n_i$  est obtenu avec une assez bonne précision, de l'ordre de 5 %, alors que  $n_i$  n'est déterminé qu'à 30 ou 40 % près ; dans le premier cas la précision est celle de la pente de la droite de la figure 3, tandis que dans le second cas elle résulte de deux extrapolations à l'origine, celles des figures 2 et 3.

**2.2 INFLUENCE DU NIVEAU DE DÉCHARGE.** — Pour une même cellule de  $^3\text{He}$ , nous avons fait varier le niveau de la décharge H. F. dans le gaz, que nous avons repéré par l'intensité de la lumière des raies visibles de l'hélium ( $\lambda = 6\,678 \text{ \AA}$  et  $5\,876 \text{ \AA}$ ) émises par la cellule et mesurées par le photomultiplicateur de détection (voir la première colonne du tableau I). Les figures 2 et 3 présentent les résultats des mesures pour deux niveaux de décharge différents (les droites en pointillés sont relatives à une décharge plus faible que celles en traits pleins).

L'ensemble des mesures est rassemblé dans le tableau I.

On remarque d'abord que la largeur de la résonance ionique, extrapolée à valeur nulle de  $\omega_1$ , ne dépend pas du niveau de décharge : le taux de collisions d'échange de charge subies par un ion  $^3\text{He}^+$  ne dépend donc pratiquement pas de la densité des charges dans le plasma (pour une pression donnée d'hélium).

Lorsque le niveau de décharge croît la hauteur  $h_i(\omega_1 \rightarrow \infty)$  à saturation de la résonance ionique augmente : la proportion d'orientation nucléaire des atomes  $^3\text{He}$  détruite par la résonance ionique s'accroît sensiblement avec la densité des ions ; ceci signifie que si le temps  $T_1$  de construction de cette orientation nucléaire diminue quand le niveau de décharge augmente (colonne 4 du tableau I), le temps  $T_{e.c.}$  d'échange de charge pour un atome  $^3\text{He}$  avec un ion  $^3\text{He}^+$  diminue encore beaucoup plus rapidement.

La densité moyenne  $n_i$  des ions dans la cellule est portée dans la colonne 6 du tableau I ; elle varie dans un facteur de l'ordre de 4 pour la gamme des décharges accessibles dans nos expériences ; elle semble croître nettement plus rapidement que l'intensité des raies visibles émises par les atomes  $^3\text{He}$  excités (1<sup>re</sup> colonne du tableau I). Par contre le nombre des atomes métastables reste sensiblement proportionnel à celui des ions (7<sup>e</sup> colonne du tableau I).

**2.3 INFLUENCE DE LA PRESSION, DE LA TAILLE DE LA CELLULE ET DE LA TEMPÉRATURE.** — Nous avons répété les expériences précédentes sur plusieurs cellules contenant différentes pressions de  $^3\text{He}$ , comprises entre 0,05 torr et 0,6 torr. (Pour des pressions plus

basses que 0,05 torr on ne parvient pas à entretenir une décharge dans le gaz, tandis que pour des pressions plus élevées que 0,6 torr il devient expérimentalement difficile de fabriquer des champs R. F. assez intenses pour saturer la résonance sans perturber la décharge.) Dans chaque cas nous avons effectué les différentes vérifications détaillées au paragraphe précédent et trouvé un bon accord avec la théorie.

Nous avons d'abord constaté qu'à toute pression la largeur de la résonance ionique, extrapolée à  $\omega_1 = 0$ , est indépendante du niveau de décharge. Ceci nous a donc permis de porter sur un même graphique la valeur de  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  en fonction de la pression de  $^3\text{He}$  : on voit sur la figure 4 l'allure de la courbe obtenue, qui présente une sorte de plateau aux pressions faibles, puis une croissance vers les fortes pressions. Un autre résultat apparaît sur cette figure : on constate qu'il n'y a pas de différence sensible entre les valeurs de  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  relatives à deux tailles de cellule différentes.

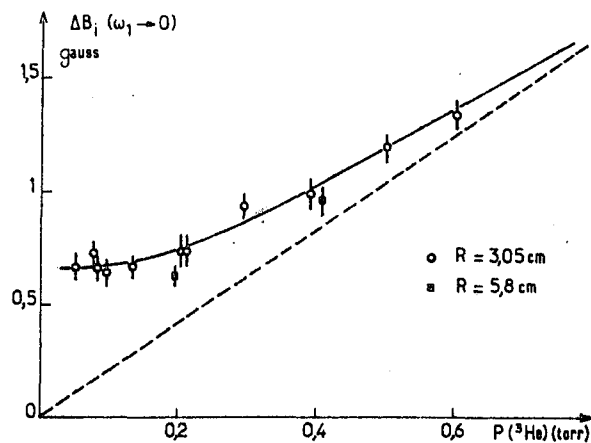


FIG. 4. —  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$ , largeur de la résonance de  $^3\text{He}^+$  extrapolée à intensité  $\omega_1$  nulle du champ de radiofréquence, est portée en fonction de la pression  $p$  du gaz  $^3\text{He}$ . Ces résultats concernent deux tailles de cellule de rayon  $R$  différent.

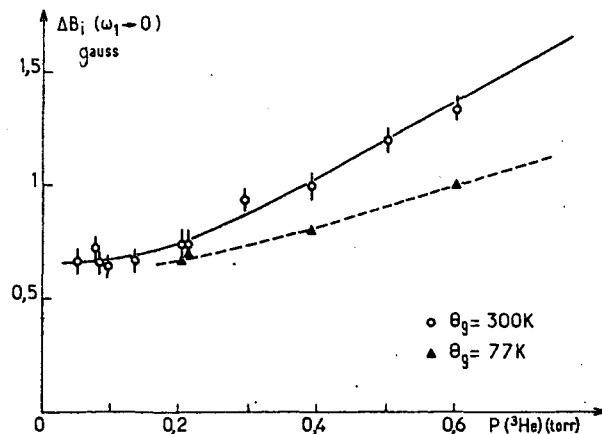


FIG. 5. —  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$ , largeur de la résonance de  $^3\text{He}^+$  extrapolée à  $\omega_1$  nul, est portée en fonction de la pression pour deux valeurs de la température  $\theta_g$  du gaz.

Sur la figure 5 nous avons reporté ces largeurs  $\Delta B_i(\omega_i \rightarrow 0)$  obtenues à la température  $\theta_g$  ordinaire ( $\theta_g = 300$  K), pour les comparer aux résultats d'une étude très préliminaire à la température de l'azote liquide ( $\theta_g = 77$  K) : les deux séries de mesures diffèrent par un facteur de l'ordre de 2 aux plus fortes pressions, mais sont du même ordre de grandeur aux basses pressions.

A l'aide des résultats sur les hauteurs des courbes de résonance ionique, nous avons déterminé les densités d'ions  ${}^3\text{He}^+$  et d'atomes métastables  $2\,{}^3\text{S}_1$  dans les cellules aux différentes pressions (voir Fig. 6 et 7). Il est bien évident qu'à chaque valeur de la pression correspond toute une gamme d'intensités de décharge : les valeurs de  $n_i$  (voir Fig. 6) sont

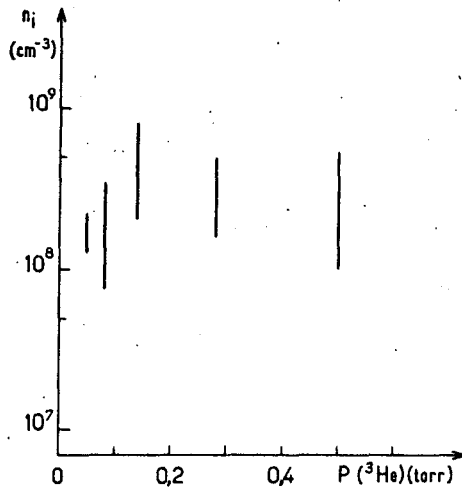


FIG. 6. — Densité  $n_i$  des ions  ${}^3\text{He}^+$  mesurée en fonction de la pression  $p$  du gaz  ${}^3\text{He}$ . Pour chaque valeur de  $p$  on a indiqué la gamme des valeurs de  $n_i$  mesurées lorsqu'on fait varier le niveau de la décharge dans les limites de l'expérience.

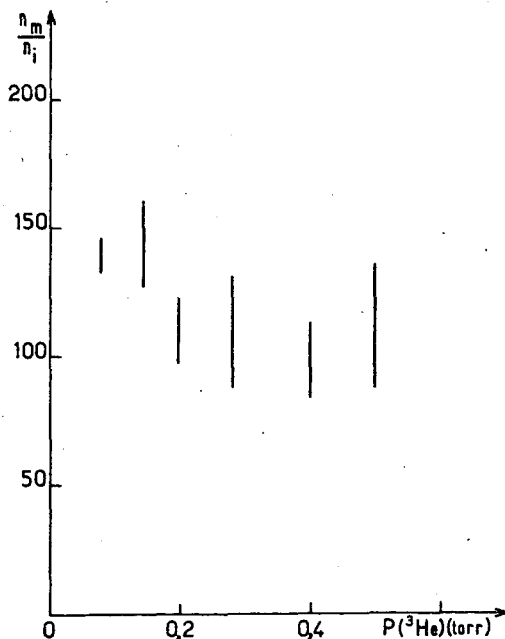


FIG. 7. — Rapport des densités  $n_m$  et  $n_i$  des atomes métastables  $2\,{}^3\text{S}_1$  et ions  ${}^3\text{He}^+$  mesurées en fonction de la pression  $p$  du gaz  ${}^3\text{He}$ .

donc situées à l'intérieur d'une large plage (bien supérieure à la barre d'erreur affectant la mesure de  $n_i$  elle-même, pour chaque niveau de décharge). Il apparaît toutefois que les valeurs moyennes de  $n_i$  restent sensiblement du même ordre de grandeur (soit quelques  $10^8$  ions  ${}^3\text{He}^+$  par  $\text{cm}^3$ ) lorsque la pression varie dans un facteur 10. Sur la figure 7 on voit que le rapport  $n_m/n_i$  varie assez peu en fonction du niveau de décharge (plage de valeurs pour une pression donnée) et prend une valeur moyenne de l'ordre de 100 qui ne dépend pratiquement pas de la pression. En rapprochant les résultats des figures 6 et 7, on en déduit que dans nos expériences la densité moyenne des atomes métastables  $2\,{}^3\text{S}_1$  est de l'ordre de quelques  $10^{10}$  par  $\text{cm}^3$ .

**3. Discussion des résultats.** — 3.1 DENSITÉ DES IONS  ${}^3\text{He}^+$  ET DES ATOMES  ${}^3\text{He}$  MÉTASTABLES. — Dans nos conditions expérimentales, nous avons trouvé un ordre de grandeur pratiquement constant pour les densités d'ions  ${}^3\text{He}^+$  et d'atomes métastables  $2\,{}^3\text{S}_1$  dans nos décharges ( $n_i \approx$  quelques  $10^8\text{ cm}^{-3}$ ,  $n_m \approx$  quelques  $10^{10}\text{ cm}^{-3}$ ). La méthode que nous avons employée est assez indirecte ; de plus elle est complètement différente de celles des expériences antérieures où ces mêmes densités ont été mesurées. Nous avons cherché à comparer ces résultats aux nôtres.

En ce qui concerne les atomes métastables  $2\,{}^3\text{S}_1$  de  ${}^3\text{He}$ , dans des conditions analogues à celles de nos expériences (décharge H. F. de faible intensité), des mesures de densité  $n_m$  ont été effectuées par des techniques de spectroscopie optique [20, 21] : une lampe conventionnelle à  ${}^4\text{He}$  émettant la raie à  $\lambda = 1,1\ \mu$  de l'hélium éclaire la cellule à  ${}^3\text{He}$  contenant les atomes métastables  $2\,{}^3\text{S}_1$  peuplés par la décharge ; on mesure le profil d'absorption de la raie à travers la cellule à l'aide d'un Pérot-Fabry et on en déduit une valeur de la densité moyenne des métastables ; dans la référence [20] on donne  $n_m$  variant de 3 à  $12 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ , et dans [21] de 1 à  $3 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ . Ces ordres de grandeur sont tout à fait ceux que nous avons trouvés dans nos expériences. D'autres références ([22, 23] par exemple) rapportent des valeurs de  $n_m$  nettement plus élevées ( $n_m \sim 10^{12}$  à  $10^{13}\text{ cm}^{-3}$ ) ; cependant elles correspondent à des décharges beaucoup plus intenses (décharges continues dans des tubes lasers de très petit diamètre) que dans notre cas.

En ce qui concerne les densités d'ions  ${}^3\text{He}^+$  dans nos décharges, on peut les rapprocher des densités électroniques souvent mesurées dans les plasmas par réflectométrie micro-onde [24, 25], qui vont de  $10^8$  à  $10^{11}\text{ cm}^{-3}$  ; les valeurs de  $n_i$  que nous avons trouvées sont comprises dans cette plage, mais elles correspondent à des décharges très faibles.

3.2 INTERPRÉTATION DE LA LARGEUR DE LA RÉSONANCE IONIQUE. — 3.2.1 Discussion des mécanismes de la relaxation. — Nous tentons ensuite d'expliquer



l'origine de la largeur de la courbe de résonance de  $^3\text{He}^+$  extrapolée à  $\omega_1 = 0$  ( $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$ ), et son comportement en fonction de la pression (voir Fig. 4 et 5).

Les collisions d'échange de charge avec les atomes neutres  $^3\text{He}$  en phase vapeur constituent une cause importante de perte d'orientation pour les ions  $^3\text{He}^+$ . Nous avons vu au § 1 que ces collisions permettent de transférer l'orientation des atomes neutres aux ions ; réciproquement, elles assurent un transfert d'orientation inverse entre les ions et les atomes. Rappelons que, si  $1/\tau_{e.c.}$  est la probabilité pour un ion de subir une telle collision, la probabilité de détruire les cohérences dans le sous-niveau hyperfin  $F = 1$  de l'ion (état  $1^2\text{S}_{1/2}$ ) est simplement égale à  $1/2 \tau_{e.c.}$  (cf. formule (1a)).

On pourrait envisager que les collisions de l'ion  $^3\text{He}^+$  sur les parois de la cellule jouent également un rôle dans la largeur de la résonance (la plupart des auteurs admettent en général que l'ion s'y détruit [25]). On peut cependant montrer simplement qu'il n'en est rien dans les expériences décrites ici. En effet il est clair que dans la gamme des pressions de  $^3\text{He}$  utilisées ( $0,05 < p < 0,5$  torr), le mouvement des ions  $^3\text{He}^+$  est régi par un processus de diffusion. On peut s'en assurer par exemple en comparant la longueur de diffusion  $\Lambda = R/\pi$  des ions dans la cellule de rayon  $R$  au libre parcours moyen  $\bar{l}$  des ions dans le gaz  $^3\text{He}$  : on a couramment  $\Lambda \sim 1$  cm ; on évalue que  $\bar{l}$  varie entre  $1/10$  et  $1$  mm pour la gamme des pressions utilisées, compte tenu de la valeur de la section efficace de diffusion totale de  $^3\text{He}^+$  dans  $^3\text{He}$  donnée dans [25]. On a toujours  $\bar{l} \ll \Lambda$ . Les ions  $^3\text{He}^+$  sont donc bien soumis à un régime de diffusion. Notons que ce raisonnement ne fait pas intervenir d'hypothèse sur la vitesse des ions. Or ceci signifie que chacun des ions  $^3\text{He}^+$  subit un nombre important de collisions avec des atomes neutres en phase vapeur avant d'atteindre les parois : en particulier, un grand nombre de collisions du type « échange de charge » avec ces atomes  $^3\text{He}$ , puisque les sections efficaces de diffusion totale  $\sigma_{diff}$  et d'échange de charge  $\sigma_{e.c.}$  sont voisines <sup>(3)</sup> ; chaque collision d'échange de charge ayant une probabilité  $1/2$  de désorienter l'ion, celui-ci arrive ainsi en général complètement désorienté sur les parois. Les résultats de la figure 4 sont bien en accord avec ceci ( $\Delta B_i$  indépendant de  $R$ ).

Si l'on admet que les collisions d'échange de charge constituent le processus essentiel de relaxation des ions, la difficulté principale réside dans l'évaluation de la vitesse des ions à travers le gaz. Si l'on peut supposer qu'aux fortes pressions les ions subissent suffisamment de collisions pour être thermalisés par

les atomes du gaz, il n'en est probablement pas de même aux plus faibles pressions : ceci expliquerait qualitativement l'allure de la courbe expérimentale de la figure 4, où les largeurs  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  s'écartent d'autant plus d'une croissance linéaire avec la pression  $p$  (droite en pointillés de la figure 4) que  $p$  est plus faible. Nous allons essayer de justifier cette interprétation par un modèle, certes assez grossier, mais qui nous permettra de fixer des ordres de grandeur pour les paramètres régissant la diffusion des ions dans la décharge.

3.2.2 Estimation de la vitesse des ions. — Dans une décharge, lorsque les densités de charges sont suffisantes, les ions ne diffusent pas indépendamment des électrons qui sont créés simultanément. En effet les électrons, ayant une mobilité beaucoup plus grande que celle des ions, ont tendance à se propager beaucoup plus vite que les ions vers les parois. Chaque ion est ainsi soumis à l'action d'une charge d'espace qui l'accélère vers les parois : la diffusion globale des ions s'effectue plus rapidement que si ceux-ci se déplaçaient en l'absence des électrons ; c'est la diffusion ambipolaire. Selon la concentration des charges, on peut rencontrer tous les types de diffusion compris entre la diffusion libre et la diffusion ambipolaire.

Dans nos expériences, la densité des charges est suffisante pour qu'on soit en régime de diffusion ambipolaire. En effet, une condition nécessaire pour qu'il en soit ainsi est [24, 26] :

$$\lambda_D^2 \ll \Lambda^2 \tag{20}$$

où  $\lambda_D$  est la longueur de Debye des électrons et  $\Lambda$  la longueur de diffusion.  $\lambda_D$  est donné par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k \theta_e}{n_e e^2}} \tag{21}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $e$  la charge de l'électron,  $\theta_e$  la température des électrons,  $n_e$  la densité des électrons. Les résultats de nos expériences, portés sur la figure 6, indiquent que la densité moyenne des charges est comprise entre  $10^8$  et  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ . L'énergie thermique moyenne des électrons est de l'ordre de  $3 \text{ eV}$  [16]. La formule (21) donne :  $0,3 < \lambda_D < 1 \text{ mm}$ . Comme on a  $\Lambda = R/\pi \approx 1 \text{ cm}$ , la condition (20) est donc bien vérifiée.

Appelons  $n_i(r)$  et  $n_e(r)$  les densités respectivement d'ions et d'électrons en chaque point de la cellule,  $J_i(r)$  et  $J_e(r)$  les densités de courant qui leur correspondent. Ces quantités sont des fonctions de la distance  $r$  au centre de la cellule ( $0 < r < R$ ). Soit  $E(r)$  le champ électrique établi en tout point par la séparation des charges positives et négatives. Si l'on note  $\mu_i$  et  $\mu_e$  les mobilités des ions et des électrons,  $D_i$  et  $D_e$  leurs coefficients de diffusion libre, on peut

<sup>(3)</sup> D'après [25], p. 439 :  $\sigma_{diff} = 38 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . On peut évaluer  $\sigma_{e.c.}$  d'après les résultats rapportés p. 251 de [25] ; plus précisément à la fin du présent article on détermine :  $\sigma_{e.c.} = 2,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  ; on a bien  $\sigma_{diff}$  et  $\sigma_{e.c.}$  du même ordre de grandeur.

alors écrire (voir par exemple [25], p. 513 et [24], p. 60) :

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla n_i + \mu_i n_i \mathbf{E} \quad (22)$$

$$\mathbf{J}_e = -D_e \nabla n_e - \mu_e n_e \mathbf{E} \quad (23)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_i - n_e) \quad (24)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{J}_i = \operatorname{div} \mathbf{J}_e = \Gamma_0 n_e \quad (25)$$

( $\Gamma_0$  est le taux de création des charges).

On suppose en première approximation que la différence  $n_i - n_e$  est très petite devant  $n_i$  et  $n_e$  (ceci revient à faire l'hypothèse de la neutralité électrique en tout point). On en déduit (en faisant  $\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_e = \mathbf{J}$ ,  $n_i = n_e = n$ ) :

$$\mathbf{E} = -\frac{D_e - D_i}{\mu_e + \mu_i} \frac{\nabla n}{n} \quad (26)$$

$$\mathbf{J} = -D_a \nabla n \quad (27)$$

avec

$$D_a = \frac{D_i \mu_e + D_e \mu_i}{\mu_i + \mu_e} \quad (28)$$

$D_a$  est le coefficient de diffusion ambipolaire commun aux ions et aux électrons. En reportant (27) dans (25), on obtient finalement, en imposant  $n=0$  pour  $r=R$  et en se limitant, pour simplifier, au mode fondamental de diffusion :

$$n(r) = \frac{R}{\pi} n_0 \frac{\sin \pi r/R}{r} \quad (29)$$

( $n_0$  étant la densité des charges au centre de la cellule).

A l'aide de (26) et (29) on montre de plus que :

$$E(r) = -\frac{D_e - D_i}{\mu_e + \mu_i} \left[ -\frac{1}{r} + \frac{\pi}{R} \cotg \frac{\pi r}{R} \right] \quad (30)$$

On trouve ainsi que la densité des charges décroît de façon monotone du centre aux parois de la cellule. Le champ électrique, qui accélère les charges positives vers les parois, est nul au centre et augmente avec  $r$ . Notons que d'après l'expression (30) il diverge lorsque  $r \rightarrow R$ , ce qui n'a manifestement pas de sens physique. Mais on sait que [25, 26] l'hypothèse de la diffusion ambipolaire ( $n_i - n_e \ll n$ ) n'est valable qu'à une distance supérieure à  $\lambda_D$  de la paroi. Or nous avons montré plus haut que dans nos expériences on a toujours  $\lambda_D \lesssim \frac{1}{30} R$ . On peut donc en première approximation négliger les effets de bord.

Dans l'expression (30) remarquons que d'après [25] on peut mettre sous une autre forme le facteur multiplicatif :

$$\frac{D_e - D_i}{\mu_e + \mu_i} \simeq \frac{D_e}{\mu_e} \simeq \frac{k\theta_e}{e} \quad (31)$$

On admet généralement que, dans des décharges

analogues à celles de nos expériences,  $\theta_e$  est de l'ordre de 30 000 K et varie assez peu en moyenne avec le niveau de décharge (alors que  $n_i$  et  $n_e$  en dépendent évidemment beaucoup). L'intensité du champ électrique  $E(r)$ , donnée par (30), ne dépend donc que très peu des densités  $n_i$  et  $n_e$  des ions et des atomes dans la décharge, pourvu que le régime de diffusion soit toujours ambipolaire.

Revenons à la détermination de la vitesse relative ion-atome  $v_{if}$ . Sous l'effet du champ électrique  $\mathbf{E}(r)$ , les ions acquièrent une vitesse moyenne  $v_{drift}(r)$ , telle que :

$$v_{drift}(r) = \mu_i E(r) \quad (32)$$

On peut mettre, dans un calcul approximatif, l'énergie cinétique moyenne des ions au point  $r$  sous la forme :

$$\frac{1}{2} m v_i^2(r) = \frac{3}{2} k\theta_g + \frac{1}{2} m v_{drift}^2(r) \quad (33)$$

où  $m$  est la masse des ions (et des atomes),  $\theta_g$  la température du gaz d'atomes neutres.

D'après (2a), la probabilité d'échange de charge pour un ion est proportionnelle à  $n_f \bar{v}_{if}(r)$ , où  $\bar{v}_{if}(r)$  est la valeur moyenne du module de la vitesse relative entre ions et atomes ; cette quantité dépend donc de la distance  $r$ .

D'après ce qui précède, on peut la mettre sous la forme :

$$n_f \bar{v}_{if}(r) = n_f \sqrt{\frac{6 k\theta_g}{m} + \mu_i^2 E^2(r)} \quad (34)$$

A ce stade nous faisons l'hypothèse supplémentaire que  $\mu_i$  ne dépend pas du champ électrique  $E$  ; ceci revient à se limiter à des valeurs de  $E$  telles que l'énergie communiquée à l'ion par le champ électrique est faible devant l'énergie d'agitation thermique. Dans ces conditions, on a pour la mobilité de  ${}^3\text{He}^+$  dans  ${}^3\text{He}$  :

$$\mu_i = \frac{\mu_i^0}{n_f} \quad (35)$$

où  $\mu_i^0$  est une constante qui ne dépend ni de la pression ni du champ électrique  $E$  ; d'après [24] on a pour  ${}^3\text{He}^+$  dans  ${}^3\text{He}$  :  $\mu_i^0 = 9\,200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Finalement l'expression (34) se met sous la forme :

$$n_f \bar{v}_{if}(r) = n_f \sqrt{\frac{6 k\theta_g}{m} + \frac{(\mu_i^0)^2}{n_f^2} E^2(r)} \quad (36)$$

Si l'on étudie mathématiquement la quantité (36), on voit qu'aux fortes pressions ( $n_f \rightarrow \infty$ ) elle tend vers  $n_f \sqrt{6 k\theta_g/m}$  (thermalisation des ions), tandis qu'aux faibles pressions ( $n_f \rightarrow 0$ ) elle tend vers la valeur  $\mu_i^0 E(r)$ , pratiquement indépendante de la pression ; remarquons que cette valeur ne dépend pas non plus de la densité des charges (donc du niveau de décharge), puisque nous avons montré que  $E(r)$  n'en dépend pas.

Cette quantité  $n_i \overline{v_{if}}(r)$  n'est cependant pas celle qui intervient dans nos expériences. En effet, nous mesurons une largeur globale  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  pour la résonance ionique, qui correspond à l'ensemble des ions situés à différentes distances  $r$ . Il est très difficile de relier exactement  $\Delta B_i(\omega_1 \rightarrow 0)$  à la quantité (36). Par un raisonnement tout à fait grossier, nous avons effectué, à l'aide d'un calcul-machine, une moyenne  $\overline{v_{if}}$  de  $\overline{v_{if}}(r)$  sur toute la cellule, en tenant compte de la répartition  $n(r)$  des charges données par (29). Ceci nous a donné une estimation de la vitesse moyenne des ions  ${}^3\text{He}^+$  dans nos décharges en fonction de la pression de  ${}^3\text{He}$ . Les valeurs numériques de  $\overline{v_{if}}$  obtenues ne doivent être considérées que comme des bons ordres de grandeur, car elles résultent de beaucoup d'approximations (en particulier la pondération de  $\overline{v_{if}}(r)$  par la répartition  $n(r)$ , la restriction au mode fondamental de diffusion, ainsi que l'hypothèse (35) qui entraîne qu'aux très faibles pressions le calcul n'est pas valable). Cependant, elles suffisent à expliquer qualitativement l'allure des résultats expérimentaux de la figure 4. En effet nous trouvons que l'écart entre cette vitesse ionique moyenne  $\overline{v_{if}}$  et la vitesse thermique est très faible aux pressions fortes : il est de l'ordre de 10 % à  $p = 0,4$  torr et diminue pour  $p$  supérieur à cette valeur ; vers les faibles pressions,  $\overline{v_{if}}$  croît rapidement : on trouve une valeur sensiblement constante pour  $n_i \overline{v_{if}}$ , qui donne pour la largeur de la résonance le même ordre de grandeur que celui de la courbe expérimentale (Fig. 4) aux basses pressions. Remarquons que ce « plateau » théorique ne dépend pas de la densité des charges, de même que les largeurs expérimentales sont indépendantes du niveau de décharge.

Nous pensons donc bien avoir expliqué l'origine physique de la largeur de la résonance  ${}^3\text{He}^+$  dans le domaine de pression étudié. Ceci est d'ailleurs en accord qualitatif avec les résultats préliminaires obtenus à  $\theta_g = 77$  K : sur la figure 5 on observe que la température du gaz a peu d'effet sur la largeur de la résonance à faible pression ( $p \simeq 0,2$  torr) ; ceci vient de ce que la vitesse des ions y est très différente de la vitesse thermique : elle est essentiellement déterminée par le champ électrique qui résulte de la diffusion ambipolaire et qui donc n'a pas de raison de varier beaucoup avec la température.

**3.2.3 Valeur de la section efficace des collisions d'échange de charge.** — La droite en pointillés de la figure 4, asymptote à la courbe expérimentale aux fortes pressions, représente donc l'élargissement de la résonance de  ${}^3\text{He}^+$  par échange de charge lorsque la vitesse des ions est thermique. De sa pente on peut déduire la section efficace des collisions d'échange de charge à très faible énergie. On mesure ainsi (en tenant compte du facteur 2 déjà mentionné, lié à la conservation partielle des cohérences) :

$$\tau_{c.c.}^{-1} = (1,9 \pm 0,4) 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ torr}^{-1} \quad (37)$$

avec

$$v_{if} = \sqrt{\frac{6 k \theta_g}{m}} = 2\,235 \text{ m/s à } 300 \text{ K}$$

d'où l'on déduit par la formule (2a) :

$$\sigma_{c.c.} = (2,7 \pm 0,6) 10^{-15} \text{ cm}^2. \quad (38)$$

La barre d'erreur importante affectée à cette valeur tient au fait que, pour des raisons expérimentales, on n'a pas pu effectuer des mesures à des pressions supérieures à 0,6 torr (voir Fig. 4) : la position de l'asymptote à la courbe n'est pas très précisément déterminée. On peut cependant chercher à comparer cette valeur (38) aux résultats antérieurs ; ceux-ci sont rassemblés p. 251 de [25] ; ils sont théoriques ou bien relatifs à des expériences de jets ioniques, où les énergies des ions  ${}^3\text{He}^+$  sont supérieures à 2 eV. Si l'on tente de les extrapoler aux très faibles valeurs des énergies ioniques, on obtient que  $\sigma_{c.c.}$  est compris entre 1,5 et  $3,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . La valeur (38) que nous avons trouvée est donc en très bon accord avec les résultats antérieurs.

**4. Conclusion.** — De cette étude théorique et expérimentale de la résonance ionique, nous avons tiré des mesures quantitatives de la densité moyenne  $n_i$  des ions  ${}^3\text{He}^+$  dans les décharges. La méthode utilisée est nouvelle. Elle présente l'intérêt de bien s'appliquer à des décharges de très faible intensité ( $n_i \sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ). Si la précision obtenue n'est pas très grande (30 %), la méthode n'est pas susceptible d'être affectée par des erreurs systématiques importantes. Elle s'applique bien dans tout le domaine de pression où le gaz est orientable par le pompage optique.

Nous en avons de plus tiré une mesure de la section efficace  $\sigma_{c.c.}$  des collisions d'échange de charge dans  ${}^3\text{He}$  dans des décharges où les ions sont thermalisés.

Enfin nous avons proposé une interprétation des mécanismes déterminant la largeur de la résonance de  ${}^3\text{He}^+$  dans toute la gamme de pression utilisée. Il était intéressant de comprendre ces mécanismes, de façon à chercher des méthodes pour affiner cette raie optique au maximum. Il serait en effet important d'effectuer une mesure de haute précision du facteur de Landé de l'ion  ${}^3\text{He}^+$  dans l'état fondamental  $1^2\text{S}_{1/2}$ , dans le but de vérifier la dépendance en  $Z^2$  des corrections relativistes prévues théoriquement par l'électrodynamique quantique dans le cas des ions hydrogénoïdes.

**Remerciements.** — Les auteurs tiennent à exprimer leurs vifs remerciements à F. Laloë et R. Barbé pour les nombreuses discussions qu'ils ont eues avec eux.

## Bibliographie

- [1] DEHMELT, H. G. et MAJOR, F. G., *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 213.  
 [2] SCHUESSLER, H. A., FORTSON, E. N. et DEHMELT, H. G., *Phys. Rev.* **187** (1969) 5.  
 [3] GIBBS, H. M. et CHURCHILL, G. G., *Phys. Rev. A* **3** (1971) 1617.  
 [4] SCHUESSLER, H. A. et HOVERSON, S. J., *Phys. Lett.* **43A** (1973) 25.  
 [5] BAKER, S. D., CARTER, E. B., FINDLEY, D. O., HATFIELD, L. L., PHILLIPS, G. C., STOCKWELL, N. D. et WALTERS, G. K., *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 738.  
 [6] MITCHELL, J. K. et FORTSON, E. N., *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1621.  
 [7] LEDUC, M. et LALOE, F., *Opt. Commun.* **3** (1971) 56.  
 [8] HADEISHI, T. et LIU, C. H., *Phys. Rev.* **170** (1968) 145.  
 [9] LIU, C. H., KING, R. L. et STROKE, H. H., *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 209.  
 [10] ACKERMANN, H., ZU PUTLITZ, G. et WEBER, E. W., *Phys. Lett.* **24A** (1967) 567.  
 VON SICHART, F., STOCKMANN, H. J., ACKERMANN, H. et ZU PUTLITZ, G., *Z. Phys.* **236** (1970) 97.  
 [11] WEBER, E. W., *Z. Phys.* **256** (1972) 1.  
 [12] SCHEARER, L. D., *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 629.  
 SCHEARER, L. D. et HOLTON, W. C., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 1214.  
 [13] LEDUC, M., Thèse, Paris (1972).  
 [14] VANDERLINDE, J. et PINARD, M., *Opt. Commun.* **5** (1972) 304.  
 [15] COLEGROVE, F. D., SCHEARER, L. D. et WALTERS, G. K., *Phys. Rev.* **132** (1963) 2561.  
 [16] SCHEARER, L. D., *Ph. D. Thesis*, Rice University (1966).  
 [17] PAVLOVIC, M. et LALOE, F., *J. Physique* **31** (1970) 173.  
 [18] DUPONT-ROC, J., LEDUC, M. et LALOE, F., *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 467.  
 [19] DUPONT-ROC, J., LEDUC, M. et LALOE, F., *J. Physique* **34** (1973) 961 et 977.  
 [20] GREENHOW, R. C., *Phys. Rev.* **136A** (1964) 660.  
 [21] TIMSIT, R. S. et DANIELS, J. M., *Can. J. Phys.* **49** (1971) 545.  
 [22] MILLER, P. A., VERDEYEN, J. T. et CHERRINGTON, B. E., *Phys. Rev.* **4A** (1971) 692.  
 [23] Mc COUKEY, J. W., *J. Opt. Soc. Am.* **59** (1969) 1262.  
 [24] BROWN, S. C., *Introduction to Electrical Discharges in Gases* (J. Wiley ed.) 1966.  
 [25] Mc DANIEL, E. W., *Collision phenomena in ionized gases* (J. Wiley ed.) 1964.  
 [26] ALLIS, W. P. et ROSE, D. J., *Phys. Rev.* **53** (1954) 84.

## ÉTUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DE L'ÉCHANGE DE MÉTASTABILITÉ DANS LE NÉON

M. PINARD et M. LEDUC

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'École Normale Supérieure (\*),  
24, rue Lhomond, 75231 Paris cédex 05, France

(Reçu le 17 décembre 1976, accepté le 10 février 1977)

**Résumé.** — Nous mettons en évidence les collisions d'échange de métastabilité dans le néon entre atomes dans l'état métastable  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  et dans l'état fondamental. Pour cela nous créons par pompage optique une orientation des atomes  $\text{Ne}^*$  portés dans l'état métastable par une décharge dans du néon sous faible pression.

Nous mesurons le taux de relaxation des  $\text{Ne}^*$  par l'élargissement des courbes de résonance magnétique en fonction de la pression de néon. Les expériences portent sur des mélanges isotopiques comportant des proportions variables d'isotopes pairs et de  $^{21}\text{Ne}$ . Après un calcul des transferts d'orientation électronique et nucléaire au cours des collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$ , nous déduisons des mesures d'élargissement une valeur de la section efficace d'échange de métastabilité dans le néon à 300 K :  $\bar{\sigma}^e \approx (22 \pm 6) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Cette valeur est compatible avec des calculs récents effectués à partir de déterminations ab-initio des potentiels moléculaires de  $\text{Ne}_2$ .

**Abstract.** — We study metastability exchange collisions in neon between metastable  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  atoms and Ne ground state atoms. The metastable atoms are created by a weak discharge in neon at low pressure and oriented by optical pumping. We measure the pressure broadening of the  $\text{Ne}^*$  magnetic resonance curves which gives the collisional relaxation rate. The experiments are performed with isotopic mixtures containing different proportions of even isotopes and  $^{21}\text{Ne}$ . We calculate the transfer of electronic and nuclear orientation in  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions. From the pressure broadening measurements we deduce the metastability exchange cross-section in neon at 300 K :  $\bar{\sigma}^e = (22 \pm 6) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . This value is in reasonable agreement with recent predictions based on ab-initio calculations of the  $\text{Ne}_2$  molecular potentials.

**1. Introduction.** — Les collisions atomiques qui se produisent dans les gaz soumis à des décharges ont fait déjà l'objet de très nombreuses études. Des espèces très variées sont présentes dans les décharges : atomes dans des états fondamental, excité ou métastable, molécules, ions atomiques ou moléculaires, électrons etc. De nombreux types de collisions ont lieu entre ces espèces : échange de charge entre atomes et ions, excitation ou ionisation des atomes par collision électronique, transfert d'énergie d'excitation d'un atome à l'autre etc. Pour étudier ces collisions les méthodes les plus couramment employées consistent à observer les changements d'intensité des raies lumineuses émises par le plasma lorsque celui-ci est soumis à une perturbation transitoire (arrêt soudain de la décharge. « chauffage » des électrons, excitation d'une classe d'atomes par

impulsion laser etc.). Dans tous les cas c'est une variation de population atomique qui est détectée.

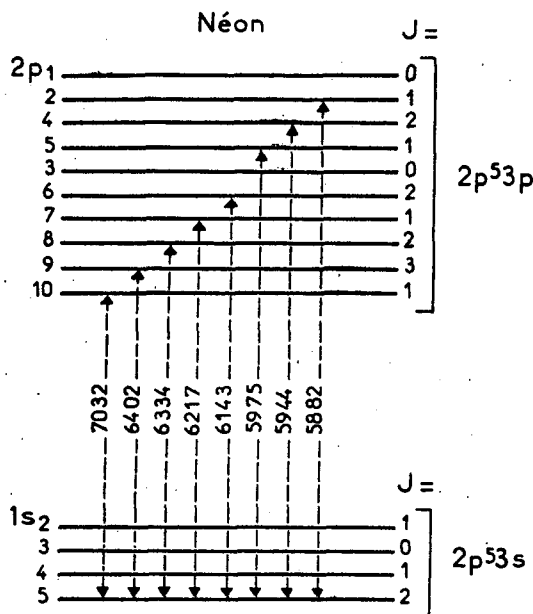
Par comparaison avec les méthodes précédentes, le pompage optique peut souvent apporter des informations différentes. Il consiste à créer une polarisation (orientation ou alignement) pour une catégorie donnée d'atomes. En utilisant le fait que cette polarisation peut se transférer partiellement aux autres espèces atomiques sous l'effet des collisions, on obtient ainsi un moyen d'étude privilégié de ces collisions.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux collisions de transfert résonnant d'excitation entre deux atomes d'un même élément : l'un dans un état métastable, l'autre dans l'état fondamental. Ces collisions dites d'échange de métastabilité se conçoivent aisément dans le cas où les deux atomes entrant en collision appartiennent à deux isotopes différents : le métastable sortant de la collision est un isotope différent du métastable entrant. La section efficace

(\*) Associé au C.N.R.S.

de ce processus est reliée aux caractéristiques des courbes de potentiel de la molécule formée à faible distance internucléaire par les deux atomes entrant en collision. Plus précisément l'échange dépend de la séparation entre les courbes de potentiel  $u$  et  $g$  correspondant à une parité donnée dans une symétrie par rapport au centre internucléaire [1]. C'est pourquoi l'un des intérêts des mesures de section efficace d'échange de métastabilité est l'obtention d'informations sur les potentiels interatomiques. Une telle étude a déjà été menée avec succès dans le cas de  $^3\text{He}$  dans l'état métastable  $2^3S_1$  [2, 3, 4].

Nous présentons ici une extension de ces méthodes au cas du  $\text{Ne}^*$  dans l'état métastable  $^3P_2$  appartenant à la configuration  $2p^5 3s$  (cet état est nommé  $1s_3$  en notation de Paschen, voir la figure 1). La différence



Premières configurations excitées

FIG. 1. — Schéma des premiers niveaux d'énergie de l'atome de néon.

[Energy levels of neon].

essentielle avec le cas de l'hélium est que ce niveau métastable  $^3P_2$  possède un moment cinétique orbital  $L = 1$ , susceptible d'être affecté directement par les interactions électrostatiques qui ont lieu au cours des collisions. C'est pourquoi, en plus de l'échange de métastabilité, des collisions dépolarisantes sans échange avec les atomes dans l'état fondamental sont à considérer comme cause de relaxation possible pour les métastables. De plus les hypothèses nécessaires pour traiter l'aspect angulaire de l'échange sont un peu différentes de celles faites dans le cas de l'hélium. La situation est donc plus compliquée pour le néon que pour l'hélium.

L'orientation par pompage optique de  $\text{Ne}^*(^3P_2)$  a été d'abord obtenue par Schearer [5], qui a mesuré

une section efficace globale de désorientation par collision du  $\text{Ne}^*$  dans du néon naturel (composé essentiellement d'isotopes pairs). La valeur de cette section efficace ( $16 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) est assez faible pour un état P : ceci est dû au fait que le moment orbital de ce niveau, associé à un trou dans une couche interne de l'atome, est relativement bien protégé des perturbations par l'électron  $s$  externe. C'est pourquoi nous avons supposé qu'une fraction non négligeable de la désorientation de  $\text{Ne}^*$  par les collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  pouvait provenir de l'échange de métastabilité. Dans le but de distinguer la contribution des deux types de collisions, nous avons mis à profit le fait que le néon possède un isotope ayant un spin nucléaire  $I = 3/2$ , le  $^{21}\text{Ne}$ . Nous montrons que la comparaison des résultats obtenus pour les isotopes pairs du néon et pour le  $^{21}\text{Ne}$ , étudiés dans des mélanges de composition isotopique variable, permet une détermination des paramètres caractéristiques des différentes collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  et en particulier de la section efficace de l'échange de métastabilité.

Cet article comporte d'abord une étude théorique de l'aspect angulaire des différentes collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  pour les isotopes pairs, le  $^{21}\text{Ne}$  et les mélanges isotopiques. Ensuite nous exposons brièvement la méthode expérimentale et discutons les résultats.

## 2. Etude théorique. — 2.1 CAS DES ISOTOPES PAIRS.

— Le néon naturel est constitué essentiellement de deux isotopes pairs sans spin nucléaire : le  $^{20}\text{Ne}$  et le  $^{22}\text{Ne}$ . Nous étudions ici l'effet des deux types de collisions précédentes sur les atomes métastables d'un gaz composé de ces deux isotopes en proportion quelconque.

Faisons d'abord une remarque sur la grandeur atomique qui est détectée dans notre expérience. Les deux isotopes pairs ont le même facteur de Landé dans le niveau  $^3P_2$  : leurs orientations transversales évoluent à la même fréquence dans le même champ magnétique. Par résonance magnétique (voir § 3) nous détectons donc globalement la somme  $\mathcal{M}$  des orientations  $\mathcal{M}_1$  et  $\mathcal{M}_2$  des deux isotopes pairs.

Dans le mélange nous avons à considérer des collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  qui se produisent aussi bien entre isotopes différents qu'entre isotopes identiques. Pour les collisions dépolarisantes sans échange et pour les collisions d'échange de métastabilité à la température ordinaire, nous faisons l'hypothèse que les sections efficaces  $\sigma$  sont les mêmes pour les collisions *croisées* (entre isotopes différents) que pour les collisions entre mêmes isotopes. Ceci est justifié par l'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre les niveaux  $^3P_2$  de  $^{20}\text{Ne}$  et de  $^{22}\text{Ne}$  (environ 3 GHz [6]), très faible devant l'inverse du temps de collision  $\tau_c$  <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Etant donné l'ordre de grandeur des sections efficaces de dépolarisation et d'échange déterminées dans cet article ( $\sigma \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$  cf. § 3) on a très grossièrement  $\tau_c \sim 10^{-12} \text{ s}$ , soit en unité de fréquence  $1/2 \pi \tau_c \sim 100 \text{ GHz}$ .

et devant l'écart entre les énergies potentielles des états excités  $u$  et  $g$  de la molécule  $\text{Ne}_2^*$  aux distances internucléaires où l'échange se produit à 300 K [7]. De plus nous négligeons, pour le calcul des taux de collision  $\Gamma$ , la petite différence entre les vitesses d'isotopes différents (l'écart entre les vitesses moyennes de  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{22}\text{Ne}$  est de 5 %). Nous écrivons donc dans tous les cas :

$$\Gamma = n\bar{\sigma}v \quad (1)$$

où  $v$  est la vitesse relative moyenne des deux atomes de néon [en supposant une distribution maxwellienne des vitesses aussi bien pour les métastables que pour les atomes dans l'état fondamental <sup>(2)</sup>],  $\bar{\sigma}$  la valeur de la section efficace moyenne sur cette distribution des vitesses et  $n$  la densité des atomes du gaz.

Introduisons quelques notations relatives aux collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$ . Les collisions dépolarisantes sans échange produisent une relaxation des différentes observables électroniques du niveau  $^3\text{P}_2$ . Comme Omont l'a montré [8], la symétrie sphérique du problème entraîne que toutes les composantes d'un moment multipolaire d'ordre tensoriel  $k$  donné relaxent avec la même constante de temps. Pour un niveau de  $J = 2$ , on doit donc définir cinq sections efficaces de relaxation *a priori* différentes :  $\sigma^{(0)}$ ,  $\sigma^{(1)}$ ,  $\sigma^{(2)}$ ,  $\sigma^{(3)}$  et  $\sigma^{(4)}$ .  $\sigma^{(1)}$  est relative à la destruction de l'orientation atomique,  $\sigma^{(2)}$  à celle de l'alignement.  $\sigma^{(0)}$ , qui caractérise la destruction de la population, est ici supposée nulle ; en effet, les processus de transferts collisionnels vers les autres niveaux de structure fine ont des sections efficaces très petites (de l'ordre de  $10^{-19}$  à  $10^{-20}$   $\text{cm}^2$  [9]) devant celles considérées ici (de l'ordre de  $10^{-15}$   $\text{cm}^2$ , cf. § 3) <sup>(3)</sup>. Appelons  $\sigma^e$  la section efficace d'échange de métastabilité. Il n'est pas facile de prédire l'effet de l'échange sur le moment cinétique du métastable  $^3\text{P}_2$  du néon. Dans le cas de l'hélium, nous avons fait l'hypothèse, entièrement vérifiée par l'expérience, que l'échange conserve intégralement le moment cinétique du métastable  $2^3\text{S}_1$  [3, 11] ; mais ce moment cinétique était purement de spin. Dans le cas du métastable  $^3\text{P}_2$  du néon il y a une partie orbitale ( $L = 1$ ) du moment cinétique qui est susceptible d'être directement affectée par l'interaction électrostatique durant la collision. C'est pourquoi nous introduisons les paramètres  $x^{(1)}$  et  $x^{(2)}$  pour représenter la proportion d'orientation et d'alignement du moment cinétique total  $\mathfrak{J}$  qui est transférée du métastable entrant au métastable sortant

de la collision d'échange ( $|x^{(1)}|$  et  $|x^{(2)}| \leq 1$ ). Le métastable orienté (ou aligné) est remplacé par un métastable qui a une orientation (ou un alignement)  $x^{(1)}$  (ou  $x^{(2)}$ ) fois plus petite.

Soient  $n_1$  et  $n_2$  respectivement les densités partielles des isotopes  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{22}\text{Ne}$  dans le gaz,  $n = n_1 + n_2$  étant la densité totale du néon. Considérons d'abord l'effet des collisions *croisées* sur l'orientation  $\mathcal{M}_1$  des métastables de l'isotope 1. Pour les collisions dépolarisantes sans échange, on a :

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = -n_2 \bar{\sigma}^{(1)} v \mathcal{M}_1 \quad (2)$$

tandis que pour les collisions d'échange *croisées*, qui remplacent un métastable d'un isotope par un métastable de l'autre isotope, on a :

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = -n_2 \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_1 + x^{(1)} n_1 \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_2 \quad (3)$$

Les deux types de collisions *croisées* considérées (diffusion et transfert d'excitation) ont lieu entre particules discernables puisque constituées d'isotopes différents. On peut donc ajouter les deux probabilités de relaxation données par les équations (2) et (3) pour obtenir la relaxation totale de l'aimantation  $\mathcal{M}_1$ . Le même résultat est applicable à l'aimantation  $\mathcal{M}_2$  en intervertissant partout les indices 1 et 2.

Considérons maintenant l'effet des collisions entre deux mêmes isotopes. L'indiscernabilité des particules pose un problème, lié à l'application du principe de Pauli au traitement de la collision. En effet il est clair que, si les deux noyaux sont identiques, on ne peut plus distinguer le processus de diffusion dans l'angle  $\theta$  et celui d'échange dans l'angle  $\pi - \theta$  (angles repérés dans le système du centre de masse). Il existe donc un terme d'interférence non nul entre les deux processus. Cependant nous faisons ici l'hypothèse de le négliger : en effet à 300 K la déviation des noyaux au cours des collisions  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  est toujours très faible (voir par exemple le calcul effectué p. 331, tome 1 de [12] pour un modèle de type *sphères dures*), si bien qu'il n'y a pratiquement pas de recouvrement entre les lobes de distribution angulaire des métastables produits par la diffusion simple et par l'échange ; de plus, s'il n'est pas strictement nul, le terme d'interférence produit dans les sections efficaces différentielles des oscillations qui doivent être largement *brouillées* par les différentes moyennes à effectuer sur les angles de diffusion  $\theta$  et sur les énergies des atomes. Dans ces conditions on comprend bien que (mais nous ne donnerons pas ici la démonstration, qui alourdirait cet exposé) que, si l'on applique le postulat de symétrisation dans l'échange des deux noyaux, on trouve finalement que les éléments de la matrice de collision sont les mêmes pour des particules indiscernables et pour des particules discernables.

En résumé, pour deux atomes  $\text{Ne}^*-\text{Ne}$  du même

<sup>(2)</sup> Nous admettons que dans nos expériences (voir § 3) la pression est suffisante pour que les atomes métastables se trouvent en régime de diffusion avant leur destruction sur les parois.

<sup>(3)</sup> Cette hypothèse est justifiée également par l'ordre de grandeur des écarts énergétiques entre les niveaux de structure fine de la configuration  $2p^5 3s$  :  $\Delta E_{\text{SF}} \sim 10^4$  GHz [10] ; pour un temps de collision  $\tau_c \sim 10^{-12}$  s, on a bien

$$\frac{1}{2\pi\tau_c} \sim 100 \text{ GHz} < \Delta E_{\text{SF}}$$

isotope pair, nous écrivons l'effet des collisions dépolarisantes sans échange sous la forme :

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = -n_1 \bar{\sigma}^{(1)} v \mathcal{M}_1 \quad (4)$$

celui de l'échange :

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = -(1 - x^{(1)}) n_1 \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_1 \quad (5)$$

puis nous additionnons ces deux probabilités de relaxation. Si nous ajoutons l'effet des collisions croisées et celui des collisions entre mêmes isotopes, nous trouvons :

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = -n \bar{\sigma}^{(1)} v \mathcal{M}_1 - [(1 - x^{(1)}) n_1 + n_2] \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_1 + x^{(1)} n_1 \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_2 \quad (6)$$

$$\frac{d\mathcal{M}_2}{dt} = -n \bar{\sigma}^{(1)} v \mathcal{M}_2 - [(1 - x^{(1)}) n_2 + n_1] \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_2 + x^{(1)} n_2 \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}_1 \quad (7)$$

d'où en additionnant (6) et (7) :

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = -n \bar{\sigma}^{(1)} v \mathcal{M} - (1 - x^{(1)}) n \bar{\sigma}^e v \mathcal{M}. \quad (8)$$

En utilisant (1) on peut donc écrire le taux de destruction de l'orientation des métastables Ne\* par les collisions Ne\*-Ne dans un mélange d'isotopes pairs sous la forme :

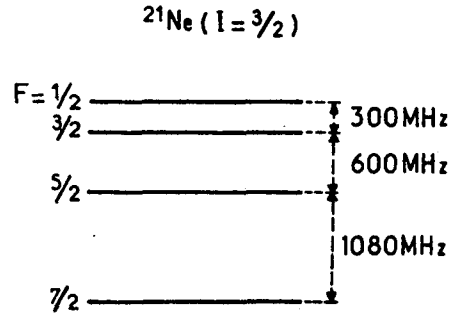
$$\Gamma^{(1)} + (1 - x^{(1)}) \Gamma^e. \quad (9)$$

De la même façon on trouve pour l'alignement :

$$\Gamma^{(2)} + (1 - x^{(2)}) \Gamma^e. \quad (10)$$

**2.2 CAS DE  $^{21}\text{Ne}$ .** — Nous faisons ici encore les mêmes hypothèses que dans le cas des isotopes pairs (les atomes de  $^{21}\text{Ne}$  sont supposés avoir la même vitesse  $v$  que les isotopes pairs; on néglige les effets d'interférence entre diffusion et échange). Cependant nous traitons à part le cas du  $^{21}\text{Ne}$ , à cause du problème particulier posé par l'existence de son spin nucléaire  $I = 3/2$ . Le niveau métastable  $^3P_2$  se décompose en quatre sous-niveaux hyperfins  $F$ , dont la disposition est indiquée sur la figure 2 [13]. Ces sous-niveaux  $F$  ont des facteurs de Landé différents entre eux et différents de celui des isotopes pairs; en champ magnétique suffisamment fort, les résonances de tous ces niveaux sont distinctes (cf. § 3) : on détecte donc séparément les aimantations des différents sous-niveaux  $F$ .

Nous allons calculer le taux de disparition de l'orientation transversale de chacun des sous-niveaux  $F$  sous l'effet des collisions Ne\*-Ne. Pour faire ce calcul il faut savoir comment les variables



Structure hyperfine du niveau  $^3P_2(1s_5)$

FIG. 2.

électroniques et nucléaires du métastable sont affectées par les collisions. Comme celles-ci durent un temps  $\tau_c$  très court, on peut supposer que le couplage hyperfin entre les variables électronique et nucléaire n'a pas le temps d'agir pendant la durée des collisions (\*). Cette approximation, largement utilisée et vérifiée, a deux conséquences :

— comme la collision n'agit directement que sur les variables électroniques, on voit que les variables nucléaires du métastable et du fondamental sont in affectées : dans le processus de diffusion sans échange le métastable conserve totalement ses grandeurs nucléaires, dans le processus d'échange les grandeurs nucléaires du fondamental entrant dans la collision sont intégralement transférées au métastable sortant de la collision ;

— la partie électronique de Ne\* est modifiée de la même façon au cours de la collision en présence ou en l'absence de spin nucléaire. Puisqu'on néglige la petite différence de vitesse moyenne des atomes  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{21}\text{Ne}$ , on peut décrire l'effet des deux types de collision sur les grandeurs électroniques du métastable de  $^{21}\text{Ne}$  par les mêmes paramètres que ceux introduits au paragraphe précédent ( $\Gamma^{(1)}$ ,  $x^{(1)}$ ,  $\Gamma^{(2)}$ ,  $x^{(2)}$ ,  $\Gamma^e$ ).

**2.2.1 Collisions d'échange de métastabilité.** — Nous allons exprimer l'orientation transversale dans le sous-niveau hyperfin  $F$  après collision  $\langle F_+ \rangle'_F$  en fonction de l'orientation transversale avant collision  $\langle F_+ \rangle_F$ . Pour cela il faut connaître la matrice densité  $\rho'_m$  du métastable sortant de la collision. On voit que la partie nucléaire de  $\rho'_m$  est  $\rho_f$ , matrice densité du fondamental avant collision. De plus le métastable sortant a une orientation

$$\langle \mathbf{J} \rangle' = x^{(1)} \langle \mathbf{J} \rangle$$

(\*) Les écarts énergétiques  $\Delta E_{\text{shf}}$  entre les sous-niveaux hyperfins du métastable  $^3P_2$  sont indiqués sur la figure 2.

On voit que  $\Delta E_{\text{shf}} \sim 1000 \text{ MHz}$ , on a donc bien

$$\Delta E_{\text{shf}} \ll \frac{1}{2\pi\tau_c} \sim 100 \text{ GHz}.$$



si  $\langle J \rangle$  est l'orientation du métastable entrant. La partie électronique de  $\rho'_m$  s'écrit donc, en supposant qu'il n'existe que de l'orientation dans ce niveau :

$$\text{Tr}_n \rho'_m = \frac{1}{2J+1} \times \left[ 1 + \frac{3}{J(J+1)} x^{(1)} [\langle J_x \rangle J_x + \langle J_y \rangle J_y + \langle J_z \rangle J_z] \right] \quad (11)$$

où  $\text{Tr}_n$  représente la trace sur les variables nucléaires.

Les parties nucléaire et électronique de  $\rho'_m$  juste après collision sont incorrélatées, car elles proviennent de deux atomes différents. Donc on peut écrire :

$$\rho'_m = \rho_f \otimes \text{Tr}_n \rho'_m. \quad (12)$$

On peut maintenant calculer

$$\langle F_+ \rangle'_F = \text{Tr} \{ P_F \rho'_m P_F F_+ \},$$

où  $P_F$  est le projecteur sur le sous-niveau hyperfin F. On voit qu'il y a deux contributions à l'orientation transversale  $\langle F_+ \rangle'_F$  : l'une due à l'orientation nucléaire transversale du fondamental  $\langle I_+ \rangle_f$ , l'autre due à la conservation partielle de l'orientation électronique du métastable  $x^{(1)} \langle J_+ \rangle$ .

Nous supposons que le couplage entre les orientations transversales du fondamental et du métastable dû à l'échange de métastabilité est non séculaire, ce qui nous permet de négliger la contribution due à  $\langle I_+ \rangle_f$ . Cette hypothèse est vérifiée si  $\omega_F - \omega_1 > \Gamma^e$  ( $\omega_F$  et  $\omega_1$  étant respectivement les fréquences de Larmor du niveau hyperfin F du métastable et du niveau fondamental). Il faut calculer la contribution due à  $\langle J_+ \rangle$ . On obtient après calcul :

$$\langle F_+ \rangle'_F = \frac{2F+1}{2(2I+1)J(J+1)} \times \frac{[F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)]}{2J+1} x^{(1)} \langle J_+ \rangle. \quad (13)$$

Il reste à expliciter  $\langle J_+ \rangle$ , l'orientation électronique transversale avant collision.  $\langle J_+ \rangle$  s'exprime en fonction des orientations  $\langle F_+ \rangle_F$  dans les sous-niveaux hyperfins F (cohérences Zeeman) et aussi en fonction des cohérences hyperfines ; nous allons ici négliger l'effet de ces dernières, car elles précèdent avec des pulsations  $(E_F - E_{F'})/\hbar$  très grandes devant le taux de répétition  $\Gamma^e$  des collisions d'échange (une justification plus précise de cette hypothèse est donnée par exemple dans le cas de l'hélium dans la note (3) p. 965 de la référence [11]). On peut donc écrire :

$$\langle J_+ \rangle = \sum_F \frac{J \cdot F}{F^2} \langle F_+ \rangle_F = \sum_F \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \langle F_+ \rangle_F. \quad (14)$$

On voit, en reportant l'équation (14) dans l'équation (13), que  $\langle F_+ \rangle'_F$  s'exprime en fonction des orientations transversales de tous les sous-niveaux hyperfins. Cependant on peut faire l'hypothèse qu'il n'y a pas circulation de cohérence entre sous-niveaux F différents : ceci implique que les résonances des différents sous-niveaux hyperfins soient bien séparées (si leurs largeurs sont du même ordre de grandeur que  $\Gamma^e$ , ceci équivaut à l'hypothèse :  $\omega_F - \omega_{F'} > \Gamma^e$ ).

On obtient ainsi :

$$\langle F_+ \rangle'_F = \alpha_F x^{(1)} \langle F_+ \rangle_F \quad (15)$$

avec

$$\alpha_F = \frac{[F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)]^2 (2F+1)}{2(2I+1)J(J+1)(2J+1)2F(F+1)} \quad (16)$$

$\alpha_F x^{(1)}$  est la proportion d'orientation transversale conservée dans le sous-niveau F par une collision d'échange de métastabilité. Le taux de relaxation de l'orientation transversale du sous-niveau F lié à l'échange est donc :

$$(1 - \alpha_F x^{(1)}) \Gamma^e \quad (17)$$

$\alpha_F$  est un coefficient angulaire qui ne dépend que des nombres quantiques des niveaux intéressés. Pour un niveau de  $J = 1$ ,  $I = 1/2$ , on retrouve bien pour  $F = 1/2$  et  $3/2$  les valeurs  $2/9$  et  $5/9$  qui avaient déjà été calculées dans le cas de  $^3\text{He}$  [3, 11]. Dans le cas de  $^{21}\text{Ne}^*$ , où  $J = 2$  et  $I = 3/2$ , on obtient pour  $\alpha_F$  les valeurs numériques indiquées sur le tableau 1.

2.2.2 *Collisions dépolarisantes sans échange.* — Ici encore nous cherchons à calculer le taux de disparition de l'orientation transversale dans chaque sous-niveau F.

Considérons d'abord le cas très simple où la collision est forte : l'atmosphère électronique est isotrope après collision, c'est-à-dire que les cinq taux de relaxation  $\Gamma^{(k)}$  sont égaux entre eux (soit  $\Gamma$  leur valeur commune). Un calcul tout à fait analogue à celui du paragraphe précédent peut être développé, pour obtenir  $\langle F_+ \rangle'_F$  après collision en fonction de  $\langle F_+ \rangle_F$  avant collision : il suffit d'échanger les rôles de  $I$  et de  $J$  dans les formules précédentes, car ici ce sont les variables *électroniques* qui sont détruites par la collision et les variables nucléaires qui sont conservées (c'était le contraire pour l'échange de métastabilité). Le taux de relaxation de l'orientation transversale du sous-niveau F lié aux collisions désorientantes sans échange (supposées fortes) est donc :

$$\Gamma(1 - \beta_F) \quad (18)$$

avec :

$$\beta_F = \frac{[F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)]^2 (2F+1)}{2(2J+1)I(I+1)(2I+1)2F(F+1)}. \quad (19)$$

Les valeurs de  $\beta_F$  sont indiquées sur le tableau I pour  $\text{Ne}^*(^3P_2)$ .

TABLEAU I

Taux de conservation de l'orientation transversale d'un niveau de  $J = 2, I = 3/2$  pour ses divers sous-niveaux hyperfins F, sous l'effet de différentes collisions :

$\alpha_F$  = collisions d'échange de métastabilité  
 $\beta_F$  = collisions dépolarisantes (fortes) sans échange.

Conservation rate of the transverse orientation of a  $J = 2, I = 3/2$  level in each F hyperfine sublevel for different collisions :  $\alpha_F$  : metastability exchange collisions ;  $\beta_F$  : strong depolarizing collisions without exchange.

F =	7/2	5/2	3/2	1/2
$\alpha_F$	0,343	0,173	0,080	0,050
$\beta_F$	0,308	0,096	0,008	0,020

Cependant en général l'hypothèse de collision forte n'est pas vérifiée : les différents taux de relaxation  $\Gamma^{(k)}$  ne sont pas égaux. Le taux de relaxation  ${}^{FF}\Gamma^{(1)}$  de l'orientation d'un sous-niveau F de l'isotope ayant un spin nucléaire s'exprime par une combinaison linéaire des différents taux de relaxation  $\Gamma^{(k)}$  de l'isotope pair (sans spin nucléaire). Le calcul a été effectué par Faroux [14] toujours dans les mêmes hypothèses que précédemment (spin nucléaire non affecté par la collision, interaction hyperfine négligeable pendant la durée de la collision). D'après la référence [14], p. 92, on a :

$${}^{FF}\Gamma^{(1)} = (2F + 1)^2 \sum_k (2k + 1) \Gamma^{(k)} \times \sum_{k'} (2k' + 1) \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & F \\ k & k' & 1 \end{Bmatrix}^2 \quad (20)$$

$k$  varie de 0 à  $2J, k'$  de 0 à  $2I$ . On rend cette expression plus maniable en développant le coefficient  $9j$  selon l'équation (3.25) de [15] :

$$\sum_{k'} (2k' + 1) \begin{Bmatrix} J & I & F \\ J & I & F \\ k & k' & 1 \end{Bmatrix}^2 = \sum_x (2x + 1) \begin{Bmatrix} 1 & I & x \\ J & F & F \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} I & k & x \\ J & F & J \end{Bmatrix}^2 \quad (21)$$

La sommation sur  $x$  est étendue à toutes les valeurs positives demi-entières qui ne rendent nul aucun des deux coefficients  $6j$  de la formule (21). Les valeurs de  ${}^{FF}\Gamma^{(1)}$  pour un niveau de  $J = 2, I = 3/2$  sont indiquées sur le tableau II. Il est clair que si tous les  $\Gamma^{(k)}$  sont égaux, on retrouve le résultat (18) donné plus haut pour une collision forte (la somme des coefficients d'une ligne du tableau II est égale à  $(1 - \beta_F)$ , avec les valeurs de  $\beta_F$  portées dans le tableau I).

TABLEAU II

Taux de désorientation  ${}^{FF}\Gamma^{(1)}$  du sous-niveau F d'un niveau de  $J = 2, I = 3/2$ , en fonction des taux de relaxation  $\Gamma^{(k)}$  de l'isotope pair correspondant.

Disorientation rate  ${}^{FF}\Gamma^{(1)}$  of the F sublevel of a  $J = 2, I = 3/2$  level as a function of the relaxation rate  $\Gamma^{(k)}$  of the corresponding even isotope.

F = 7/2	$0,48 \Gamma^{(1)} + 0,19 \Gamma^{(2)} + 0,02 \Gamma^{(3)} + 0,00 \Gamma^{(4)}$
F = 5/2	$0,34 \Gamma^{(1)} + 0,29 \Gamma^{(2)} + 0,25 \Gamma^{(3)} + 0,02 \Gamma^{(4)}$
F = 3/2	$0,20 \Gamma^{(1)} + 0,48 \Gamma^{(2)} + 0,11 \Gamma^{(3)} + 0,19 \Gamma^{(4)}$
F = 1/2	$0,07 \Gamma^{(1)} + 0,15 \Gamma^{(2)} + 0,28 \Gamma^{(3)} + 0,48 \Gamma^{(4)}$

Enfin, comme dans le cas des isotopes pairs, nous faisons la somme des taux de relaxation calculés aux § 2.2.1 et 2.2.2.

2.3 CAS DES MÉLANGES D'ISOTOPES PAIRS ET IMPAIRS.

— Pour terminer nous étudions les collisions entre un isotope pair du néon et un atome de  ${}^{21}\text{Ne}$ . Rien n'est changé par rapport aux cas 2.1 et 2.2 en ce qui concerne les collisions désorientantes sans échange. En effet seule l'atmosphère électronique de l'atome perturbateur (dans l'état fondamental) interagit directement avec le métastable, son éventuel spin nucléaire jouant le rôle de spectateur.

Par contre, pour l'échange de métastabilité, les collisions entre isotopes pair et impair diffèrent des cas étudiés plus haut et en particulier des collisions croisées entre isotopes pairs envisagées au § 2.1. En effet nous avons vu que les orientations trans-

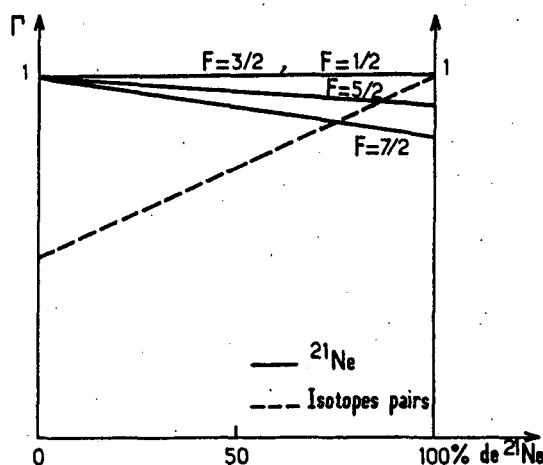


FIG. 3. — Taux de relaxation  $\Gamma$  de  $\text{Ne}^*({}^3\text{P}_2)$  sous l'effet des collisions d'échange de métastabilité  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  dans des mélanges d'isotopes pairs et de  ${}^{21}\text{Ne}$ . La figure est tracée pour  $x^{(1)} = 0,5$  ( $x^{(1)}$  : taux de conservation de l'orientation électronique au cours de l'échange).  $\Gamma$  est donné en unité  $\Gamma^*$  (taux d'échange).

[Relaxation rate  $\Gamma$  of  $\text{Ne}^*({}^3\text{P}_2)$  by metastability exchange collisions in mixtures of even isotopes and  ${}^{21}\text{Ne}$ . The figure is drawn with  $x^{(1)} = 0,5$  ( $x^{(1)}$  : conservation rate of the electronic orientation during the exchange collision).  $\Gamma$  is given in units of  $\Gamma^*$  ( $\Gamma^*$  : exchange rate).]

versales des métastables d'isotopes pair et impair précèdent à des fréquences différentes : elles ne peuvent donc pas se transférer efficacement entre métastables d'isotopes pair et impair sous l'effet de l'échange. En d'autres termes l'échange de métastabilité entre isotopes pair et impair est équivalent à un processus de *quenching*, qui relaxe toutes les observables du métastable avec le même temps  $1/\Gamma^e$ . Si l'on reprend les calculs du § 2.1 dans ce cas, en appelant 1 l'isotope pair et 2 l'isotope impair, le raisonnement précédent revient à supprimer le 2<sup>e</sup> terme au 2<sup>e</sup> membre de l'équation (3). On doit ensuite y ajouter l'équation (5) inchangée et on obtient pour l'évolution de  $\mathcal{M}_1$  sous l'effet de l'échange :

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = - [n_2 + n_1(1 - x^{(1)})] \bar{\sigma}_e v \mathcal{M}_1 \quad (22)$$

et une équation analogue pour  $\mathcal{M}_2$  en interchangeant les indices 1 et 2. Remarquons qu'ici on ne calcule pas l'évolution de la somme  $\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2$  comme au § 2.1, puisqu'on détecte séparément les résonances des métastables d'isotopes pair et impair.

Ces résultats sont représentés sur la figure 3 : le taux de désorientation par échange du métastable d'un isotope pair en traces dans du  $^{21}\text{Ne}$  est égal à  $\Gamma^e$  ; il en va de même pour tous les sous-niveaux F du métastable de  $^{21}\text{Ne}$  en traces dans des isotopes pairs. Les autres extrémités du diagramme ont été calculées plus haut : pour des isotopes pairs, on trouve  $(1 - x^{(1)}) \Gamma^e$  [cf. (9), § 2.1] et pour les différentes composantes F de  $^{21}\text{Ne}$ , on a  $(1 - \alpha_F x^{(1)}) \Gamma^e$

[cf. (17), § 2.2]. Pour des compositions intermédiaires du mélange isotopique, on a une variation linéaire entre les deux limites précédentes [cf. équation (22)].

**3. Etude expérimentale.** — 3.1 PRINCIPLE DES MESURES. — La méthode expérimentale employée consiste à mesurer la largeur des courbes de résonance magnétique du niveau métastable  $^3\text{P}_2$  du néon à différentes pressions de néon. L'élargissement proportionnel à la pression fournit le taux de destruction de l'observable atomique détectée (orientation ou alignement). Les mesures ont été effectuées dans différents mélanges isotopiques. Celles dans le  $^{21}\text{Ne}$  pur ont été possibles grâce à l'isotope de très haute pureté (99,2 %) qui nous a été fourni par le laboratoire R. Bernas. Celles sur les isotopes pairs ont été effectuées avec du néon naturel qui ne contient pratiquement pas de  $^{21}\text{Ne}$ . Enfin d'autres mesures ont utilisé un mélange enrichi à 50 % de  $^{21}\text{Ne}$  (fourni par Oak Ridge Laboratory).

Nous avons rassemblé sur le tableau III les élargissements prévus théoriquement (cf. § 2) pour les différentes expériences effectuées. La première ligne donne le taux de désorientation du niveau  $^3\text{P}_2$  des isotopes pairs dans du néon naturel ; nous le notons  $\Gamma_A$  ; on voit que l'expression de  $\Gamma_A$  fait intervenir trois paramètres inconnus ( $\Gamma^{(1)}$ ,  $\Gamma^e$  et  $x^{(1)}$ ) : il est clair que la seule mesure de  $\Gamma_A$  est insuffisante pour les déterminer tous les trois. La deuxième ligne du tableau III est relative au taux de désorientation du niveau  $^3\text{P}_2$  des mêmes isotopes pairs dans un mélange enrichi à 50 % de  $^{21}\text{Ne}$  (cf. § 2.3) :  $\Gamma_B$

TABLEAU III

*Taux de destruction de l'orientation et de l'alignement du métastable  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  par collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  dans les différentes expériences décrites dans cet article*

*Loss rate of orientation and alignment of the  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  metastable state by  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions for the different experiments described in this paper*

Taux de destruction de :	Expression théorique	Valeur expérimentale (kHz par torr)
L'orientation du $^3\text{P}_2$ des isotopes pairs dans du néon naturel (isotopes pairs)	$\Gamma_A = \Gamma^{(1)} + [1 - x^{(1)}] \Gamma^e$	$700 \pm 25$
L'orientation du $^3\text{P}_2$ des isotopes pairs dans un mélange 50 % de $^{21}\text{Ne}$ , 50 % d'isotopes pairs	$\Gamma_B = \Gamma^{(1)} + [1 - 0,5 x^{(1)}] \Gamma^e$	$965 \pm 40$
L'orientation du $^3\text{P}_2(F = 7/2)$ du $^{21}\text{Ne}$ dans du $^{21}\text{Ne}$ pur	$\Gamma_C = 0,48 \Gamma^{(1)} + 0,19 \Gamma^{(2)} + (1 - 0,34 x^{(1)}) \Gamma^e$	$990 \pm 35$
L'alignement du $^3\text{P}_2$ des isotopes pairs dans du néon naturel	$\Gamma_D = \Gamma^{(2)} + (1 - x^{(2)}) \Gamma^e$	$1\ 080 \pm 40$
L'alignement du $^3\text{P}_2$ des isotopes pairs dans un mélange 50 % de $^{21}\text{Ne}$ , 50 % d'isotopes pairs	$\Gamma_E = \Gamma^{(2)} + (1 - 0,5 x^{(2)}) \Gamma^e$	$1\ 300 \pm 50$
L'orientation du $^3\text{P}_2(F = 7/2)$ de $^{21}\text{Ne}$ dans un mélange 50 % de $^{21}\text{Ne}$ , 50 % d'isotopes pairs	$\Gamma_F = 0,48 \Gamma^{(1)} + 0,19 \Gamma^{(2)} + (1 - 0,17 x^{(1)}) \Gamma^e$	$1\ 100 \pm 100$

diffère de  $\Gamma_A$  (rappelons que les collisions d'échange de métastabilité entre  $^{21}\text{Ne}$  et isotope pair sont équivalentes à du *quenching*). Pour obtenir une troisième combinaison des paramètres inconnus, nous avons mesuré le taux de désorientation du sous-niveau hyperfin  $F = 7/2$  du niveau  $^3P_2$  du  $^{21}\text{Ne}$  dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur. Nous l'avons noté  $\Gamma_c$ . L'expression de  $\Gamma_c$  est tirée des tableaux I et II; pour les collisions dépolarisantes sans échange, nous avons négligé les termes en  $\Gamma^{(3)}$  et  $\Gamma^{(4)}$  qui figurent dans le tableau II, car ils sont affectés de coefficients très petits. On voit sur le tableau III que  $\Gamma_c$  fait intervenir un paramètre inconnu supplémentaire  $\Gamma^{(2)}$ , taux de destruction de l'alignement des isotopes pairs. A ce stade, on pourrait penser à mesurer dans les mêmes conditions le taux de désorientation d'un autre sous-niveau hyperfin de  $^{21}\text{Ne}$ . Cependant on voit sur le tableau II que cela introduirait deux paramètres supplémentaires ( $\Gamma^{(3)}$  et  $\Gamma^{(4)}$ ). De plus le découplage hyperfin (cf. § 3.2) rend très difficile l'interprétation des mesures pour les sous-niveaux autres que  $F = 7/2$ .

C'est pourquoi nous avons été amenés à mesurer le taux de destruction de l'alignement du niveau  $^3P_2$  des isotopes pairs, soit dans du néon naturel (noté  $\Gamma_D$ ), soit dans un mélange enrichi à 50 % de  $^{21}\text{Ne}$  (noté  $\Gamma_E$ ).

Au total, les cinq élargissements que nous avons mesurés (cf. tableau III) sont des combinaisons indépendantes des cinq paramètres inconnus :  $\Gamma^{(1)}$ ,  $\Gamma^{(2)}$ ,  $\Gamma^*$ ,  $\alpha^{(1)}$  et  $\alpha^{(2)}$ . Ils nous permettent donc en principe de déterminer tous ces paramètres.

A titre de confirmation, nous avons mesuré en plus un 6<sup>e</sup> élargissement (noté  $\Gamma_F$  sur le tableau III), relatif à l'orientation du sous-niveau  $F = 7/2$  de  $^{21}\text{Ne}$  dans le mélange contenant 50 % d'isotopes pairs et 50 % de  $^{21}\text{Ne}$ . Remarquons que l'expression de  $\Gamma_F$  est une combinaison linéaire des élargissements précédents.

3.2 DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE. — Le montage expérimental est schématisé sur la figure 4. Il est décrit en détail par exemple dans la référence [16]. Il comporte un faisceau de pompage, issu d'une lampe  $L_1$ ; ce faisceau est circulairement polarisé par l'ensemble polariseur  $P_1$ , lame quart d'onde  $A_1$ ,

lorsqu'on veut créer de l'orientation; pour créer de l'alignement l'ensemble  $P_1 A_1$  est supprimé. Pour détecter l'orientation nous utilisons un faisceau annexe faiblement incliné par rapport à la direction de pompage. Ce faisceau qui comporte une lame quart d'onde tournante est décrit dans la référence [17]. L'alignement est détecté sur l'absorption par la cellule du faisceau de pompage non polarisé. Les filtres interférentiels  $FI_1$  et  $FI_2$  situés devant les photomultiplicateurs  $PM 1$  et  $PM 2$  sont centrés à la longueur d'onde  $\lambda = 6402 \text{ \AA}$  (transition  $1s_5-2p_9$ , en notation de Paschen (voir Fig. 1)). La cellule est une sphère de pyrex reliée à un cylindre de grand volume (environ 2 litres). Une décharge HF est entretenue dans la sphère seule; le cylindre joue le rôle d'un réservoir de gaz qui assure une pression dans la cellule bien constante dans le temps. De façon à avoir une forte densité de métastables du néon, nous opérons dans des mélanges hélium-néon; la pression d'hélium est la même dans toutes les cellules ( $p = 50 \text{ mtorr}$ ). La pression de néon varie entre 3 et 40 mtorr.

Le champ statique  $B_0$ , parallèle à la direction du pompage, a une intensité de quelques Gauss. Le champ oscillant  $B_1 \cos 2\pi\nu t$  a une fréquence  $\nu$  que l'on fait varier entre 1 et 3 MHz. Pour les mesures relatives au  $^{21}\text{Ne}$ , le choix de  $\nu$  résulte d'un compromis entre deux exigences: d'une part il faut séparer le mieux possible les résonances des différents sous-niveaux hyperfins  $F$  (rappelons qu'une des hypothèses du calcul du § 2.2.1 est que l'échange de métastabilité n'introduit pas de circulation de cohérence entre les différents niveaux  $F$ ); d'autre part, le champ  $B_0$  où se produit la résonance étudiée doit être suffisamment faible pour que le découplage hyperfin soit négligeable devant la largeur mesurée. On peut calculer ce découplage par la méthode des perturbations <sup>(5)</sup>. On constate qu'il est nettement moins important pour le sous-niveau  $F = 7/2$  que pour les autres. Si l'on appelle  $\delta$  l'écart entre les différentes composantes de la résonance lié à ce découplage, on trouve par exemple (voir <sup>(5)</sup>): pour  $\nu = 1 \text{ MHz}$ ,  $\delta = 0,25 \text{ kHz}$  pour  $F = 7/2$  et  $\delta = 0,95 \text{ kHz}$  pour  $F = 5/2$ . Dans une expérience où les largeurs de résonances mesurées vont de 4 à 40 kHz, ceci entraîne

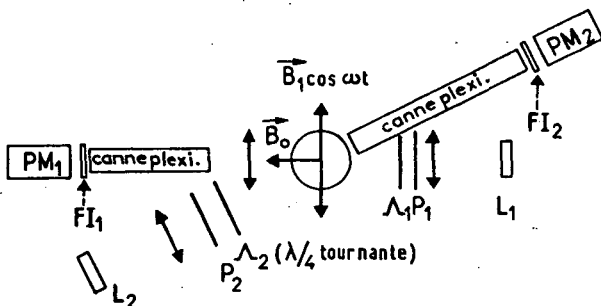


Schéma du montage expérimental

FIG. 4.

<sup>(5)</sup> Dans un champ magnétique faible, on peut prendre une base d'états  $|F, m_F\rangle$  pour décrire les niveaux d'énergie de  $\text{Ne}^*$ . Un calcul de perturbations au 2<sup>e</sup> ordre donne la valeur de  $\Delta E(F, m_F)$ , la petite correction à l'énergie des niveaux  $|F, m_F\rangle$  introduite par le Hamiltonien Zeeman. On trouve ainsi :

— pour  $F = 7/2$  :

$$\Delta E\left(\frac{7}{2}, m_F\right) = \frac{(g_1 \mu_B B_0)^2}{E_{7/2} - E_{5/2}} \times \frac{2}{49} \times \left[ \left(\frac{7}{2}\right)^2 - m_F^2 \right]$$

— pour  $F = 5/2$  :

$$\Delta E\left(\frac{5}{2}, m_F\right) = (g_1 \mu_B B_0)^2 \left\{ \frac{7}{50} \left[ \left(\frac{5}{2}\right)^2 - m_F^2 \right] + \frac{2}{49} \left[ \left(\frac{7}{2}\right)^2 - m_F^2 \right] \right\}$$

une erreur inférieure aux incertitudes expérimentales pour le niveau  $F = 7/2$ ; il n'en est pas de même pour le niveau  $F = 5/2$  (ainsi d'ailleurs que pour tous les autres niveaux  $F$ ). Pour diminuer  $\delta$  on pourrait songer à diminuer  $\nu$  (car  $\delta$  croît comme  $\nu^2$ ), mais alors les résonances des niveaux  $F = 7/2$  et  $F = 5/2$  (dont les facteurs de Landé  $g_{7/2} = 0,86$  et  $g_{5/2} = 0,94$  sont très proches) ne seraient plus assez séparées. En pratique, nous n'avons pu mesurer que les élargissements du sous-niveau  $F = 7/2$  du métastable de  $^{21}\text{Ne}$ .

**3.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.** — La figure 5 montre un exemple des enregistrements obtenus en orientation : il a été effectué avec une cellule contenant un mélange de néon enrichi à 50 % de  $^{21}\text{Ne}$ ; on distingue les 4 résonances bien séparées des sous-niveaux  $F$  du métastable du  $^{21}\text{Ne}$ , ainsi que la résonance des isotopes pairs. Ces signaux correspondent à un taux de modulation de l'ordre de  $10^{-3}$  pour la lumière du faisceau croisé absorbée par les métastables. Ils sont obtenus après détection synchrone, avec une constante de temps d'intégration d'une seconde. On sait que [18] par une telle méthode on ne détecte que l'orientation atomique; nous avons bien vérifié que les courbes obtenues sont purement Lorentziennes. Leur demi-largeur  $\Delta\omega$  est telle que  $\Delta\omega^2$  est une fonction linéaire de  $\omega_1^2$ , puissance du champ RF; la valeur de  $\Delta\omega$  extrapolée à  $\omega_1$  nul donne le taux de destruction de l'orientation atomique.

Dans le cas de l'alignement, les courbes de résonance ne sont plus Lorentziennes; elles ont une forme dite de *Majorana-Brossel* [19] que nous avons recalculée. Signalons qu'une erreur sur certains coefficients numériques s'était glissée dans la formule donnée dans [19] pour la demi-largeur  $\Delta\omega$ , mesurée à la moitié de la hauteur du centre de la courbe <sup>(6)</sup>. La figure 6 représente une telle courbe enregistrée pour des isotopes pairs du néon à une valeur très saturante de l'intensité  $\omega_1$  du champ RF : le renversement central est nettement visible. Nous avons bien trouvé que les hauteurs de signal  $h_0$  et  $h_m$  sont telles que  $h_0/h_m = 3/4$ , aux erreurs expérimentales près; ceci est cohérent avec l'hypothèse que les temps de relaxation de toutes les composantes de l'alignement sont les mêmes [19]. Nous nous sommes limités à des puissances RF telles qu'une extrapolation linéaire de  $\Delta\omega^2$  en fonction de  $\omega_1^2$  soit valable et donne  $(1/T_2)^2$ .

<sup>(6)</sup> Si l'on fait l'hypothèse que les temps de relaxation de toutes les composantes de l'alignement sont les mêmes (ce qui est le cas dans nos expériences, où les collisions sont responsables de la relaxation), on trouve :

$$\Delta\omega^2 = \frac{3}{8} \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + 3\omega_1^2 + \frac{5}{8} \sqrt{\frac{1}{(T_2)^4} + \frac{224}{25} \frac{\omega_1^2}{(T_2)^2} + \frac{640}{25} \omega_1^4}$$

Aux faibles valeurs de  $\omega_1$  ( $\omega_1 \ll 1/T_2$ ) un développement limité conduit à :

$$\Delta\omega^2 \approx \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 + 5,8 \omega_1^2$$

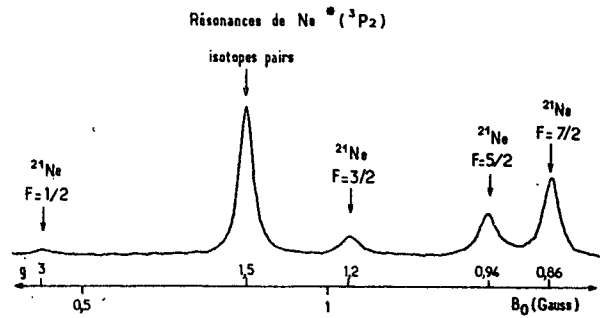


FIG. 5. — Signaux d'orientation de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  enregistrés par résonance magnétique dans un mélange de néon enrichi à 50 % en  $^{21}\text{Ne}$ . On observe les différentes composantes hyperfines de la résonance de l'isotope impair.

[Orientation signals of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  observed by magnetic resonance in a neon mixture with 50 % of  $^{21}\text{Ne}$ . The hyperfine components of the odd isotope resonance are visible.]

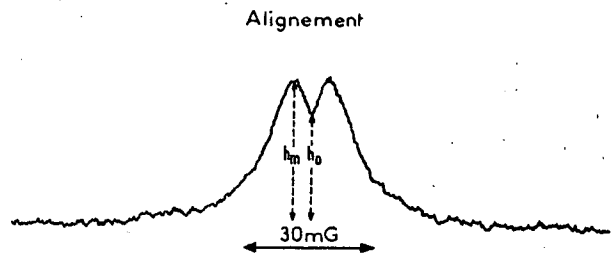


FIG. 6. — Signal d'alignement de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  enregistré pour les isotopes pairs du néon. Il a une forme dite de *Majorana-Brossel*.

[Alignment signal of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  for even isotopes of neon, showing a *Majorana-Brossel* shape.]

Nous mesurons ainsi les temps de relaxation transversaux de l'orientation et de l'alignement des atomes métastables de néon. Nous répétons ces mesures à différentes pressions  $p$  de néon dans les cellules.

La courbe en traits pointillés de la figure 7 montre les résultats obtenus en orientation du  $^{21}\text{Ne}$  (composante  $F = 7/2$ ) dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur. En fait ces élargissements ne sont pas seulement dus aux collisions néon-néon que nous étudions. A celles-ci s'ajoutent les collisions dépolarisantes avec les atomes d'hélium; de plus les collisions contre les parois des cellules jouent un rôle, puisque la plupart des auteurs admettent que les métastables s'y détruisent [20]. Ces deux dernières causes d'élargissement sont donc à soustraire des largeurs mesurées.

Pour les collisions dépolarisantes du néon métastable avec l'hélium, nous avons pris la valeur de la section efficace donnée par Schearer [5] :

$$\bar{\sigma} = 4,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

Comme la pression d'hélium est constante dans toutes nos expériences (50 mtorr) l'élargissement pour les isotopes pairs est de 1,6 kHz; pour le  $^{21}\text{Ne}$  il est plus petit, à cause de la conservation du spin nucléaire

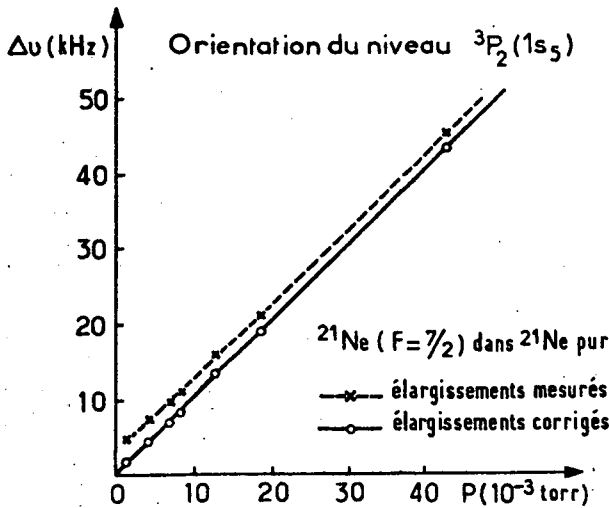


FIG. 7. — Taux de destruction de l'orientation de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  par collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$ , mesuré dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur. Les élargissements sont corrigés de l'influence des collisions avec les parois et avec l'hélium.

[Disorientation rate of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  by  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions in pure  $^{21}\text{Ne}$  corrected for collisions with the walls and with helium.]

au cours de la collision, dont l'effet a déjà été calculé pour les collisions dépolarisantes  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  au § 2.2.2 : on trouve ainsi que pour le sous-niveau  $F = 7/2$  les collisions avec l'hélium donnent un élargissement de 1,1 kHz.

Pour tenir compte des collisions avec les parois des cellules on évalue le temps de diffusion des métastables de néon dans les mélanges hélium-néon employés. Les valeurs des coefficients  $D$  de diffusion du métastable  $^3\text{P}_2$  du néon respectivement dans le néon et dans  $^4\text{He}$  sont données dans les références [21, 22]. Sachant que la densité des métastables est nulle sur les parois [20], le temps de diffusion  $\tau_d$  de  $\text{Ne}^*$  dans une cellule sphérique de rayon  $R$  à travers un gaz de pression  $p$  vaut :

$$\tau_d = \frac{p}{D} \left( \frac{R}{\pi} \right)^2 \quad (23)$$

Son temps de diffusion dans le mélange hélium-néon est obtenu en ajoutant les temps de diffusion dans le néon seul et dans l'hélium seul [23]. On trouve par exemple que dans une cellule de rayon 3 cm contenant 50 mtorr de  $^4\text{He}$  et 10 mtorr de néon le temps de diffusion de  $\text{Ne}^*$  est de  $1,4 \times 10^{-4}$  s, ce qui correspond à une largeur de 1,1 kHz.

Nous pensons que les processus cités précédemment sont les seules causes d'élargissement des résonances dans nos expériences. Nous avons en particulier vérifié que le niveau de décharge n'avait pas d'influence sur les largeurs de courbe, ce qui montre que les collisions métastable-métastable et métastable-électron ne jouent pas de rôle aux pressions utilisées. De même le faisceau de pompage n'est pas une cause d'élargissement des courbes (les taux d'orientation des métastables sont très petits, de l'ordre de  $10^{-3}$ ).

La courbe en traits pleins de la figure 7 montre les demi-largeurs obtenues après soustraction de l'effet des collisions avec l'hélium et avec les parois. On constate que ces élargissements expérimentaux sont bien fonction linéaire de  $p$  dans toute la gamme de pression étudiée : ceci confirme qu'ils sont dus aux collisions avec les atomes de néon dans l'état fondamental.

La figure 8 montre les largeurs corrigées obtenues en orientation pour les isotopes pairs du néon dans deux mélanges isotopiques différents : la droite A correspond à du néon naturel, la droite B à un mélange enrichi à 50 % de  $^{21}\text{Ne}$ . On constate que les pentes de ces deux droites sont très nettement différentes. Si l'on se reporte aux deux premières lignes du tableau III, on remarque que la différence de ces deux pentes, c'est-à-dire  $\Gamma_B - \Gamma_A$ , est égale à  $0,5 x^{(1)} \Gamma^e$  : il est donc clair, d'après la figure 8, que le processus d'échange de métastabilité dans le néon existe bien ( $\Gamma^e$  n'est pas négligeable devant  $\Gamma^{(1)}$ ) et qu'il ne détruit pas totalement l'orientation électronique ( $x^{(1)} \neq 0$ ).

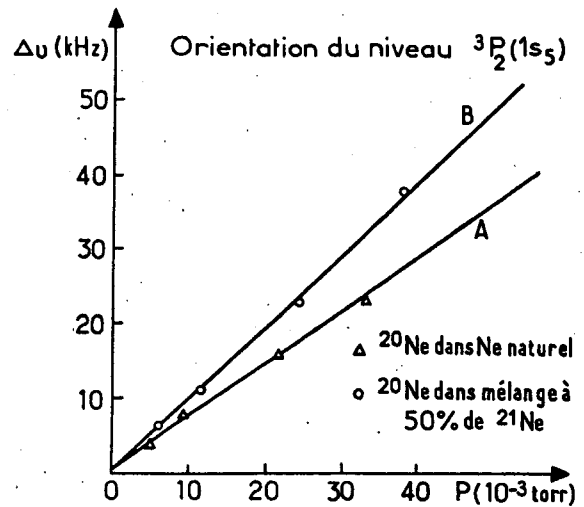


FIG. 8. — Taux de destruction de l'orientation de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  par collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  pour les isotopes pairs du néon. Courbe A : dans du néon naturel (100 % d'isotopes pairs). Courbe B : dans un mélange enrichi à 50 % en  $^{21}\text{Ne}$ .

[Disorientation rate of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  by  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions for the even isotopes of neon. Curve A : in natural neon (100 % of even isotopes). Curve B : in a mixture with 50 % of  $^{21}\text{Ne}$ .]

La droite C de la figure 9 montre les résultats obtenus en orientation pour le  $^{21}\text{Ne}$  ( $F = 7/2$ ) dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur. Sur la même figure nous avons reporté (droite A) à titre de comparaison les demi-largeurs obtenues en orientation pour les isotopes pairs dans du néon naturel. La droite C a une pente nettement plus grande que la droite A : ceci est une nouvelle confirmation de l'existence du terme  $x^{(1)} \Gamma^e$  ; en effet si on se reporte aux expressions de  $\Gamma_A$  et  $\Gamma_C$  données sur le tableau III, on trouve :

$$\Gamma_C < \Gamma_A \quad \text{pour} \quad x^{(1)} \Gamma^e = 0$$

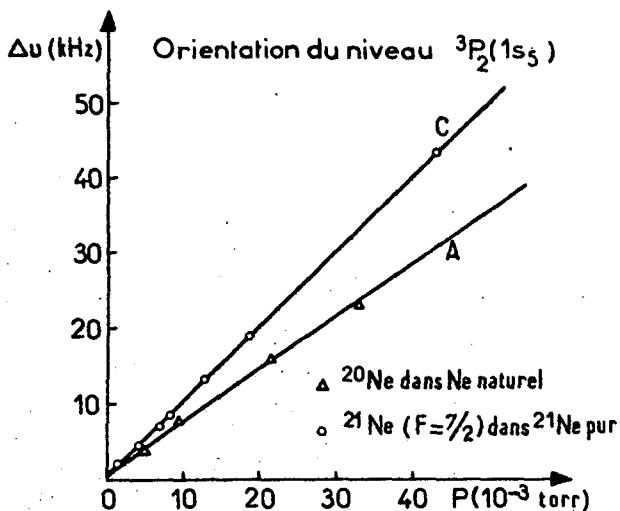


FIG. 9. — Taux de destruction de l'orientation de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  par collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$ . Courbe A : isotopes pairs du néon dans du néon naturel (100 % d'isotopes pairs). Courbe C :  $^{21}\text{Ne}$  (composante hyperfine  $F = 7/2$ ) dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur.

[Disorientation rate of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  by  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions. Curve A : even isotopes in natural neon. Curve C :  $^{21}\text{Ne}$  ( $F = 7/2$  hyperfine component) in pure  $^{21}\text{Ne}$ .]

(en supposant  $\Gamma^{(1)} \approx \Gamma^{(2)}$ , ce qui est vérifié dans ce cas, comme nous le montrerons plus loin).

La figure 10 présente les résultats obtenus en alignement pour les isotopes pairs. La droite D correspond à du néon naturel, la droite E au mélange enrichi à 50 % en  $^{12}\text{Ne}$ . Ici aussi la différence entre les deux pentes est supérieure aux barres d'erreur, ce qui confirme l'existence du terme  $x^{(2)}\Gamma^e$  (voir Tableau III) : les collisions d'échange de métastabilité ne détruisent donc pas totalement l'aligne-

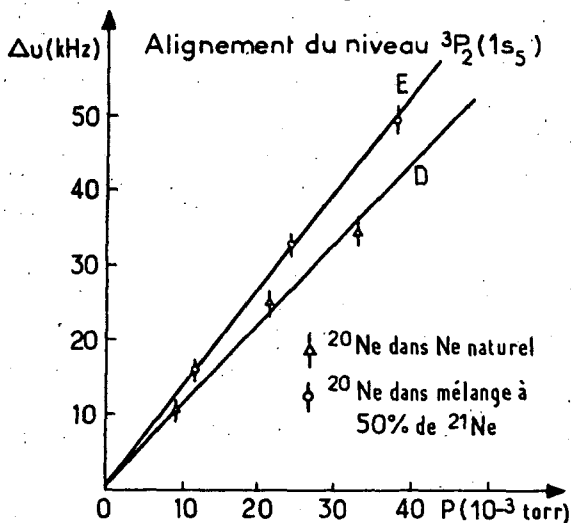


FIG. 10. — Taux de destruction de l'alignement de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  par collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  pour les isotopes pairs du néon. Courbe D : dans du néon naturel (100 % d'isotopes pairs). Courbe E : dans un mélange enrichi à 50 % en  $^{21}\text{Ne}$ .

[Disalignment rate of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  by  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions for even isotopes of neon. Curve D : in natural neon (100 % of even isotopes). Curve E : in a mixture with 50 % of  $^{21}\text{Ne}$ .]

ment électronique. On peut aussi comparer les résultats en orientation et en alignement pour les mêmes isotopes : on voit ainsi, en rapprochant les figures 8 et 10, que pour les isotopes pairs dans le néon naturel  $\Gamma_A < \Gamma_D$ ; d'après les expressions du tableau III, cela signifie que  $\Gamma^{(1)} < \Gamma^{(2)}$ , ou bien  $x^{(1)} > x^{(2)}$  (ou les deux).

3.4 VALEUR DES TAUX DE COLLISION. — Nous avons reporté dans la dernière colonne du tableau III les valeurs numériques des cinq pentes ainsi mesurées. On obtient ainsi un système linéaire de cinq équations à cinq inconnues,  $\Gamma^{(1)}$ ,  $\Gamma^{(2)}$ ,  $\Gamma^e$ ,  $x^{(1)}\Gamma^e$ ,  $x^{(2)}\Gamma^e$ . La résolution du système donne :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma^{(1)} &= 343 \pm 310 \text{ kHz par torr} \\ \Gamma^{(2)} &= 633 \pm 375 \text{ kHz par torr} \\ \Gamma^e &= 887 \pm 235 \text{ kHz par torr} \\ x^{(1)}\Gamma^e &= 530 \pm 130 \text{ kHz par torr} \\ x^{(2)}\Gamma^e &= 440 \pm 180 \text{ kHz par torr} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

A l'aide de ces valeurs, on peut calculer l'élargissement attendu dans le cas correspondant à la dernière ligne du tableau III (orientation de  $^{21}\text{Ne}^*$  ( $F = 7/2$ ) dans le mélange à 50 % de  $^{21}\text{Ne}$ ). La valeur de  $\Gamma_F$  ainsi calculée est :

$$\Gamma_F = 1\,080 \text{ kHz par torr}$$

que l'on peut comparer à sa valeur expérimentale (voir Fig. 11) portée sur le tableau III :

$$\Gamma_F = (1\,100 \pm 100) \text{ kHz/torr.}$$

L'excellent accord est une confirmation de la validité du traitement théorique.

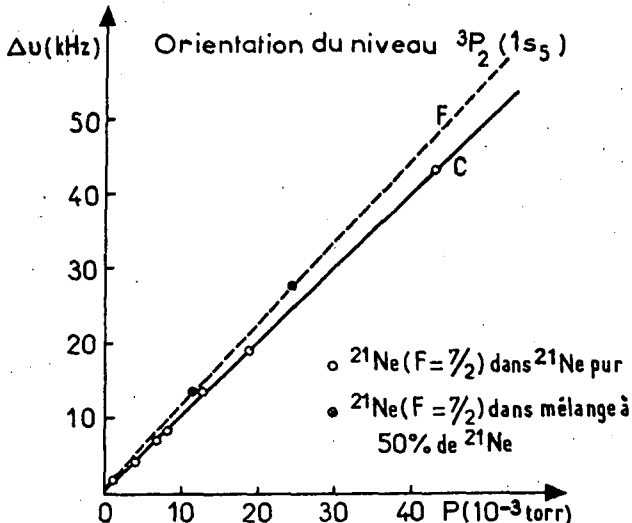


FIG. 11. — Taux de destruction de l'orientation de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  par collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  pour du  $^{21}\text{Ne}$  (composante hyperfine  $F = 7/2$ ). Courbe C : dans du  $^{21}\text{Ne}$  pur. Courbe F : dans un mélange contenant 50 % d'isotopes pairs et 50 % de  $^{21}\text{Ne}$ .

[Disorientation rate of  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  by  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  collisions for  $^{21}\text{Ne}$  ( $F = 7/2$  hyperfine component). Curve C : in pure  $^{21}\text{Ne}$ . Curve F : in a mixture with 50 %  $^{21}\text{Ne}$  and 50 % even isotopes.]

Les taux de collisions (24) sont reliés aux sections efficaces  $\bar{\sigma}$  par la formule (1).

On en déduit :

— pour la destruction de l'orientation sans échange :

$$1 < \bar{\sigma}^{(1)} < 16 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (25)$$

— pour la destruction de l'alignement sans échange :

$$6 < \bar{\sigma}^{(2)} < 25 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (26)$$

— pour l'échange de métastabilité :

$$\bar{\sigma}^e = (22 \pm 6) \times 10^{-16} \text{ cm}^2. \quad (27)$$

Le système (24) donne également les valeurs de  $x^{(1)}$  et  $x^{(2)}$ , taux de conservation de l'orientation et de l'alignement électronique au cours d'une collision d'échange :

$$\begin{aligned} 0,3 < x^{(1)} < 0,9 \\ 0,3 < x^{(2)} < 0,9. \end{aligned} \quad (28)$$

On voit qu'on ne peut donner qu'une limite supérieure pour  $\bar{\sigma}^{(1)}$  et un encadrement très large pour  $\bar{\sigma}^{(2)}$ ; de même on ne peut donner qu'un ordre de grandeur pour  $x^{(1)}$  et  $x^{(2)}$ . On trouve ainsi que les erreurs sur les sections efficaces de collision et les taux de conservation de la polarisation sont beaucoup plus grandes que les erreurs expérimentales sur les pentes des droites des figures 8 à 11; en effet leurs valeurs sont obtenues par des combinaisons linéaires dans lesquelles la somme des valeurs absolues des coefficients qui affectent les pentes mesurées est beaucoup plus grande que 1. En fait c'est sur le taux d'échange de métastabilité que l'erreur relative est la plus faible.

**4. Discussion.** — Nous devons d'abord comparer nos mesures à celles effectuées par Schearer [5], qui donne la section efficace globale de désorientation de  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$  dans du néon naturel :

$$\bar{\sigma} = (16,6 \pm 0,8) \times 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Cette valeur est à comparer à notre résultat, porté dans la première ligne du tableau III, qui correspond à :  $\bar{\sigma} = (17,2 \pm 0,6) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . On constate qu'il y a un bon accord.

Compte tenu des barres d'erreur sur  $\Gamma^{(1)}$  et  $\Gamma^{(2)}$ , nous n'obtenons pas une valeur significative du rapport  $\Gamma^{(1)}/\Gamma^{(2)}$ , ce qui aurait éventuellement permis de tester un modèle de collisions dépolarisantes [14].

Remarquons que les sections efficaces déduites de nos mesures ( $\bar{\sigma}^{(1)}$ ,  $\bar{\sigma}^{(2)}$ ,  $\bar{\sigma}^e$ ) sont toutes inférieures à la section efficace de diffusion cinétique calculée à partir des mesures de coefficients de diffusion [23, 9] ( $\bar{\sigma}_D = 46 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ), ainsi qu'à la section efficace cinétique totale ( $\bar{\sigma}_T = 178 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  [24]). La

comparaison de  $\bar{\sigma}_T$  et  $\bar{\sigma}^e$  (cf. (27)) permet de dire que très approximativement une collision  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  sur 10 produit l'échange de métastabilité à la température ordinaire.

Les valeurs de  $x^{(1)}$  et  $x^{(2)}$  ne sont pas déterminées avec une très grande précision; cependant on peut affirmer que les collisions d'échange de métastabilité conservent une proportion notable (supérieure ou égale à 1/3) de l'orientation et de l'alignement électronique.

Le résultat le plus significatif de cette étude est la mise en évidence sans ambiguïté de l'échange de métastabilité dans le néon. Ce processus est vraisemblablement à l'origine de l'orientation nucléaire déjà observée dans l'état fondamental de  $^{21}\text{Ne}$  [25]. La détermination à 20 % près de la section efficace de ces collisions d'échange constitue, à notre connaissance, le premier résultat expérimental sur ces collisions dans le néon (7). Les seuls autres atomes pour lesquels ces collisions d'échange de métastabilité aient été étudiées par pompage optique sont l'hélium [2, 3, 4] et le xénon [27]. Pour l'échange  $\text{He}(2^3\text{S}_1)\text{-He}$  on trouve à 300 K [3] :

$$\bar{\sigma}^e = (7,6 \pm 0,4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

tandis que pour le xénon, les résultats préliminaires [27] donnent  $\bar{\sigma}^e$  voisin de  $70 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Il est satisfaisant que le résultat de ce travail pour le néon ( $\bar{\sigma}^e = (22 \pm 6) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) se situe entre les valeurs trouvées pour l'hélium et le xénon; en effet on s'attend bien à ce que ces collisions aient une section efficace qui croisse avec la taille et donc la polarisabilité du gaz rare. Signalons que l'échange de métastabilité a également été mis en évidence pour la collision  $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)\text{-Hg}(6^1\text{S}_0)$  par une méthode différente, fondée sur des mesures d'absorption lumineuse [28]. La valeur expérimentale de la section efficace ( $\bar{\sigma}^e = (60 \pm 20) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) présente un très bon accord avec une estimation théorique présentée par les mêmes auteurs [29].

Dans le cas de la collision d'échange  $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)\text{-Ne}$  on ne peut pas appliquer le modèle théorique très simple exposé dans la référence [29], les courbes de potentiel  $\text{Ne}^*(3s)\text{-Ne}$  présentant une barrière répulsive à moyenne distance. La comparaison avec les résultats théoriques est cependant possible : un article récent [7] donne un calcul *ab initio* d'interaction de configuration sur la molécule  $\text{Ne}_2$  dans les états excités formés à partir des atomes  $\text{Ne}$  (configuration 3s) et  $\text{Ne}$  (fondamental). Cet article donne deux résultats : l'un qui néglige le couplage spin-orbite, l'autre qui en tient compte d'une façon semi-empirique. A partir de ces potentiels les mêmes auteurs calculent dans un article

(7) Nous venons juste d'apprendre l'existence d'un travail expérimental en cours sur les collisions  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  [26]. Les auteurs étudient les sections efficaces différentielles de diffusion d'un jet de métastable de néon sur une cellule de néon. Ils mettent en évidence une structure oscillatoire qu'ils attribuent à la diffusion cohérente sur une paire g-u de courbes de potentiel.



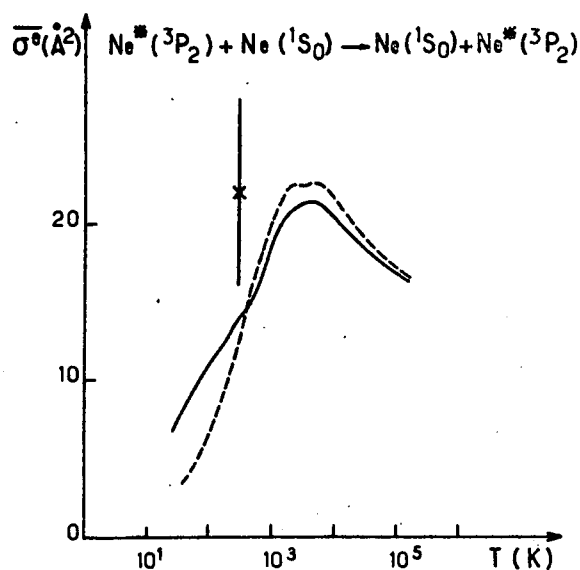


FIG. 12. — Les 2 courbes représentent des estimations théoriques [24] de la section efficace d'échange de métastabilité  $\text{Ne}^*(^3P_2)\text{-Ne}$  en fonction de la température. Ces valeurs sont des moyennes sur une distribution Maxwellienne des vitesses atomiques. La courbe en pointillés est relative à un calcul qui ne tient pas compte explicitement du couplage spin-orbite, celle en traits pleins à un autre calcul qui en tient compte <sup>(8)</sup>. Le point expérimental à 300 K indiqué sur cette figure résulte de la mesure décrite dans cet article.

[The two curves represent theoretical estimates of the cross-section of  $\text{Ne}^*\text{-Ne}$  metastability exchange as a function of temperature [24]. These values are averaged over a Maxwellian distribution of the atom velocities. The dashed curve is related to a calculation without taking spin-orbit coupling into account ; the full line curve is related to another calculation taking into account spin orbit coupling <sup>(8)</sup>. The experimental point at 300 K is the measurement described in this paper.]

suivant [24] les sections efficaces de transfert d'excitation et de diffusion élastique pour les collisions  $\text{Ne}(3s)\text{-Ne}$  (fondamental). Pour comparer ces valeurs à nos résultats il faut prendre la moyenne  $\bar{\sigma}^e$  des sections efficaces absolues  $\sigma^e(v)$  sur la répartition des vitesses atomiques (supposée maxwellienne). Nous avons reporté sur la figure 12 les valeurs de  $\bar{\sigma}^e$  ainsi obtenues <sup>(8)</sup> pour les deux types de potentiel inter-

<sup>(8)</sup> Cohen, J. S., Communication privée.

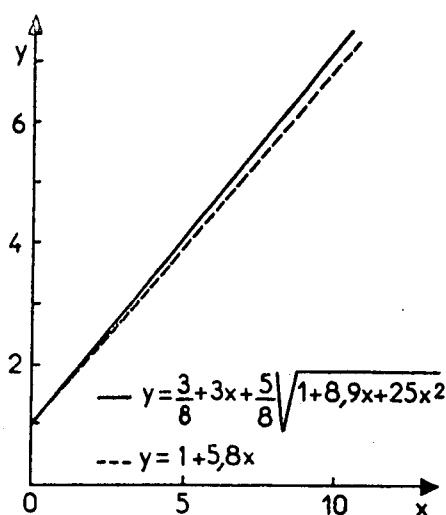


FIG. 13. — Elargissement théorique d'une courbe de résonance magnétique en alignement (dite de *Majorana-Brossel*) en fonction de l'intensité du champ de radiofréquence.  $Y$  représente le carré de cet élargissement, en unités  $1/(T_2)^2$  ( $T_2$  : temps de relaxation transversal).  $x$  représente le carré de la pulsation  $\omega_1$  associée à l'intensité  $B_1$  du champ de radiofréquence, en unités  $1/(T_2)^2$ . La courbe en traits pleins correspond à l'expression exacte, celle en pointillés est la tangente à l'origine de la précédente.

[Theoretical broadening of a magnetic resonance curve for alignment (*Majorana-Brossel* shape) as a function of the intensity of the RF field.  $Y$  is the square of the broadening, in units  $1/(T_2)^2$  ( $T_2$  : transverse relaxation time).  $X$  is the square of the  $\omega_1$  pulsation corresponding to the  $B_1$  intensity of the RF field, in units  $1/(T_2)^2$ . The full line curve represents the correct formula, the dashed one is its tangential curve at the origin.]

atomique envisagés. Notre détermination expérimentale donne une valeur légèrement supérieure à ces estimations théoriques. Toutefois pour des températures de l'ordre de 300 K il existe une incertitude sur ces valeurs théoriques, liée à la détermination approximative du potentiel interatomique à des distances *intermédiaires* ( $r \sim 7$  u.a.) [7].

Compte tenu des incertitudes aussi bien expérimentales que théoriques, on peut estimer que notre détermination de la section efficace d'échange de métastabilité dans le néon est compatible avec les prévisions des calculs actuels.

## Bibliographie

- [1] Voir par exemple : BUCKINGHAM, R. A., DALGARNO, A., *Proc. R. Soc. A* 213 (1952) 506.  
 KLEIN, D. J., GREENAWALT, E. M., MATSEN, F. A., *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4820.  
 FITZSIMMONS, W. A., LANE, N. F., WALTERS, G. K., *Phys. Rev.* 174 (1968) 193.  
 HICKMAN, A. P. et LANE, N. F., *Phys. Rev. A* 10 (1974) 444.
- [2] COLEGROVE, F. D., SCHEARER, L. D. et WALTERS, G. K., *Phys. Rev.* 132 (1963) 2561, *Phys. Rev.* 135 (1964) 353.
- [3] DUPONT-ROC, J., LEDUC, M. et LALOË, F., *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 467.
- [4] ROSNER, S. D. et PIPKIN, F. M., *Phys. Rev. A* 5 (1972) 1909.
- [5] SCHEARER, L. D., *Phys. Rev.* 180 (1969) 83.
- [6] LANDOLT et BORNSTEIN, *Zahlenwerte und funktionen* (Springer-Verlag, Berlin) 1950.
- [7] COHEN, J. S. et SCHNEIDER, B., *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3230.
- [8] OMONT, A., *J. Phys. Rad.* 26 (1965) 26, Thèse, Paris (1967).
- [9] PHELPS, A. V., *Phys. Rev.* 114 (1959) 1011.
- [10] MOORE, C. E., *Atomic energy levels* NBS (1971).
- [11] DUPONT-ROC, J., LEDUC, M. et LALOË, F., *J. Physique* 34 (1973) 961 et 977.
- [12] MESSIAH, A., *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris) 1964.
- [13] GROSOFF, G. M., BUCK, P., LICHTEN, W. et RABI, I. I., *Phys. Rev. Lett.* 1 (1958) 214.  
 LIBERMAN, S., *Physica* 69 (1973) 598.  
 DELSART, C. et KELLER, J. C., *Opt. Commun.* 13 (1976) 388.
- [14] FAROUX, J. P., Thèse Paris (1969).
- [15] JUDD, B. R., *Operator techniques in atomic spectroscopy* (McGraw-Hill) 1963.
- [16] LEDUC, M., Thèse Paris (1972).
- [17] VAN DER LINDE, J. et PINARD, M., *Opt. Commun.* 5 (1972) 304.
- [18] LALOË, F., LEDUC, M. et MINGUZZI, P., *J. Physique* 30 (1969) 277.
- [19] CAGNAC, B., Thèse Paris (1961).
- [20] SADEGHI, N. et PEBAY-PEYROULA, J. C., *J. Physique* 35 (1974) 353.
- [21] PHELPS, A. V. et MOLNAR, J. P., *Phys. Rev.* 89 (1953) 1202.
- [22] DIXON, J. R. et GRANI, F. A., *Phys. Rev.* 107 (1957) 118.
- [23] HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B., *Molecular theory of gases and liquids* (Wiley N.Y.) 1954.
- [24] COHEN, J. S. et SCHNEIDER, B., *Phys. Rev. A* 11 (1975) 884.
- [25] LEDUC, M., LALOË, F. et BROSSEL, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* 271 (1970) 342.
- [26] SPIESS, G., GILLEN, K. T. et SAXON, R. P., Communication privée d'un article soumis pour publication.
- [27] LEFÈVRE-SEGUIN, V. et LEDUC, M., soumis à *J. Physique Lett.*
- [28] VIENNE-CASALTA, D. et BARRAT, J. P., *J. Physique* 36 (1975) 367.
- [29] BARRAT, J. P. et VIENNE-CASALTA, D., *J. Physique* 36 (1975) 919.

# C

## THE ROLE OF THE PAULI PRINCIPLE IN SPIN EXCHANGE COLLISIONS

### ABSTRACT

The effect of spin-exchange collisions on the internal variables (orientation, alignment, etc.) of colliding atoms is discussed, with particular emphasis on the role played by the Pauli principle. The calculation presented is valid for distinguishable or identical particles, and the initial introduction of an effective exchange hamiltonian for the spins is avoided. The one-atom density matrix of the internal variables is calculated after collision, in an operatorial form which enables the discussion of various physical effects. The first term in the density matrix evolution is a transfer term which does not originate from particle indistinguishability. The following terms are indeed introduced by the Pauli antisymmetrization principle applied to electrons and nuclei, and they can be described as electronic or nuclear apparent magnetic field (or electric gradient). In addition, terms arising from the combined exchange of electrons and nuclei are obtained, in particular from the exchange of whole identical atoms (bosons in the case of hydrogen). The evolution equations for the density operators are applied to a few particular cases in order to evaluate spin exchange effects in various situations : weak or strong hyperfine decoupling, Zeeman or hyperfine resonances, etc..

## 1. INTRODUCTION

The importance of exchange collisions in atomic physics is well known. Spin exchange collisions have been used in many optical pumping experiments in order to transfer spin polarization from one atomic species to a different one, when direct optical orientation of the latter was not feasible <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>. Spin exchange collisions also strongly affect the hydrogen maser operation, since they broaden and shift the hyperfine transition of the atoms <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>. This phenomenon also occurs with the rubidium maser <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup>. Spin-exchange processes affect the intensity of absorption or emission of the 21cm. hydrogen line in radioastronomy, and this phenomenon stimulated some of the first calculations on the subject <sup>(7)</sup>.

It is clear that the Pauli principle (or symmetrization principle if bosons are involved) plays an important role in the evaluation of the effect of spin exchange collisions. Most quantum mechanics textbooks discuss the effect of particle identity on collision phenomena, but the emphasis is generally put on how symmetry interference effects modify the spatial distribution of the scattered particles. In optical pumping experiments, what is really important is the evolution of the internal atomic variables (orientation, alignment, etc...). Usually, an average is taken over all atomic velocities, before and after the collision. The aim of this article is precisely to focus interest on the evolution of the density matrix describing the internal atomic variables, and to discuss carefully the effect of particle identity (electrons or nuclei).

There are already several articles in the literature dealing with spin exchange collisions (see for example references <sup>(7)</sup> to <sup>(13)</sup> or the references given in <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>). The point of view generally adopted is that, since the two electrons are identical particles, the spin singlet state ( $S = 0$ ) must correspond to a "bonding" potential curve for the transient H-H molecule, and their spin triplet state ( $S = 1$ ) to an "antibonding" potential curve. This correlation between the spin states of the electrons and their orbital binding energy can be accounted for by using a phenomenological "exchange hamiltonian" acting on the spins. Since we precisely wish to study precisely the effect of particle identity on spin exchange processes, we adopt a different

approach. First, we ignore the electron indistinguishability and perform a complete calculation of the evolution of the internal variables. In the second stage, we take into account identity effects for electrons and nuclei, and discuss the new terms which appear in the equations. Another difference between the calculation presented here and previous literature arises from the way the equations are written. For example, in an important article, L.C. BALLING, R.J. HANSON and F.M. PIPKIN<sup>(9)</sup> discuss spin exchange collisions in hydrogen and explicitly calculate the internal variable density matrix for a system of two atoms. Since hydrogen atoms possess 4 Zeeman and hyperfine sublevels in the ground state,  $16 \times 16$  density matrices are needed (see also <sup>(11)</sup>). In the case of deuterium atoms,  $36 \times 36$  matrices would appear. Here we shall rather calculate the evolution of the one-atom density matrix ( $4 \times 4$  matrix for hydrogen) in the general case, and keep an operatorial formulation which is not limited to a particular state basis (coupled or decoupled basis for example : the<sup>same</sup> equations are valid in a zero magnetic field or in a high field producing a complete hyperfine decoupling). Our approach simplifies the discussion of the physical meaning of the various terms obtained. For example, the electron identity term emerges directly as an "apparent magnetic field" term proportional to the electronic spin polarization. The nuclear identity term has a similar form, and another term accounts for the fact that atoms as a whole are identical particles (bosons in the case of hydrogen atoms), etc...

The organization of this paper is the following. In section 2, the one-atom density matrix calculation is given, first for distinguishable particles, then for identical electrons<sup>and</sup> finally for identical electrons and identical protons. At each step, a physical discussion of the various terms obtained is given. In section 3, the equations are applied to a few cases of interest (calculation of the spin exchange shift in various circumstances). Phase shifts calculations, which can be completely avoided as long as no numerical calculation of the cross sections is needed, are recalled in an appendix. This article is intended to be self contained and accessible to a reader not already familiar with the literature on the subject.

## 2. CALCULATION OF THE ONE-ATOM DENSITY OPERATOR

In this section, we study the effect of a collision between two hydrogen atoms on their internal variables. These variables are related to the existence of a non-zero electronic and nuclear spin for each atom. We

first ignore the fact that both electrons and both nuclei (protons for H, deuterons for D) are identical particles, and perform a calculation of the density matrix where each electron and each proton is labeled by a number, 1 or 2. Later we introduce the identity effects of the electrons in order to see how the equations are modified. Finally, the same process is repeated to account for the nucleus identity effects.

No particular hypothesis is necessary concerning the value of the spin of each particle. The nuclear spin of the colliding atoms may be  $1/2$  (Hydrogen),  $1$  (Deuterium), etc... The calculation is actually valid for any alkali atom, although in this case each atom possesses several core electrons in addition to the external valence electron. Since the electronic core forms a complete shell (zero angular momentum), it actually plays no essential role in this problem. For the same reason, the calculation remains unchanged for collisions between identical ions having one valence electron (or hole). In principle, the electron spin could also have any value in the following discussion (although this value must of course be the same for both atoms), but this generalization is rather academic; even for exotic hydrogenic systems, the particle playing the role of the electron is generally a spin  $1/2$  (or spin 0) particle.

### 2.1. DISTINGUISHABLE PARTICLES

#### 2.1.1. Notation

Let us consider two atoms, the first one formed by electron  $e_1$  and nucleus  $n_1$ , the second one by electron  $e_2$  and nucleus  $n_2$ . Both atoms are in the ground state, and  $|e_1: \phi_{n_1} \rangle$  ( $i = 1, 2$ ) is the ket in the external variable state space of electron 1 when it is bound to nucleus  $n_1$ ;  $|e_2: \phi_{n_1} \rangle$  ( $i = 1, 2$ ) is the same state for electron  $e_2$ . Both electrons also have spins variables, and  $|e_1: M_S \rangle$  is, in the spin state space of  $e_1$ , the eigenstate of the projection  $S_{1z}$  of its spin  $\vec{S}_1$  on an arbitrary quantization axis Oz ( $M_S = \pm 1/2$  for an electron). The spin states of  $e_2$  are noted in a similar way. In addition to these electronic degrees of freedom, the system

under study also possesses nuclear variables. The nuclear spin variables kets can be written  $|n_{1,2}; m_I\rangle$  where  $m_I$  is the eigenvalue of  $I_{1z}$  or  $I_{2z}$ , projection of the nuclear spin  $\vec{I}_1$  of  $n_1$  or  $\vec{I}_2$  of  $n_2$  on the Oz axis.

Finally, external nuclear variables have to be included. Throughout the present article, we shall study collision effects in the centre of mass reference frame of the two atoms. In this frame, the external state of the two atoms is written  $|\vec{n}_1; \vec{k}; \vec{n}_2; -\vec{k}\rangle$  where  $\vec{k}$  is the linear momentum of the  $n_1$  atom,  $-\vec{k}$  the linear momentum of the  $n_2$  atom.

No correlation is supposed to exist initially between the external and internal variables of each of the two atoms approaching the collision. In the same way, no initial correlation is assumed between the internal (spin) variables of the two atoms (this is an excellent approximation in low density gases). Under these conditions, the density operator of the whole system before collision can be written :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{init.}} &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \\ &|n_1; \vec{k}_i; n_2; -\vec{k}_i\rangle \langle n_1; \vec{k}'_i; n_2; -\vec{k}'_i| \otimes |e_1; \phi_{n_1}\rangle \langle e_1; \phi_{n_1}| \otimes |e_2; \phi_{n_2}\rangle \langle e_2; \phi_{n_2}| \\ &\otimes \rho_1(n_1, e_1) \otimes \rho_2(n_2, e_2) \end{aligned} \quad (1)$$

In this expression,  $u(\vec{k}_i)$  is a complex wave function associated with a wave packet in the space of the two atom relative particle (spanned by the kets  $|n_1; \vec{k}; n_2; -\vec{k}\rangle$ ). We assume that  $u(\vec{k}_i)$  is normalized :

$$\int d^3k_i u^*(\vec{k}_i) u(\vec{k}_i) = 1 \quad (2-a)$$

Since we want to include the possibility of any type of correlation between the internal variables of  $e_1$  and  $n_1$  on one hand,  $e_2$  and  $n_2$  on the other, we have introduced the two density operators  $\rho_1(e_1, n_1)$  and  $\rho_2(e_2, n_2)$  <sup>☆)</sup>. These operators describe the initial internal variable state of the two atoms and, in general, are not a product of an electronic by a nuclear spin variable density matrix ( they act in the state space spanned by the kets  $|e_1; M_S\rangle \otimes |n_1; m_I\rangle$  and  $|e_2; M_S\rangle \otimes |n_2; m_I\rangle$  respectively ). In the particular case of two hydrogen atoms (1/2 electronic and nuclear spins),  $\rho_1$  and  $\rho_2$  correspond to  $4 \times 4$  matrices.

---

☆) The letter  $\sigma$  will be used for density operators acting in the state space of the 2 atoms (external and internal variables). The letter  $\rho$  will refer to one atom internal variable density operators (reduced operators).

We assume that  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are normalized so that :

$$\text{Tr} \{ \rho_1 \} = \text{Tr} \{ \rho_2 \} = 1 \quad (2-b)$$

### 2.1.2. Evolution operator

We denote by  $S$  the unitary operator which describes the evolution between time  $-t$  (long before the atoms interact) and  $+t$  (long after the collision). Since the collision time  $\tau_c$  is very short (typically  $\tau_c \approx 10^{-12}$  s) and the main interaction between atoms is electrostatic, it is possible to completely neglect the spin evolution during the collision. This implies that the various magnetic fields (external fields, hyperfine coupling, relativistic effects during the collision) acting on the spins are not too strong ( $\star$ ). Such a condition is generally well fulfilled in most laboratory experiments ( $\star\star$ ). Neglecting the effects of collisions on spins is an approximation which is very commonly used in atomic collision studies. When electronic spins are involved, it is often referred to as the "Wigner rule". In the case of nuclear spins, the approximation is generally even better, and has been introduced by P.L. BENDER in his thesis (<sup>14</sup>) (the nuclear spin inertia in a collision has sometimes been called a spin Franck-Condon effect (<sup>15</sup>) or also "nuclear flywheel effect").

The matrix elements of  $S$  between initial and final states are of two different types. The first type includes elements like :

$$\left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1: \phi_{n_1} | \langle e_2: \phi_{n_2} | \right] S \left[ | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle \right] \\ = S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \quad (3-a)$$

( $\star$ ) This can be true even if the hyperfine structure in the ground state of the hydrogen atoms is completely decoupled.

( $\star\star$ ) Even when very small, the evolution of the spins during a collision is not always completely negligible. In the case of spin exchange collision, very high precision experiments with the hydrogen maser have made it possible to observe the effect of the collision duration  $\tau_c$  (<sup>16</sup>). In this article, we shall completely neglect these very small effects and consider that  $S$  is an operator which acts only in the external variable state space of the particles.



or, if spin variables are involved :

$$\begin{aligned} & \left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle n_1: m_I | \langle n_2: m'_I | \langle e_1: \phi_{n_1}, M_S | \langle e_2: \phi_{n_2}, M'_S | \right] \\ & S \left[ |e_1: \phi_{n_1}, M''_S \rangle |e_2: \phi_{n_2}, M'''_S \rangle |n_1: m''_I \rangle |n_2: m'''_I \rangle |n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle \right] \\ & = S_d(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \delta_{m_I m''_I} \delta_{m'_I m'''_I} \delta_{M_S M''_S} \delta_{M'_S M'''_S} \end{aligned} \quad (3-b)$$

(S does not affect spin variables). In the initial as well as the final state,  $e_1$  is bound to  $n_1$  and  $e_2$  to  $n_2$ .

Since  $e_1$  and  $e_2$  behave in the same way during the collision, one can write :

$$\begin{aligned} S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) & = \left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | \right] \\ & S \left[ |n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle |e_1: \phi_{n_2} \rangle |e_2: \phi_{n_1} \rangle \right] \end{aligned} \quad (3-c)$$

Also, the fact that  $n_1$  and  $n_2$  behave in the same way allow us to write :

$$S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = S_d(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i) \quad (3-d)$$

We shall call all corresponding processes the "direct processes". They are characterized by the fact that the association between the numbered protons and electrons are not changed by the collision.

It is clear that other processes are also possible. We assume that all physical properties of  $e_1$  and  $e_2$  which affect the collision are exactly the same (although  $e_1$  and  $e_2$  are here considered as distinguishable particles), and the same holds for  $n_1$  and  $n_2$ . Therefore, the two final states :

$$\begin{aligned} & |n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle |n_1: m_I \rangle |n_2: m'_I \rangle |e_1: \phi_{n_1}, M_S \rangle |e_2: \phi_{n_2}, M'_S \rangle \\ & |n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle |n_1: m_I \rangle |n_2: m'_I \rangle |e_1: \phi_{n_2}, M_S \rangle |e_2: \phi_{n_1}, M'_S \rangle \end{aligned}$$

( $e_1$  is bound to  $n_2$  and  $e_2$  to  $n_1$  in the second state) have exactly the same energy (exchange degeneracy). Both states can therefore be reached after collision, and we introduce the notation :

$$S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | \right] S \left[ | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle \right] \quad (4-a)$$

( an analogous relationship including spin variables can easily be written as in (3-b) ). One can also write :

$$S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1: \phi_{n_1} | \langle e_2: \phi_{n_2} | \right] S \left[ | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1: \phi_{n_2} \rangle | e_2: \phi_{n_1} \rangle \right] \quad (4-b)$$

and  $S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = S_t(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i)$  (4-c)

← The corresponding processes are called "transfer processes" (★).

Physically, the possibility that electron  $e_1$  becomes bound to  $n_2$  and that  $e_2$  transfers to  $n_1$  can for example be understood by considering  $n_1$  and  $n_2$  as two classical particles fixed at two points  $\vec{R}_1$  and  $\vec{R}_2$  respectively (in the Born-Oppenheimer approximation, the motion of  $n_1$  and  $n_2$  can be studied in a second step). Electrons  $e_1$  and  $e_2$  are then attracted by two potential wells centered at  $\vec{R}_1$  and  $\vec{R}_2$ . At very large internuclear distances ( $|\vec{R}_1 - \vec{R}_2| \gg a_0$ , Bohr radius), two degenerate states of the 2 electron system occur :

$$|e_1: \phi_{\vec{R}_1}^+ \rangle |e_2: \phi_{\vec{R}_2}^+ \rangle \quad (5-a)$$

$$|e_2: \phi_{\vec{R}_1}^+ \rangle |e_1: \phi_{\vec{R}_2}^+ \rangle \quad (5-b)$$

( $e_1$  is bound in the  $\vec{R}_1$  potential well,  $e_2$  in the  $\vec{R}_2$  potential well, or the reverse). Actually 5a,b are not strictly speaking stationary states, since the tunnel effect allows both electrons to transfer from one potential well to the other (★★).

(★) They are sometimes called "exchange processes" since they correspond to collisions where  $n_1$  and  $n_2$  exchange their numbered electrons. Nevertheless, we shall reserve the word "exchange" for effects related to the Pauli principle (particle indistinguishability).

(★★) Due to the interaction between  $e_1$  and  $e_2$ , the states in which  $e_1$  and  $e_2$  are both bound to the same nucleus have a much higher energy than the initial state; they are not considered here.

← At lower values of the internuclear distance, the tunnel effect is no longer negligible, the coupling between the states removes the energy degeneracy, and an energy difference  $\Delta E$  <sup>between the g and u states/</sup> appears. Starting from the initial state (5-a), the system will be found in the state (5-b) after a time  $T = \Delta E/2\hbar$ . If now  $|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  is small enough to allow  $e_1$  and  $e_2$  to go classically from one well to the other, the transfer time can be even shorter.

To emphasize that the transfer probability does not include in itself any electron identity effect, one can consider a <sup>single</sup> electron problem: a collision between a proton and an hydrogen atom. In this simple case also, the electron can "jump" from one potential well to the other. The probability of this process can be expressed in terms of g and u potentials of the  $H_2^+$  ion;

A more precise evaluation of the transfer probability can be obtained by calculating the energies  $E_g(R)$  and  $E_u(R)$  of the two electronic stationary states as a function of the internuclear distance  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  (Born-Oppenheimer approximation), and using the phase shift method. The principle of this calculation is recalled in Appendix A.

### 2.1.3. Internal variable density operator after collision

Let us first calculate the spin density matrix of  $e_1$  and  $n_1$  if, after collision,  $e_1$  remains bound to  $n_1$  (in other words, we only consider the projection of the final state through the operator  $|e_1:\phi_{n_1}; e_2:\phi_{n_2}\rangle\langle e_1:\phi_{n_1}; e_2:\phi_{n_2}|$ ). We must therefore take a partial trace over the external variables and over the spin variables of  $e_2$  and  $n_2$ . The result is the density matrix  $\rho_f(e_1, n_1)$  with elements:

$$\langle m_I, M_S | \rho_f(n_1, e_1) | m'_I, M'_S \rangle$$

$$= \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \int d^3k_f$$

$$\left[ \langle n_1:\vec{k}_f; n_2:-\vec{k}_f | \langle n_1:m_I | \langle n_2:m''_I | \langle e_1:\phi_{n_1}, M_S | \langle e_2:\phi_{n_2}, M''_S | \right]$$

$$S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger$$

$$\left[ |n_1:\vec{k}_f; n_2:-\vec{k}_f\rangle |n_1:m'_I\rangle |n_2:m''_I\rangle |e_1:\phi_{n_1}, M'_S\rangle |e_2:\phi_{n_2}, M''_S\rangle \right]$$

$$= \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_d^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \langle m_I M_S | \rho_1 | m'_I M'_S \rangle \langle m''_I M''_S | \rho_2 | m''_I M''_S \rangle \quad (6)$$

The trace of  $\rho_2$  is equal to one. Then, if we set :

$$A_d = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_d^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (7)$$

we merely obtain :

$$\rho_f(n_1, e_1) = A_d \rho_1 \quad (8-a)$$

In a similar way, one gets :

$$\rho_f(n_2, e_2) = A_d \rho_2 \quad (8-b)$$

Physically, these equalities are easy to interpret : since the collision does not change the spin states, when  $e_1$  remains associated with  $n_1$  or  $e_2$  with  $n_2$ , their internal state density operator is not modified at all.

The other possibility is that  $e_1$  ends up in the  $|\phi_{n_2}\rangle$  state,  $e_2$  in the  $|\rho_{n_1}\rangle$  state. Let us for example calculate the internal density operator of  $n_1$  and  $e_2$  when these two particles are bound after collision. We obtain :

$$\begin{aligned} \langle m_I M_S | \rho_f(n_1, e_2) | m'_I M'_S \rangle &= \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \int d^3k_f \\ &\left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle n_1: m_I | \langle n_2: m''_I | \langle e_1: \phi_{n_2}, M''_S | \langle e_2: \phi_{n_1}, M_S | \right] \\ &\quad S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger \\ &\left[ |n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle |n_1: m'_I \rangle |n_2: m''_I \rangle |e_1: \phi_{n_2}, M''_S \rangle |e_2: \phi_{n_1}, M'_S \rangle \right] \\ &= \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \\ &\langle m_I M''_S | \rho_1 | m'_I M''_S \rangle \langle m''_I M''_S | \rho_2 | m''_I M''_S \rangle \\ &= A_t \sum_{M''_S} \langle m_I M''_S | \rho_1 | m'_I M''_S \rangle \sum_{m''_I} \langle m''_I M''_S | \rho_2 | m''_I M''_S \rangle \quad (9) \end{aligned}$$

where :

$$A_t = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) . \quad (10)$$

We therefore obtain :

$$\rho_f(n_1, e_2) = A_t \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} , \quad (11)$$

where  $\text{Tr}_S$  denotes a partial trace over the  $\vec{S}$  variables,  $\text{Tr}_I$  a partial trace over the  $\vec{I}$  variables. Equation (11) shows that, if  $e_2$  is bound to  $n_1$  after collision, the internal variable density matrix of the corresponding atom is a (tensor) product of nuclear and electronic spin density matrices (no correlation between the two spins).

Using the fact that  $S$  is an unitary operator ( $S^+S = 1$ ) and relation (2), one can easily show from definitions (7) and (10) that :

$$A_t + A_d = 1 . \quad (12)$$

← In the following, we shall therefore replace  $A_d$  by  $1 - A_t$ . Another way to obtain equality (12) is to calculate the spin density operator of  $n_1$  after collision, which is, according to (8-a) and (11) :

$$\rho_f(n_1) = (A_d + A_t) \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} . \quad (13)$$

← Since this operator must have a trace equal to one, (12) is necessarily true.

If now, in the experiment considered, the particles  $e_1$  and  $e_2$  play equivalent roles (although we still consider here that they are theoretically distinguishable), it is convenient to define the density operator of the atom labeled by nucleus  $n_1$  as :

$$\rho(\text{atom } 1) = \rho(n_1, e_1) + \rho(n_1, e_2) . \quad (14-a)$$

← In the same way, the density operator of the atom labeled by  $n_2$  is :

$$\rho(\text{atom } 2) = \rho(n_2, e_1) + \rho(n_2, e_2) \quad (14-b)$$

← Each collision between an atom of species 1 and an atom of species 2 changes  $\rho(\text{atom } 1)$  into :

$$\rho_f(\text{atom 1}) = (1-A_t)\rho_1 + A_t \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \quad (15)$$

[one can easily check on this result that  $\text{Tr} \{ \rho_f(\text{atom 1}) \} = 1$  when equations (2-b) are satisfied]. Let us for example consider an ensemble of atoms of one isotope ( $n_1$  type nuclei, internal density operator  $\rho_1$ ), undergoing collisions with atoms of another isotope ( $n_2$  type nuclei, internal density operator  $\rho_2$ ) <sup>(\*)</sup>. Without taking into account <sup>Pauli's</sup> antisymmetrization principle for the electrons exchanged, we then find that the density operator evolution due to spin exchange collisions is :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_1 \right|_{\text{coll.1-2}} \propto \rho_f(\text{atom 1}) - \rho_1$$

or :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_1 \right|_{\text{coll.1-2}} = \frac{1}{T_{\text{coll.}}^{(1)}} \left[ -\rho_1 + \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \right] \quad (16-a)$$

← In this expression,  $1/T_{\text{coll.}}^{(1)}$  is a rate constant which is proportional to the average over relative velocities  $v$  of the product  $v A_t$  for all possible collisions (average over energies and initial velocity directions), and also proportional to the number density of atoms 2. Equations (16) show how collisions between atoms of type 1 and atoms of type 2 transfer the electronic orientation from species 2 to species 1. It is clear that the density operator evolution of species 2 evolves under the effect of the same collisions according to :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_2 \right|_{\text{coll.1-2}} = \frac{1}{T_{\text{coll.}}^{(2)}} \left[ -\rho_2 + \text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_1 \} \right] \quad (16-b)$$

with :

$$\frac{T_{\text{coll.}}^{(1)}}{T_{\text{coll.}}^{(2)}} = \frac{n_1}{n_2} \quad (17)$$

where  $n_1$  (resp.  $n_2$ ) is the number density of atoms 1 (resp. atoms 2).

It is also possible to calculate the effect of collisions between atoms of

---

(\*) At this stage, the nuclear spins  $I_1$  and  $I_2$  of  $n_1$  and  $n_2$  can have different values

the same species, having initially the same internal density operator. To do this, we assume that  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ , and the same reasoning gives :

$$\frac{d}{dt} \rho \Big|_{\text{coll.}} = \frac{1}{T_{\text{coll.}}} \left[ -\rho + \text{Tr}_S \{ \rho \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho \} \right] . \quad (18)$$

This equation shows how spin exchange collisions tend to suppress the correlations between the electronic and nuclear spin variables. One must nevertheless keep in mind that, here, we have only considered the effect of the collisions on the density operator  $\rho$ . It is clear that, during the time between collisions, the hyperfine coupling hamiltonian modifies the internal state of the atoms and can re-establish strong correlation between the spins (in other words,  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  recouple after collisions).

## 2.2. INDISTINGUISHABLE ELECTRONS

In this section, we consider that the two particles  $e_1$  and  $e_2$  exchanged by nuclei  $n_1$  and  $n_2$ , are two indistinguishable electrons, and therefore introduce totally antisymmetric wave functions (Pauli principle) to describe them. We denote by  $P_e$  the exchange operator between these two electrons. For example :

$$P_e |e_1 : \phi_{n_1}, M_S ; e_2 : \phi_{n_2}, M'_S \rangle = |e_1 : \phi_{n_2}, M'_S ; e_2 : \phi_{n_1}, M_S \rangle .$$

We still assume that  $n_1$  and  $n_2$  are fundamentally distinguishable particles, even if the experiment considered do not allow to distinguish between them (the role of nuclear identity of the 2 atoms will be studied in the next section).

### 2.2.1. Density operator after collision

The density operator of the system before collision is now :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ 1 - P_e \right] \sigma_{\text{init.}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ 1 - P_e \right] ,$$

where  $\sigma_{\text{init.}}$  is given by equation (1). After collision, it becomes :

$$\frac{1}{2} S \left[ 1 - P_e \right] \sigma_{\text{init.}} \left[ 1 - P_e \right] S^\dagger .$$

We now want to calculate the density operator  $\rho_f(n_1, e)$  associated, after collision, with the internal variables of the atom labeled by  $n_1$ . To do this,

we have to take the trace of the operator written above over all internal variables of the  $n_2$ -atom (quantum numbers  $m''_I, M''_S$ ) and over  $\vec{k}_f$ . Therefore,  $\rho_f(n_1, e)$  is given by :

$$\begin{aligned} \langle m'_I, M'_S | \rho_f(n_1, e) | m''_I, M''_S \rangle &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \\ &\left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle n_1: m'_I | \langle n_2: m''_I | \langle e_1: \phi_{n_1}, M'_S | \langle e_2: \phi_{n_2}, M''_S | \right] \\ &\quad \left[ 1 - P_e \right] S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger \left[ 1 - P_e \right] \\ &\left[ |n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle |n_1: m'_I \rangle |n_2: m''_I \rangle |e_1: \phi_{n_1}, M'_S \rangle |e_2: \phi_{n_2}, M''_S \rangle \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

To obtain this expression, one can consider fully antisymmetrized final states (after collision). The operator in the centre of the right hand side of (19) is then actually replaced by :

$$\left[ \frac{1 - P_e}{\sqrt{2}} \right] S \left[ \frac{1 - P_e}{\sqrt{2}} \right] \sigma_{\text{init.}} \left[ \frac{1 - P_e}{\sqrt{2}} \right] S^\dagger \left[ \frac{1 - P_e}{\sqrt{2}} \right].$$

But, since  $S$  and  $S^\dagger$  commute with  $P_e$ , and  $P_e^2 = 1$ , one can easily obtain (19). It is also possible to directly write (19) by using the fact that, when the initial state vector of the system has been fully antisymmetrized, it is no longer indispensable to perform another antisymmetrization of the kets associated with the measurements (see exercice 8 of complement D-XIV, ref. (17)).

Four different terms appear in (19) : one term without any  $P_e$  operator, one with two such operators, and two terms containing one  $P_e$  either on the right or the left side. It is easily seen that the first of these four terms is exactly the one which was calculated in (6). It is therefore equal to :

$$(1 - A_t) \langle m'_I, M'_S | \rho_1 | m''_I, M''_S \rangle.$$

← The term which contains both  $P_e$  operators is nothing but the expression calculated in (9). It thus gives a contribution :

$$A_t \langle m'_I, M'_S | \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} | m''_I, M''_S \rangle.$$



The two terms which contain  $P_e$  only once are new. To write them, let us introduce the coefficient :

$$C_S = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (20)$$

The contribution to (19) of these two terms is :

$$-C_S \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \langle m_I, M_S | \rho_1 | m'_I, M'_S \rangle \langle m''_I, M''_S | \rho_2 | m''_I, M''_S \rangle$$

and

$$-C_S^* \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \langle m_I, M_S | \rho_1 | m'_I, M'_S \rangle \langle m''_I, M_S | \rho_2 | m''_I, M''_S \rangle$$

It can be shown that C is pure imaginary. To do this <sup>(\*)</sup>, let us use (3) and (4) to calculate :

$$\begin{aligned} C_S + C_S^* = & \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f \\ & \left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1: \phi_{n_1} | \langle e_2: \phi_{n_2} | S | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle \right. \\ & \langle n_1: \vec{k}'_i; n_2: -\vec{k}'_i | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | S^+ | n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle \\ & + \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | S | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle \\ & \left. \langle n_1: \vec{k}'_i; n_2: -\vec{k}'_i | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | S^+ | n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle | e_1: \phi_{n_2} \rangle | e_2: \phi_{n_1} \rangle \right] \quad (21) \end{aligned}$$

The internal quantum numbers  $m_I$  and  $M_S$  play no role here, and have been omitted (writing them explicitly would amount to  $\sqrt{\text{odd/ing}} \delta$  functions, see equations (3-a) and (3-b) for example) . We can now use the closure relationship :

$$\begin{aligned} 1 = & \int d^3k_f \left[ | n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \right] \\ & \otimes \left[ | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle \langle e_1: \phi_{n_1} | \langle e_2: \phi_{n_2} | + | e_1: \phi_{n_2} \rangle | e_2: \phi_{n_1} \rangle \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | \right] \end{aligned}$$

and the unitarity of the operator S to write :

$$\begin{aligned} C_S + C_S^* = & \int d k_i u(\vec{k}_i) \int d k'_i u^*(\vec{k}'_i) \\ & \left[ \langle n_1: \vec{k}'_i; n_2: -\vec{k}'_i | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | \right] \left[ | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1: \phi_{n_1} \rangle | e_2: \phi_{n_2} \rangle \right] \quad (22) \end{aligned}$$

---

(\*) In the Appendix , another demonstration using the phase shift method is given.

On the right hand side of (22), one recognizes the scalar product of two different initial states : in one of the states,  $e_1$  is bound to  $n_1$  and  $e_2$  to  $n_2$ , in the other the opposite situation occurs. Since in the initial state the nuclei are very far apart, the overlapping of the wave function of  $e_1$  and  $e_2$  is zero, and one then obtains :

$$C_S + C_S^* = 0 \quad (23)$$

← We can therefore set :

$$C_S = i A_{\text{exch.}}^S \quad (24)$$

where  $C_S$  is defined by (20) and  $A_{\text{exch.}}^S$  is a real coefficient <sup>(\*)</sup>.

If  $\mathbb{1}_I$  denotes the identity operator in the  $\vec{I}$  variable space, one can write :

$$\begin{aligned} & \langle m_I, M_S | \rho_1 \times (\mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \}) | m'_I, M'_S \rangle \\ &= \sum_{m''_I, M''_S} \langle m_I, M_S | \rho_1 | m''_I, M''_S \rangle \delta_{m''_I, m'_I} \\ & \quad \sum_{m''_I} \langle m''_I, M''_S | \rho_2 | m''_I, M'_S \rangle \\ &= \sum_{m''_I, M''_S} \langle m_I, M_S | \rho_1 | m''_I, M''_S \rangle \langle m''_I, M''_S | \rho_2 | m''_I, M'_S \rangle \end{aligned} \quad (25-a)$$

In the same way :

$$\begin{aligned} & \langle m_I, M_S | (\mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \}) \times \rho_1 | m'_I, M'_S \rangle \\ &= \sum_{m''_I, M''_S} \langle m''_I, M''_S | \rho_2 | m''_I, M''_S \rangle \langle m_I, M_S | \rho_1 | m''_I, M'_S \rangle \end{aligned} \quad (25-b)$$

← These equalities allow us to write the terms in  $A_{\text{exch.}}^S$  in an operatorial form, and we obtain for the density operator  $\rho_f(n_1, e)$  after collision :

$$\begin{aligned} \rho_f(n_1, e) &= \rho_1 + A_t \left( \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} - \rho_1 \right) \\ & \quad - i A_{\text{exch.}}^S \left[ \rho_1, \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \right] \end{aligned} \quad (26-a)$$

(\*) The Schwarz inequality gives :

$$|C_S|^2 = |A_S|^2 \leq A_d A_t = A_t (1 - A_t) \leq \frac{1}{4}$$

In a similar way, the density operator of the atom labeled by  $n_1$  is, after collision :

$$\rho_f(n_2, e) = \rho_2 + A_t \left( \text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_1 \} - \rho_2 \right) - i A_{\text{exch.}}^S \left[ \rho_2, \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_1 \} \right] \quad (26-b)$$

### 2.2.2. Physical interpretation

Equation (26) describes the evolution of the atomic internal variables when the indistinguishability between electrons is taken into account. The equation analogous to (16) is now :

$$\frac{d}{dt} \rho (\text{atom 1}) \Big|_{\text{coll.}} = \frac{1}{T_{\text{coll.}}} \left\{ -\rho_1 + \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} + i \kappa_S \left[ \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \}, \rho_1 \right] \right\} \quad (27)$$

where :

$$\kappa_S = \frac{A_{\text{exch.}}^S}{A_t} \quad (28)$$

(this coefficient is noted  $\kappa$  in ref. (9)). One immediately notices that the first two terms of the right hand side of (27) are nothing but the terms which already appeared in (16) : therefore, the electron identity does not affect the way electronic polarization is transferred from  $n_1$ -type atoms to  $n_2$ -type atoms.

The only effect of the Pauli principle is to add to the right hand side of (27) a term proportional to  $\kappa_S$  [ that is to the coefficient  $C_S$  defined in (20) ]. It can be seen on this expression that the new term arises from interference effects between direct and transfer scattering processes in the same final direction  $\vec{k}_f$ . Since this term appears as a commutator, it does not change the trace of the density operator ; the introduction of the Pauli principle is equivalent to an effective hamiltonian :

$$H_{\text{coll.}} = - \frac{\kappa_S}{T_{\text{coll.}}} \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \quad (29)$$

This hamiltonian acts on the electronic spin variables of atoms 1 and depends only on the electronic spin density operator of atoms 2.

If :

$$\text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \propto \mathbb{1}_S$$

(rotation invariant electronic density matrix for atoms 2), the Pauli principle term in (27) vanishes. More generally, since electrons are spin 1/2 particles, we can write :

$$\text{Tr}_I \{ \rho_2 \} = \frac{1}{2} [ \mathbb{1}_S + \langle \vec{\sigma} \rangle_2 \cdot \vec{\sigma} ]$$

where :

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \tag{30}$$

and :

$$\langle \vec{\sigma} \rangle_2 = \text{Tr}_S \left\{ \vec{\sigma} \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \right\} \tag{31-a}$$

← The Pauli principle term in (27) then takes the form :

$$i \frac{\kappa_S}{2T_{\text{coll.}}} [ \langle \vec{\sigma} \rangle_2 \cdot \vec{\sigma} , \rho_1 ] \tag{31-b}$$

← In other words, spin exchange collisions involve an "apparent magnetic field" acting on the electronic spin of atoms 1 <sup>(\*)</sup>. This apparent field is parallel and proportional to the electron spin polarization of species 2. The fact that only the electronic orientation of each species affects the density matrix evolution of the other has been pointed out by F. GROSSETÊTE <sup>(18)</sup> and P. VALBERG <sup>(19)</sup> ( see also (2) ).

It is well known that exchange terms between identical particles vanish when the particles are in orthogonal spin states and when their spins remain unaffected during the physical processes under study ( see for example the discussion in chap. XIV, § D-2-b-β of ref. <sup>(17)</sup> ). Physically, this <sup>arises</sup> because, in principle, the spin states could be used to distinguish the two particles. Let us assume that the internal electronic and nuclear variables of atom 1 are not correlated, that is :

$$\rho_1 = \rho_1^I \otimes \rho_1^S \tag{32}$$

(\*) hence the notation  $-\mu \cdot \delta \vec{H}$  for  $H_{\text{coll.}}$  in equation (VI.8) of ref. (2)

← The electron spin exchange shift term then becomes :

$$i K_S \rho_1^I \otimes [\rho_2^S, \rho_1^S] \quad , \quad (33)$$

where :

$$\rho_2^S = \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \quad . \quad (34)$$

A necessary and sufficient condition for the two electrons to be in orthogonal spin states is that the density matrices are such that :

$$\rho_1^S \rho_2^S = \rho_2^S \rho_1^S = 0 \quad . \quad (35)$$

← This is obviously true if  $\rho_1^S$  and  $\rho_2^S$  are projectors onto two orthogonal states. Conversely, if condition (35) is fulfilled,  $\rho_1^S$  and  $\rho_2^S$  can be diagonalized in the same basis. If their product is zero, the matrices in this basis never have non-zero populations in the same level and the electron spins are in orthogonal spin states. Now, it is easy to see that condition (35) implies that the spin exchange shift term (33) vanishes, and we check in this way that particle indistinguishability effects then disappear.

In fact, one notices immediately on (33) that condition (35) is too strong for the Pauli principle term to disappear : it is sufficient that  $\rho_1^S$  and  $\rho_2^S$  commute with each other. It must nevertheless be kept in mind that this condition is only valid because we chose in (32) a  $\rho_1$  density matrix without correlations between the spins. In general, when  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  are correlated, spin exchange shift terms can subsist even if  $\rho_1^S = \rho_2^S$  (see § 3, where spin exchange shift terms are calculated when  $\rho_1 = \rho_2$ ).

### 2.3. INDISTINGUISHABLE NUCLEI AND ELECTRONS

We shall assume in this section that the two nuclei  $n_1$  and  $n_2$  are also indistinguishable particles. For example, the collision occurs between two hydrogen atoms, so that  $n_1$  and  $n_2$  are two protons (spin 1/2 particles). The notation  $P_n$  will be used for the exchange operator between  $n_1$  and  $n_2$ . This operator acts only in the nuclear variable state space, and :

$$\begin{aligned}
 P_n |n_1: \vec{k}; n_2: -\vec{k} \rangle & |n_1: m_I \rangle |n_2: m'_I \rangle |e_1: \phi_{n_1} \rangle |e_2: \phi_{n_2} \rangle \\
 & = |n_1: -\vec{k}; n_2: \vec{k} \rangle |n_1: m'_I \rangle |n_2: m_I \rangle |e_1: \phi_{n_2} \rangle |e_2: \phi_{n_1} \rangle
 \end{aligned}$$

(it must be kept in mind that states like  $|e_1: \phi_{n_1} \rangle$  are not invariant under the action of  $P_n$ ).

### 2.3.1. Density operator after collision

Before the collision occurs, the two atom density operator is <sup>(\*)</sup> :

$$\frac{1}{2} [1 - P_n] [1 - P_e] \sigma_{\text{init.}} \frac{1}{2} [1 - P_n] [1 - P_e]$$

where  $\sigma_{\text{init.}}$  is still given by (1). Except for the fact that two exchange operators  $P$  now appear, the calculation is very similar to the one of section 2.2. Equation (19) has to be replaced by :

$$\langle m_I, M_S | \rho_f(n, e) | m'_I, M'_S \rangle =$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \int d^3 k_i u(\vec{k}_i) \int d^3 k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3 k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} \\
 & \left[ \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle n_1: m_I | \langle n_2: m''_I | \langle e_1: \phi_{n_1}, M_S | \langle e_2: \phi_{n_2}, M''_S | \right] \\
 & [1 - P_n] [1 - P_e] S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger [1 - P_n] [1 - P_e] \\
 & \left[ |n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f \rangle |n_1: m'_I \rangle |n_2: m''_I \rangle |e_1: \phi_{n_1}, M'_S \rangle |e_2: \phi_{n_2}, M''_S \rangle \right] \quad (36)
 \end{aligned}$$

To obtain this equality, we have made use of the fact that  $S$  commutes with both operators  $P_e$  and  $P_n$ , and of the relationship  $P_e^2 = P_n^2 = 1$ . The factor  $1/2$  which stands in front of the right hand side of (36) is necessary if the integral over  $\vec{k}_f$  is taken over all  $\vec{k}_f$  directions ( $4\pi$  steradians). This is because the action of the operator

$$[1 - P_n] [1 - P_e]$$

on the two kets

$$|n_1 = \pm \vec{k}_f; n_2 = \mp \vec{k}_f \rangle |e_1: \phi_{n_1} \rangle |e_2: \phi_{n_2} \rangle$$

---

(\*) We assume here that the nuclei are fermions. When they are bosons, it is sufficient, in all the following calculations, to change the sign of all terms linear in  $P_n$  [terms in  $C_I$  and  $D_{IS}$ ].

(we omit all spin variables which play no role here) gives the same ket. Therefore, in order to avoid counting twice the same physical final states, either the  $k_f$  integral in (36) must be restricted to a half space, or a factor 1/2 must be introduced, as we have done.

When the two products  $[1 - P_n] [1 - P_e]$  are developed in (36), the number of terms which appears is 16. Since we now discuss nuclear exchange effects, it is convenient to classify these terms according to the number of operators  $P_n$  involved. The first four terms contain no such operator at all and are actually nothing but the four terms already discussed in the preceding section (multiplied by a factor 1/2). Their contribution is therefore simply given by (26). There are now four terms which include one  $P_n$  operator on both sides of  $S_{\text{init}} S^\dagger$ . Calculating these terms amounts to doing the same calculations as before but after permutation of  $n_1$  and  $n_2$  in the final state. In other words, these four terms merely correspond to the calculation given in section 2.2. for the density operator of atom  $n_2$  after collision. Equation (26-b) therefore gives their contribution directly.

The remaining 8 terms have not been considered before and represent the effect of nuclear indistinguishability. Each of these terms contain one operator  $P_n$  in the right or in the left of  $S_{\text{init}} S^\dagger$ . We shall classify the terms according to the number of operators  $P_e$  included. The first two terms have no operator  $P_e$  at all (pure nuclear exchange) and include  $-P_n S_{\text{init}} S^\dagger$  or  $-S_{\text{init}} S^\dagger P_n$ . The contribution of the latter for example to (36) is :

$$-\frac{1}{2} \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(-\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \langle m_I M_S | \rho_1 | m''_I M'_S \rangle \langle m''_I M''_S | \rho_2 | m'_I M''_S \rangle$$

If we set :

$$C_I = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(-\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (37)$$

(we shall see below that  $C_I$ , like  $C_S$ , is pure imaginary), we can write this contribution :

$$-\frac{1}{2} C_I \langle m_I M_S | \rho_1 \times (\text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \mathbb{1}_S) | m'_I M'_S \rangle$$

In the same way, the term in  $-P_n S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger$  takes the form :

$$-\frac{1}{2} C_I^* \langle m_I M_S | (\text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \mathbb{1}_S) \times \rho_1 | m'_I M'_S \rangle .$$

Let us now consider the two terms in  $P_e P_n S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger P_e$  and  $P_e S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger P_e P_n$  (two operators  $P_e$  included). The calculation is of the same type as previously, and one obtains for the first term :

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \int d^3 k_i u(\vec{k}_i) \int d^3 k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3 k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} S_d(-\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \\ & \langle m''_I M''_S | \rho_1 | m'_I M'_S \rangle \langle m_I M_S | \rho_2 | m''_I M''_S \rangle \\ & = -\frac{1}{2} C_I \langle m_I M_S | \rho_2 \times (\text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \mathbb{1}_S) | m'_I M'_S \rangle , \end{aligned} \quad (38)$$

and for the second :

$$-\frac{1}{2} C_I^* \langle m_I M_S | (\text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \mathbb{1}_S) \times \rho_2 | m'_I M'_S \rangle .$$

There are now only four terms left to evaluate. Two of them are in  $P_e P_n S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger$  and  $S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger P_e P_n$  respectively. The latter for example gives a contribution :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int d^3 k_i u(\vec{k}_i) \int d^3 k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3 k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''_S} S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_d^*(-\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \\ & \langle m_I M_S | \rho_1 | m''_I M''_S \rangle \langle m''_I M''_S | \rho_2 | m'_I M'_S \rangle = \frac{1}{2} D_{IS} \langle m_I M_S | \rho_1 \times \rho_2 | m'_I M'_S \rangle . \end{aligned} \quad (39)$$

The coefficient  $D_{IS}$  is defined by :

$$D_{IS} = \int d^3 k_i u(\vec{k}_i) \int d^3 k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3 k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_d^*(-\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (40-a)$$

The term in  $P_e P_n S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger$  is the hermitian conjugate of this result and is therefore equal to :

$$\frac{1}{2} D_{IS}^* \langle m_I M_S | \rho_2 \times \rho_1 | m'_I M'_S \rangle$$

As for the last two terms, in  $P_e S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger P_n$  and  $P_n S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger P_e$ , they can also be calculated in the same way. The former, for example, is found equal to :

$$\frac{1}{2} E_{IS} \langle m_I M_S | \text{Tr}_2 \{ P_e \rho_1 \otimes \rho_2 P_n \} | m'_I M'_S \rangle .$$



← In this expression,  $\text{Tr}_2 = \text{Tr}_{I_2} \text{Tr}_{S_2}$  is the partial trace over all internal variables of atom 2, and  $E_{IS}$  is the coefficient :

$$E_{IS} = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(-\vec{k}_f, \vec{k}'_i) . \quad (40-b)$$

Before we discuss the physical interpretation of all the different terms which have been found, it is convenient to remark that :

$$C_I + C_I^* = 0 \quad (41)$$

( $C_I$  is pure imaginary) and :

$$D_{IS} + E_{IS} = 0 \quad (42)$$

The proof of these two equalities is similar to the proof of (22). Using the same argument ( and interchanging particles n and e when necessary; see (4-b,c) ) :

$$C_I + C_I^* = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \left[ \langle n_1: \vec{k}'_i; n_2: -\vec{k}'_i | \langle e_1: \phi_{n_2} | \langle e_2: \phi_{n_1} | \right] S^\dagger S \left[ |n_1: -\vec{k}_i; n_2: \vec{k}_i \rangle |e_1: \phi_{n_1} \rangle |e_2: \phi_{n_2} \rangle \right] \quad (43)$$

Since  $S^\dagger S = \mathbb{1}$ ,  $C_I + C_I^*$  is the scalar product of two kets for which each of the nuclei moves in opposite directions and each electron is bound to different nuclei. The integration over nuclear position variables then gives zero and (41) is established. In the same way, one obtains :

$$D_{IS} + E_{IS} = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \left[ \langle n_1: \vec{k}'_i; n_2: -\vec{k}'_i | \langle e_1: \phi_{n_1} | \langle e_2: \phi_{n_2} | \right] S^\dagger S \left[ |n_1: -\vec{k}_i; n_2: +\vec{k}_i \rangle |e_1: \phi_{n_1} \rangle |e_2: \phi_{n_2} \rangle \right] = 0 \quad (44)$$

This expression vanishes because the nuclear wave packets of the bra and the ket do not overlap.

It is also easy to see on definitions (40-a) and (40-b) that  $D_{IS}$  and  $E_{IS}$  are real coefficients.

To summarize, the development :

$$\begin{array}{r}
 [1 - P_e][1 - P_n] \qquad \qquad \qquad [1 - P_e][1 - P_n] \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad = \\
 \hline
 [1 - P_e] \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad [1 - P_e] \\
 \hline
 + P_n [1 - P_e] \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_n [1 - P_e] \\
 \hline
 - P_n \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad 1 \\
 - 1 \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_n \\
 - P_e P_n \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_e \\
 - P_e \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_e P_n \\
 \hline
 + P_e P_n \qquad \qquad \times \qquad \qquad 1 \\
 + 1 \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_e P_n \\
 + P_e \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_n \\
 + P_n \qquad \qquad \qquad \times \qquad \qquad P_e
 \end{array}$$

corresponds for the internal variable density operator after collision to :

$$\rho_f(e,n) =$$

$$\frac{1}{2} (1-A_t) \rho_1 + \frac{A_t}{2} \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} - i \frac{A_{\text{exch.}}^S}{2} \left[ \rho_1, \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_2 \} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} (1-A_t) \rho_2 + \frac{A_t}{2} \text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_1 \} - i \frac{A_{\text{exch.}}^S}{2} \left[ \rho_2, \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_1 \} \right]$$

$$- \frac{i}{2} A_{\text{exch.}}^I \left[ \rho_1, \text{Tr}_S \{ \rho_2 \} \otimes \mathbb{1}_S \right] - \frac{i}{2} A_{\text{exch.}}^I \left[ \rho_2, \text{Tr}_S \{ \rho_1 \} \otimes \mathbb{1}_S \right]$$

$$- \frac{1}{2} E_{IS} \left( \rho_1 \times \rho_2 + \rho_2 \times \rho_1 - \text{Tr}_2 \{ P_n \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_e + P_e \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_n \} \right)$$

(45)

Here we have defined the real coefficient  $A_{\text{exch.}}^I$  by :

$$i A_{\text{exch.}}^I = C_I \quad (46)$$

### 2.3.2. Physical interpretation

It can be first noted that, in equation (45), the two density operators  $\rho_1$  and  $\rho_2$  play a perfectly symmetric role, as can be expected when  $n_1$  and  $n_2$  are identical particles. One can also see that the only terms which contribute to the trace of  $\rho_f(e,n)$  are the terms in  $A_t$  or  $(1-A_t)$ , that is the terms which were discussed in section 1.1. (distinguishable particles). All commutators have a zero trace, so the only terms which do not obviously have a zero trace are the terms in  $E_{IS}$ . Nevertheless, since :

$$\begin{aligned}
 & \text{Tr} \{ P_e \rho_1 \otimes \rho_2 P_n \} \\
 &= \sum_{M_S, M'_S} \sum_{m_I, m'_I} \langle 1:m_I, M_S; 2:m'_I, M'_S | P_e \rho_1 \otimes \rho_2 P_n | 1:m_I, M_S; 2:m'_I, M'_S \rangle \\
 &= \sum_{M_S, M'_S} \sum_{m_I, m'_I} \langle m_I, M'_S | \rho_1 | m'_I, M_S \rangle \langle m'_I, M'_S | \rho_2 | m_I, M_S \rangle \\
 &= \sum_{m_I, M'_S} \langle m_I, M'_S | \rho_1 \times \rho_2 | m_I, M'_S \rangle \\
 &= \text{Tr} \{ \rho_1 \times \rho_2 \} \quad , \quad (47)
 \end{aligned}$$

it can easily be shown that none of the indistinguishability terms changes the trace of  $\rho_f(e, n)$ .

Nevertheless, they do in general change the partial traces of this operator over either  $\vec{I}$  or  $\vec{S}$  variables. The effect of the terms proportional to  $A_{\text{exch.}}^S$ , already discussed, is a rotation of the electronic spin variables around  $\langle \vec{S} \rangle_1$  or  $\langle \vec{S} \rangle_2$  (electronic spin orientations associated to  $\rho_1$  and  $\rho_2$ ). The terms proportional to  $A_{\text{exch.}}^I$  are similar, but the effective hamiltonian now acts only on the nuclear variables. This is not surprising since these terms arise from the nucleus identity (no  $P_e$  operator involved). If either matrix  $\rho_1$  or matrix  $\rho_2$  (or both) are such that the nuclei are polarized (non-zero nuclear orientation), there is an apparent magnetic field associated with the collision, and this field only acts on the nuclear variables <sup>(\*)</sup>. The nuclear identity effects are therefore strongly reminiscent of the electron identity effects. Nevertheless, it should be noted that  $A_{\text{exch.}}^S$  involves interference effects between direct and transfer processes in the same direction of the vector  $\vec{k}_f$  ( see (20) ) but  $A_{\text{exch.}}^I$  for opposite directions ( see (37) ). This is related to the fact that  $P_n$  changes the velocity of both nuclei in the center of mass reference frame (interference effects associated with scattering processes <sup>towards</sup>  $\vec{v}$  opposite final directions are typical of nuclear identity effects, and analogous results are obtained in the study of metastability exchange collision). This direction change explains why the nucleus identity effects are often less pronounced than the <sup>effects of</sup> electronic identity (20) : for example, if both  $S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$  and  $S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$  are strongly forward peaked functions (they are supposed to have negligible values if the angle between  $\vec{k}_i$  and  $\vec{k}_f$  is not small),  $A_{\text{exch.}}^I$  is practically zero, but not necessarily  $A_{\text{exch.}}^S$ .

---

(\*) If the nuclear spins are greater than 1/2, there is also a "fictitious electric field gradient" acting on the nuclei which depends on the nuclear alignment, etc...

The terms proportional to  $E_{IS}$  in (45) involve *both* <sup>of together</sup> the identity effects of electrons and nuclei. The terms in  $\rho_1 \times \rho_2$  and  $\rho_2 \times \rho_1$  have been obtained from the action of the product operator  $P_e P_n$ . This operator exchanges both constituent particles of the atoms, that is exchanges atoms considered as **complete entities** (atoms in the etymological meaning). These two terms can therefore be called the "atom-exchange terms", and the plus sign arises from the fact that atoms made up of two fermions are bosons <sup>(\*)</sup>. The two last terms in (45) are more complex and arise from interference effects between electron and nucleus exchange. As discussed above, their presence exactly cancels the variation of the trace of the density operator due to "atom-exchange".

Figure 1 shows a schematical representation of the 4 physical processes which influence the density operator evolution. They transform the same initial state with numbered particles into 4 different mathematical kets, all corresponding to the same final physical state for identical electrons and protons. Therefore, interference effects between any pair of these processes are possible. For simplicity, we shall denote them a, b, c, d respectively. The various terms in equation (45) then correspond to the following combination (after an integration over  $\theta$ ) :

$$\begin{array}{ll} aa^* & bb^* \\ dd^* & cc^* \\ ac^* + c^*a & bd^* + b^*d \\ ad^* + d^*a & bc^* + b^*c \end{array} \quad \begin{array}{l} ab^* + b^*a \\ cd^* + c^*d \\ bd^* + b^*d \\ bc^* + b^*c \end{array}$$

We conclude this section by remarking that, if either  $\rho_1$  or  $\rho_2$  is proportional to  $\mathbb{1}$ , all particle identity terms in (45) vanish. This is obvious for the terms in  $A_{\text{exch}}^S$  and  $A_{\text{exch}}^I$  which have the form of commutators. Since :

$$\begin{aligned} & \langle m_I, M_S | \text{Tr}_2 \{ P_n \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_e + P_e \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_n \} | m_I', M_S' \rangle \\ &= \sum_{m_I'', M_S''} \langle m_I'', M_S'' | \rho_1 | m_I', M_S' \rangle \langle m_I, M_S | \rho_2 | m_I'', M_S'' \rangle \\ & \quad + \langle m_I, M_S | \rho_1 | m_I'', M_S'' \rangle \langle m_I'', M_S'' | \rho_2 | m_I', M_S' \rangle \end{aligned} \quad (48)$$

(\*) Of course, if the nuclei were particles with integer spin (deuterium for example), a minus sign would be necessary.

is simply equal to :

$$2 \langle m_I, M_S | \rho_1 | m'_I, M'_S \rangle$$

if  $\rho_2 \propto \mathbb{1}$ , it is easily seen that the terms in  $E_{IS}$  also vanish in this case (the same is obviously true if  $\rho_1 \propto \mathbb{1}$ ). Therefore, if :

$$\rho_1 \propto \mathbb{1} + \Delta\rho_1$$

$$\rho_2 \propto \mathbb{1} + \Delta\rho_2$$

the exchange terms in  $A_t$  are first order in  $\Delta\rho_1$  and  $\Delta\rho_2$ , but all the other terms are second order (crossed terms in  $\Delta\rho_1$  and  $\Delta\rho_2$ ).

### 3. APPLICATIONS TO A FEW SPECIAL CASES

Let us now apply the equations obtained to a few special cases.

#### 3.1. COLLISIONS BETWEEN ATOMS WITH THE SAME DENSITY MATRIX

Equation (45) is general and no assumption has to be made concerning the initial density operators  $\rho_1$  and  $\rho_2$ . This equation can be used for example to describe the effect of spin exchange collision between a polarized hydrogen beam and a hydrogen gas of atoms having any internal variable state. Nevertheless, in many practical situations (optical pumping experiments with an alkali vapour for example), no correlation exists between the internal state of an atom and its velocity, so that the two initial density operators are simply equal. <sup>In (45), if</sup> we replace

$\rho_1$  and  $\rho_2$  by  $\rho_i$ , we obtain :

$$\begin{aligned} \rho_f(e,n) = & (1-A_t)\rho_i + A_t \text{Tr}_S \{ \rho_i \} \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \\ & - i A_{\text{exch}}^S \left[ \rho_i, \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \right] - i A_{\text{exch}}^I \left[ \rho_i, \text{Tr}_S \{ \rho_i \} \otimes \mathbb{1}_S \right] \\ & - E_{IS} \left( \rho_i^2 - \text{Tr}_2 \{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \} \right) \end{aligned} \quad (49)$$

To write this equation, we have used the equality [only valid if  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_i$  ] :

$$\text{Tr}_2 \{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \} = \text{Tr}_2 \{ P_e \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_n \} \quad (50)$$

which can easily be shown from (48).

We have already checked in the general case ( $\rho_1 \neq \rho_2$ ) that the trace of  $\rho_f$  is equal to the trace of  $\rho_i$ . Other quantities which are conserved are the angular momenta  $\langle \vec{I} \rangle$  and  $\langle \vec{S} \rangle$  (and therefore  $\langle \vec{F} \rangle$ ). It is practically obvious on (49) that the sum of the terms in  $(1-A_t)$  and  $A_t$  has this property. In addition, this is also true for the exchange terms in (49), since :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \vec{S} \rho_i \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \right\} &= \text{Tr}_S \left\{ \vec{S} \text{Tr}_I \left\{ \rho_i \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \right\} \right\} \\ &= \text{Tr}_S \left\{ \vec{S} \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \times \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \vec{S} \mathbb{1}_I \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \rho_i \right\} \end{aligned}$$

which shows that  $\langle \vec{S} \rangle$  is not affected by the commutator in  $A_{\text{exch.}}^S$ . On the other hand,  $\vec{I}$  commutes with an electronic operator and  $\langle \vec{I} \rangle$  is not affected either. The same reasoning being clearly possible when  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  are interchanged, so that neither of the terms in  $A_{\text{exch.}}^S$  or  $A_{\text{exch.}}^I$  affect  $\langle \vec{I} \rangle$  and  $\langle \vec{S} \rangle$ . Finally, the term in  $E_{IS}$  also has this property :

$$\begin{aligned} \text{Tr}_1 \left\{ \vec{S}(1) \text{Tr}_2 \{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \} \right\} \\ &= \sum_{m_I m_S} \delta_{m_I m_S} \sum_{m'_I m'_S} \langle m'_I m'_S | \rho_i | m_I m_S \rangle \langle m_I m_S | \rho_i | m'_I m'_S \rangle \\ &= \text{Tr}_1 \left\{ \vec{S}(1) \rho_i^2(1) \right\} \end{aligned}$$

Physically, since we have assumed that the collision does not act on the spin variables, it is satisfying that  $\langle \vec{I} \rangle$  and  $\langle \vec{S} \rangle$  are conserved.

Equation (49) can be compared to equation (B-2) in Appendix B of reference (9), with the correspondence :

$$\rho(H, \bar{H}) = \rho_i(1) \otimes \rho_i(2)$$

$$\vec{\sigma}(H) \cdot \vec{\sigma}(\bar{H}) = 2P_e - 1$$

$$\sigma_{SF} \propto A_t$$

$$\kappa \sigma_{SF} \propto A_{\text{exch.}}^S$$

$$\sigma'_{SF} \propto E_{IS}$$

$$\kappa' \sigma'_{SF} \propto A_{\text{exch.}}^I$$

(for a more precise comparison of these four numerical coefficients, see the Appendix of the present article). One has to take the trace of equation (B-2) over the  $\bar{H}$  variables. This calculation gives a first contribution equal to :

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_2 \left\{ -3\rho_i(1) \otimes \rho_i(2) + (1+2i\kappa) \left[ 2P_e - 1 \right] \left[ \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \right] \right. \\ & \quad + (1-2i\kappa) \left[ \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \right] \left[ 2P_e - 1 \right] \\ & \quad \left. + \left[ 2P_e - 1 \right] \left[ \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \right] \left[ 2P_e - 1 \right] \right\} \\ & = -3\rho_i - (1+2i\kappa) \rho_i - (1-2i\kappa) \rho_i + \rho_i \\ & \quad + 4i\kappa \text{Tr}_2 \left\{ \left[ P_e, \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \right] \right\} + 4 \text{Tr}_2 \left\{ P_e \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \right\} \\ & = -4\rho_i + 4 \text{Tr}_I \{ \rho_i \} \otimes \text{Tr}_S \{ \rho_i \} \\ & \quad + 2i\kappa \text{Tr}_2 \left\{ \left[ \vec{\sigma}(1) \cdot \vec{\sigma}(2), \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \right] \right\} \end{aligned} \quad (51)$$

Since :

$$\text{Tr}_2 \left\{ \left[ \vec{\sigma}(1) \cdot \vec{\sigma}(2), \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \right] \right\} = \langle \vec{\sigma} \rangle_2 \cdot \left[ \sigma(1), \rho_i(1) \right], \quad (52)$$

we obtain results identical to three first terms of the right hand side of (49) (see also (31-b)). The terms written in (51) therefore contain the transfer effect and the electron indistinguishability effect. A similar agreement can be found for the nucleus indistinguishability terms  $\left[ \text{terms proportional to } \sigma'_{SF} \right]$  :



$$\begin{aligned}
 & \text{Tr}_2 \left\{ -3\rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e P_n + (1+2i\kappa') \begin{bmatrix} 2P_e-1 \\ \end{bmatrix} P_e P_n \begin{bmatrix} \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \\ \end{bmatrix} \right. \\
 & \quad + (1-2i\kappa') \begin{bmatrix} \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \\ \end{bmatrix} P_e P_n \begin{bmatrix} 2P_e-1 \\ \end{bmatrix} \\
 & \quad \left. + \begin{bmatrix} 2P_e-1 \\ \end{bmatrix} P_e P_n \begin{bmatrix} \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2P_e-1 \\ \end{bmatrix} \right\} \\
 & = -3\rho_i^2 - (1+2i\kappa') \rho_i^2 - (1-2i\kappa') \rho_i^2 + \rho_i^2 \\
 & \quad + 4i\kappa' \text{Tr}_2 \left\{ \begin{bmatrix} P_n \\ \end{bmatrix} \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) \begin{bmatrix} \end{bmatrix} \right\} + 4 \text{Tr}_2 \left\{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \right\} \quad (53)
 \end{aligned}$$

We have made use of the fact that [see (39)] :

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}_2 \left\{ \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_e P_n \right\} &= \rho_1 \times \rho_2 \\
 \text{Tr}_2 \left\{ P_e P_n \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) \right\} &= \rho_2 \times \rho_1 \quad (54)
 \end{aligned}$$

The term in  $-4\rho_i^2$  corresponds to the first term proportional to  $E_{IS}$  in (49), the term in  $\text{Tr}_2 \left\{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \right\}$  to the second term proportional to  $E_{IS}$ . As for the term in  $\kappa'$ , a reasoning similar to the one which gave (52) shows that it is the nuclear identity term [proportional to  $A_{\text{exch.}}^I$  in (49)].

Remark : If  $\rho_1 \neq \rho_2$ , the development of equation (B-2) of ref. (9) gives a result in which neither the terms in  $\sigma_{SF}$  nor the terms in  $\sigma_{SF}'$  are invariant when  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are interchanged. For example, (53) becomes :

$$\begin{aligned}
 & -3\rho_1 \times \rho_2 - (1+2i\kappa') \rho_2 \times \rho_1 - (1-2i\kappa') \rho_1 \times \rho_2 + \rho_2 \times \rho_1 \\
 & + 4i\kappa' \text{Tr}_2 \left\{ \left| \begin{bmatrix} P_n \\ \end{bmatrix} \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) \right| \right\} + 4 \text{Tr}_2 \left\{ P_n \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_e \right\} \\
 & + 2 \text{Tr}_2 \left\{ \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_n - P_e P_n \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) P_e \right\}
 \end{aligned}$$

which does not coincide with our result (45). We therefore think that the validity of equation (B-2) of ref. (9) is restricted to the case when the internal state of the colliding atoms is the same. Otherwise, equation (45) should be used.

3.2. SPIN EXCHANGE SHIFT OF THE 0-0 HYPERFINE COHERENCE

As an illustration of the simplification obtained when using equation (48) instead of relationships involving  $16 \times 16$  matrices, we shall calculate the effect of spin exchange collisions between hydrogen atoms on their ground state 0-0 hyperfine coherence. We assume here that :

$$\rho_i = \left( \begin{array}{ccc|c} \overbrace{\phantom{a \quad 0 \quad 0}}^{F=1} & & & \overbrace{\phantom{0}}^{F=0} \\ a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & x + iy \\ 0 & 0 & c & 0 \\ \hline 0 & x - iy & 0 & d \end{array} \right) \quad (55-a)$$

[ the order of the states being  $|F=1, M=1\rangle, |F=1, M=0\rangle, |F=1, M=-1\rangle, |F=0, M=0\rangle$ ; we use the same notation as ref. (11), with  $j = x - iy$  ] with :

$$a + b + c + d = 1 \quad (55-b)$$

In the decoupled basis  $|m_I, M_S\rangle$ , this matrix becomes :

$$\rho_i = \frac{1}{2} \left( \begin{array}{cccc} |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \\ \left( \begin{array}{cccc} 2a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b+d+2x & b-d-2iy & 0 \\ 0 & b-d+2iy & b+d-2x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2c \end{array} \right) \end{array} \right) \quad (55-c)$$

It is then easy to see that :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle I_z \rangle = \frac{1}{2} [ a - c + 2x ] \quad (56-a) \\ \langle S_z \rangle = \frac{1}{2} [ a - c - 2x ] \quad (56-b) \\ \langle F_z \rangle = [ a - c ] \quad (56-c) \end{array} \right.$$

( $\vec{I}$ ,  $\vec{S}$  and  $\vec{F}$  are respectively the nuclear spin, electron spin, and total spin divided by  $\hbar$ ).

Taking the two partial traces of (55-c) leads to :

$$\rho_I = \text{Tr}_S \{ \rho_i \} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \langle I_z \rangle & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - \langle I_z \rangle \end{pmatrix} \quad (57-a)$$

and :

$$\rho_S = \text{Tr}_I \{ \rho_i \} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \langle S_z \rangle & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - \langle S_z \rangle \end{pmatrix} \quad (57-b)$$

(no coherence is left in  $\rho_I$  and  $\rho_S$  in this particular case). A straightforward calculation then gives  $\rho_I \otimes \rho_S$  and, coming back to the  $|F, M_F\rangle$  basis, we obtain :

$$\rho_I \otimes \rho_S = \frac{1}{4} \left( \begin{array}{ccc|ccc} [1+\langle F_z \rangle]^2 - 4x^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & [1-\langle F_z \rangle^2] + 4x^2 & 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & [1-\langle F_z \rangle]^2 - 4x^2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & x & 0 & 0 & [1-\langle F_z \rangle^2] + 4x^2 & 0 \end{array} \right) \quad (58-a)$$

This matrix gives the density operator just after collision when all particle identity effects are ignored (i.e. only the terms proportional to  $\sigma_{SF} \propto A_t$ ). It gives a generalization of the results of Appendix II of ref. (8) to the case when  $\langle F_z \rangle \neq 0$ . Similar calculations give :

$$[\rho_i, \uparrow_I \otimes \rho_S] = \langle S_z \rangle \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2iy & 0 & d-b \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b-d & 0 & 2iy \end{pmatrix} \quad (58-b)$$

$$[\rho_i, \rho_I \otimes 1_S] = \langle I_z \rangle \left( \begin{array}{ccc|c} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2iy & 0 & b-d \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & d-b & 0 & -2iy \end{array} \right) \quad (58-c)$$

$$\rho_i \times \rho_i = \left( \begin{array}{ccc|c} a^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 + x^2 + y^2 & 0 & (b+d)(x+iy) \\ 0 & 0 & c^2 & 0 \\ \hline 0 & (b+d)(x-iy) & 0 & d^2 + x^2 + y^2 \end{array} \right) \quad (58-d)$$

and, finally :

$$\text{Tr}_2 \{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \} = \text{Tr}_2 \{ P_e \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_n \}$$

$$= \left( \begin{array}{ccc|c} a^2 + \left(\frac{b-d}{2}\right)^2 + y^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{b+d}{2}\right)^2 + \frac{(a+c)(b-d)}{2} + x^2 & 0 & x(b+d) + iy(a+c) \\ 0 & 0 & c^2 + \left(\frac{b-d}{2}\right)^2 + y^2 & 0 \\ 0 & x(b+d) - iy(a+c) & 0 & \left(\frac{b+d}{2}\right)^2 + x^2 - \frac{(a+c)(b-d)}{2} \end{array} \right) \quad (58-e)$$

As expected, the electron and nucleus identity terms are proportional to  $\langle S_z \rangle$  and  $\langle I_z \rangle$  respectively (apparent magnetic fields proportional to the orientation). The "crossed exchange" terms have a more complex structure as shown by (58-d) and (58-e). From these equations, it is possible to obtain the 0-0 hyperfine coherence  $(x+iy)_f$  just after collision

$$(x+iy)_f = (1-A_t) (x+iy) + A_t x + iA_{\text{exch}}^S \langle S_z \rangle (b-d) - iA_{\text{exch}}^I \langle I_z \rangle (b-d) + iE_{IS} y (a+c-b-d) \quad (59)$$

The first two terms in the right hand side of this equation show that, when a spin transfer occurs (term in  $A_t$ ), the hyperfine coherence  $x+iy$  is simply

replaced by its real part  $x$ , the imaginary part  $iy$  being completely destroyed. This can be understood physically from the equations :

$$x = \langle I_z \rangle - \langle S_z \rangle$$

$$y \propto \text{Im} \langle I_- S_+ \rangle = \langle I_x S_y - I_y S_x \rangle = \langle (\vec{I} \times \vec{S})_z \rangle$$

which show that  $y$ , but not  $x$ , depends on the correlations between  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  variables. We have seen earlier that  $\langle \vec{I} \rangle$  and  $\langle \vec{S} \rangle$  are not affected by the collision which explains the complete conservation of  $x$ . On the other hand, after a process where  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  are decorrelated,  $\langle I_x S_y - I_y S_x \rangle$  is replaced by  $\langle I_x \rangle \langle S_y \rangle - \langle I_y \rangle \langle S_x \rangle$ . Since the density operator (55-a) is invariant under any rotation about  $Oz$ , this quantity clearly vanishes.

One can also see on (59) that all particle identity exchange terms (in  $A_{\text{exch}}^I$ ,  $A_{\text{exch}}^S$  and  $E_{IS}$ ) vanish if there is no initial population difference.

The time dependence of the populations  $a, b, c$  and  $d$ , and of the hyperfine coherence  $x+iy$ , are very different : the former changes at a much slower rate than the latter (the hyperfine frequency is supposed to be much larger than the atom exchange rate, the inverse relaxation or pumping time, etc...). Therefore, we must distinguish in (59) terms which are secular (or resonant) and can have a significant effect, from non-secular terms. Let us for example first discuss the term in  $A_{\text{exch}}^S$ , which is proportional to  $\langle S_z \rangle$ . The (quasi) static part  $\langle S_z \rangle_{\text{st.}}$  of  $\langle S_z \rangle$  [the part which depends on the populations  $a$  and  $c$ ; see (56-b)] gives a non-resonant coupling between the hyperfine coherence and populations and its effect can be neglected (it is well known that a static magnetic field does not affect the eigenfrequency of the 0-0 hyperfine coherence to first order). But, as noted in § VI-6 of ref. (2),  $\langle S_z \rangle$  also comprises a time dependent part  $\langle S_z \rangle_{\text{osc.}}(t)$  which oscillates at the 0-0 hyperfine frequency, that is exactly the frequency needed to resonantly couple  $x+iy$  and populations. The physical interpretation of the term :

$$iA_{\text{exch}}^S \langle S_z \rangle_{\text{osc.}}(t) [b-d]$$

is then clear : the apparent oscillating magnetic field proportional to  $\langle S_z \rangle_{\text{osc.}}(t)$  (and parallel to  $Oz$ ) produces a magnetic resonance effect between the two levels of populations  $b$  and  $d$  (0-0 hyperfine resonance). This explains why the coherence is only coupled to the population difference of the two levels involved, as well known in magnetic resonance. The term in  $A_{\text{exch}}^I$  can be interpreted in the

same way, the only difference being that the apparent field is now proportional to  $\langle I_z \rangle_{osc.}(t)$  and only acts on  $\vec{I}$  (not on  $\vec{S}$ , in contrast to what a real field would mostly do). The last term in (59), proportional to  $E_{IS}$ , is the only one which depends on the imaginary part  $y$  of the hyperfine coherence.

Equalities (56-a) and (56-b) clearly show the low frequency (terms in a-c) and high frequency (terms in x) parts of  $\langle I_z \rangle$  and  $\langle S_z \rangle$  and since :

$$x = \frac{1}{2} (x+iy) + \frac{1}{2} (x-iy)$$

$$y = \frac{1}{2i} (x+iy) - \frac{1}{2i} (x-iy) ,$$

equation (59) can be re-written :

$$(x+iy)_{coll.} - (x+iy) = -\frac{A_t}{2} (x+iy)$$

$$-iA_{exch}^S (b-d) \frac{x+iy}{2} - iA_{exch}^I (b-d) \frac{x+iy}{2}$$

$$+ E_{IS} (a+c-b-d) \frac{x+iy}{2}$$

$$+ \text{non-secular terms} \tag{60-a}$$

Therefore, the frequency shift of the hyperfine coherence due to spin-exchange collision is [we use the same notation as in <sup>equation</sup>(29)] :

$$\Delta\nu_{exch} = \frac{1}{2\pi T_{coll.}} \left\{ \frac{b-d}{2} ( \kappa^S + \kappa^I ) \right\} \tag{60-b}$$

where :

$$\kappa_S = \frac{A_{exch}^S}{A_t} \quad \kappa_I = \frac{A_{exch}^I}{A_t}$$

(see Appendix for a precise calculation of these coefficients). Equations (60-a) and (60-b) exactly coincide with the results available from table X of ref. (9).

### 3.3. SPIN EXCHANGE SHIFTS OF ZEEMAN COHERENCES

Another interesting situation occurs when there are non-zero Zeeman coherences inside the hyperfine  $F = 1$  sublevel :

$$\rho_i = \left( \begin{array}{ccc|c} a & e^* & f^* & 0 \\ e & b & g^* & 0 \\ f & g & c & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & d \end{array} \right) \quad (61-a)$$

[again we use the notation of ref. (11)]. In the decoupled basis  $|m_I m_S\rangle$ , this matrix becomes :

$$\rho_i = \left( \begin{array}{cccc} |++\rangle & |+-\rangle & |-\rangle & |--\rangle \\ \begin{array}{c} a \\ e/\sqrt{2} \\ e/\sqrt{2} \\ f \end{array} & \begin{array}{c} e^*/\sqrt{2} \\ (b+d)/2 \\ (b-d)/2 \\ g/\sqrt{2} \end{array} & \begin{array}{c} e^*/\sqrt{2} \\ (b-d)/2 \\ (b+d)/2 \\ g/\sqrt{2} \end{array} & \begin{array}{c} f^* \\ g^*/\sqrt{2} \\ g^*/\sqrt{2} \\ c \end{array} \end{array} \right) \quad (61-b)$$

One then finds :

$$\rho_I = \text{Tr}_S \{ \rho_i \} = \left( \begin{array}{cc} a + (b+d) / 2 & (e^* + g^*) / \sqrt{2} \\ (e+g) / \sqrt{2} & c + (b+d) / 2 \end{array} \right) \quad (62-a)$$

and :

$$\rho_S = \text{Tr}_I \{ \rho_i \} = \rho_I \quad (62-b)$$

[  $\rho_I = \rho_S$  because  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  are proportional operators inside the  $F = 1$  sublevel, according to the Wigner-Eckart theorem ]. Equations (56) must now be replaced by :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle I_z \rangle = \langle S_z \rangle = \frac{1}{2} [a - c] \\ \langle I_+ \rangle = \langle S_+ \rangle = [e + g] / \sqrt{2} \end{array} \right. \quad (63)$$

where  $I_{\pm}$  and  $S_{\pm}$  are defined by :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\pm} = I_x \pm iI_y \\ S_{\pm} = S_x \pm iS_y \end{array} \right.$$

One then obtains (in the  $|F M_F\rangle$  basis) :

$$\rho_I^{\otimes} \rho_S = \left( \begin{array}{ccc|c} \left[ \langle I_z \rangle + \frac{1}{2} \right]^2 & \sqrt{2} \left( \frac{1}{2} + \langle I_z \rangle \right) \langle I_- \rangle & \langle I_- \rangle^2 & 0 \\ \sqrt{2} \left( \frac{1}{2} + \langle I_z \rangle \right) \langle I_+ \rangle & \left[ \frac{1}{4} - \langle I_z \rangle^2 \right] + \frac{(e+g)^2}{2} & \sqrt{2} \left( \frac{1}{2} - \langle I_z \rangle \right) \langle I_- \rangle & 0 \\ \langle I_+ \rangle^2 & \sqrt{2} \left( \frac{1}{2} - \langle I_z \rangle \right) \langle I_+ \rangle & \left[ -\langle I_z \rangle + \frac{1}{2} \right]^2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \left[ \frac{1}{4} - \langle I_z \rangle^2 \right] - \frac{(e+g)^2}{2} \end{array} \right)$$

(64)

This matrix gives the term in  $A_t$  in the right hand side of (49). Similar calculations can be performed for the terms in  $A_{\text{exch.}}^S$ ,  $A_{\text{exch.}}^I$  and  $E_{IS}$  but will not be reproduced here. Let us only calculate the mean value after collision of  $\langle F_z \rangle$  and  $\langle 3F_z^2 - F(F+1) \rangle$  (longitudinal orientation and alignment) and of  $\langle F_{\pm} \rangle$ ,  $\langle F_z F_{\pm} + F_{\pm} F_z \rangle$  and  $\langle F_{\pm}^2 \rangle$  (transverse orientation and alignment).

We can check on (64) that :

$$\langle F_z \rangle_f = \langle F_z \rangle_i$$

$$\langle F_{\pm} \rangle_f = \langle F_{\pm} \rangle_i$$

(the total angular momentum is conserved in the collision). One also obtains :

$$\begin{aligned} \langle 3F_z^2 - F(F+1) \rangle_f &= (1-A_t) \langle 3F_z^2 - F(F+1) \rangle_i + A_t \left[ \langle F_z \rangle_i^2 - \langle F_+ \rangle_i \langle F_- \rangle_i / 2 \right] \\ &- 3i(A_{\text{exch.}}^S + A_{\text{exch.}}^I) \left[ e^* g - e g^* \right] - E_{IS} \left[ 4|f|^2 - |e|^2 - |g|^2 + (d-b)(2b-a-c) + e^* g + e g^* \right] \end{aligned}$$

(65-a)

$$\begin{aligned} \langle F_z F_+ + F_+ F_z \rangle_f &= (1-A_t) \langle F_z F_+ + F_+ F_z \rangle_i + A_t \langle F_z \rangle_i \langle F_+ \rangle_i \\ &+ \frac{i}{2} (A_{\text{exch.}}^S + A_{\text{exch.}}^I) \left[ (a+c-2b)(e+g) + 2f(e^* + g^*) - (e-g)(a-c) \right] \\ &- E_{IS} \left[ 2f(g^* - e^*) + (g-e)(d-b) \right] \end{aligned}$$

(65-b)



$$\langle F_+^2 \rangle_f = (1-A_t) \langle F_+^2 \rangle_i + A_t \langle F_+ \rangle_i^2 / 2$$

$$+ i(A_{\text{exch}}^S + A_{\text{exch}}^I) \left[ \frac{(e^2-g^2)}{2} + f(c-a) \right] - E_{IS} \left[ f(2a+2c-1) - \frac{1}{2} (f-g)^2 \right]$$

(65-c)

These results show how the various Zeeman coherences are resonantly coupled by the exchange processes (the rotation invariance ensures that each observable inside the  $F = 1$  sublevel is only coupled to other observables in this sublevel having the same Zeeman evolution frequency). The terms in  $A_t$  can be understood in terms of complete decorrelation between  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  variables. For example, since :

$$F_+^2 = (I_+ + S_+)^2 = 2I_+ S_+$$

( $I_+^2$  and  $S_+^2$  are identically zero for spin 1/2 particles),  $\langle F_+^2 \rangle$  is replaced in a transfer collision by :

$$2 \langle I_+ \rangle_i \langle S_+ \rangle_i = \frac{1}{2} \langle F_+ \rangle_i^2$$

( $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  are proportional to  $\vec{F}$  inside the  $F = 1$  hyperfine sublevel according to the Wigner-Eckart theorem). In the same way :

$$F_z F_+ + F_+ F_z = 2(I_z S_+ + S_z I_+)$$

( $I_z I_+ + I_+ I_z$  and  $S_z S_+ + S_+ S_z$  are identically zero) and  $\langle F_z F_+ + F_+ F_z \rangle$  is replaced by :

$$2 \langle I_z \rangle_i \langle S_+ \rangle_i + 2 \langle S_z \rangle_i \langle I_+ \rangle_i = \langle F_z \rangle_i \langle F_+ \rangle_i$$

We see on equations (65) that the term in  $A_{\text{exch}}^S$  has the same form as the term in  $A_{\text{exch}}^I$ . This is because  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  can be replaced by  $\vec{F}/2$  as long as we are only interested in observables inside the  $F = 1$  sublevels. Both electron and nucleus identity terms therefore correspond to a rotation of these observables around  $\langle \vec{F} \rangle$  (in this way, we find again that  $\langle \vec{F} \rangle$  is conserved). Experimentally, the fact that, inside the  $F = 1$  sublevel, only alignment variables are modified by particle identity effects can be used to isolate these effects : one can for example measure the difference between magnetic resonance frequencies for orientation and <sup>for</sup> alignment.

### 3.4. COMPLETE HYPERFINE DECOUPLING

As a last example, let us study the effect of spin exchange collisions in experiments where a static magnetic field produces a complete decoupling of  $\vec{I}$  and  $\vec{S}$  (cf. fig. 2). This kind of situation can occur for instance in experiments where one wants to produce spin polarized H atoms in a high field <sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup> <sup>(23)</sup>. It has been considered already in the literature <sup>(24)</sup>, but some of the results we shall obtain are different.

We now assume that the initial density matrix in the decoupled basis  $|m_I m_S\rangle$  has the form <sup>(\*)</sup> ( we use the  $\xi$  notation of ref. <sup>(24)</sup> ) :

$$\rho_i = \begin{pmatrix} |++\rangle & | - + \rangle & | - - \rangle & | + - \rangle \\ \frac{1}{4} + \xi_1 & \theta_{12} & \theta_{13} & \theta_{14} \\ \theta_{12}^* & \frac{1}{4} + \xi_2 & \theta_{23} & \theta_{24} \\ \theta_{13}^* & \theta_{23}^* & \frac{1}{4} + \xi_3 & \theta_{34} \\ \theta_{14}^* & \theta_{24}^* & \theta_{34}^* & \frac{1}{4} + \xi_4 \end{pmatrix}$$

with :

$$\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 = 0 \quad (66)$$

The partial traces  $\rho_I$  and  $\rho_S$  are equal to (the order of the base states is  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$ ) ;

$$\rho_I = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \xi_1 + \xi_4 & \theta_{12} + \theta_{34}^* \\ \theta_{12}^* + \theta_{34} & \frac{1}{2} + \xi_2 + \xi_3 \end{pmatrix} \quad (67-a)$$

$$\rho_S = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \xi_1 + \xi_2 & \theta_{14} + \theta_{23} \\ \theta_{14}^* + \theta_{23}^* & \frac{1}{2} + \xi_3 + \xi_4 \end{pmatrix} \quad (67-b)$$

We then obtain, still in the same base as in (66) :

<sup>(\*)</sup> Note the order of the base state which is different from the order in (55-c); here we use the order of decreasing energies of the Zeeman substates.

$$\rho_I \otimes \rho_S = \rho_i + \frac{1}{2} \left( \begin{array}{cccc} (\xi_2 + \xi_4) & (\theta_{34}^* - \theta_{12}) & -2\theta_{13} & (\theta_{23} - \theta_{14}) \\ (\theta_{34} - \theta_{12}^*) & (\xi_1 + \xi_3) & (\theta_{14} - \theta_{23}) & -2\theta_{24} \\ -2\theta_{13}^* & (\theta_{14}^* - \theta_{23}^*) & (\xi_2 + \xi_4) & (\theta_{12}^* - \theta_{34}) \\ (\theta_{23}^* - \theta_{14}^*) & -2\theta_{24}^* & (\theta_{12} - \theta_{34}^*) & (\xi_1 + \xi_3) \end{array} \right) + \text{terms quadratic in } \xi, \theta \quad (68)$$

To simplify the calculation, we neglect all second order terms in  $\xi$  and  $\theta$ . Then, since the terms in  $A_{\text{exch}}^S$ ,  $A_{\text{exch}}^I$  and  $E_{IS}$  are second order in  $\xi$  and  $\theta$ , equation (68) immediately gives the effect of a spin-exchange collision within this approximation.

One easily checks that neither  $\xi_1 - \xi_3$  nor  $\xi_2 - \xi_4$  are modified during the collision (this remains true if the terms quadratic in  $\xi, \theta$ , are included). The reason for this is that :

$$\begin{aligned} \xi_1 - \xi_3 &\propto \langle F_z \rangle = \langle I_z \rangle + \langle S_z \rangle \\ \xi_2 - \xi_4 &\propto \langle S_z \rangle - \langle I_z \rangle \end{aligned}$$

and that we know that  $\langle I_z \rangle$  and  $\langle S_z \rangle$  (actually all components of  $\langle \vec{I} \rangle$  and  $\langle \vec{S} \rangle$ ) are exactly conserved by equation (49).

The time variation  $(d\rho/dt)_{\text{spin exch.}}$  of  $\rho$  due to spin exchange collisions is directly proportional to the  $4 \times 4$  matrix written in the right hand side of (68) (within the linear approximation used). The coefficients of coupling between the  $\xi_i$  differ from the coefficients  $A_{ij}$  given in table 2 of ref. (24). When the main evolution of  $\rho$  is due to spin exchange and when a stationary equilibrium is reached, the conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_2 = -\xi_4 \\ \xi_1 = -\xi_3 \end{array} \right. \quad (69)$$

are fulfilled. They can be interpreted in two different ways : the mean values of  $\langle I_z \rangle$  inside the two  $M_S = \pm 1/2$  multiplicities are equal ( $\xi_1 - \xi_2 = \xi_4 - \xi_3$ ), or the mean values of  $\langle S_z \rangle$  inside the two  $m_I = \pm 1/2$  multiplicities are equal ( $\xi_1 - \xi_4 = \xi_2 - \xi_3$ ).

We also see that the various coherences are not affected in the same way by spin exchange collisions. Coherences between states having different values for both  $m_I$  and  $M_S$  are fully destroyed. Physically, this is because these coherences give the mean value of operators like  $I_{++}$  (since  $I_+^2$  and  $S_+^2$  are identically zero) and because  $\langle I_+ S_+ \rangle$  is replaced by  $\langle I_+ \rangle \langle S_+ \rangle$  in a decorrelation process <sup>(\*)</sup>.

---

(\*)  $\langle I_+ \rangle$  and  $\langle S_+ \rangle$  can be expressed as functions of  $\Delta M_S=0$  or  $\Delta m_I=0$  coherences respectively. The initial coherence  $\Delta(m_I+M_S)=2$  is therefore replaced by a second order product of  $\Delta(m_I+M_S)=1$  coherences.

On the other hand, half of the coherences between states having the same value for either  $m_I$  or  $M_S$  is preserved. The reason is that this coherence depends on orientations like  $\langle I_+ \rangle$  and  $\langle S_+ \rangle$  which are completely conserved, and on alignment components like  $\langle I_z S_+ \rangle$  for example which are destroyed (and replaced by  $\langle I_z \rangle \langle S_+ \rangle$ ). Equation (68) shows how the replacement of  $\langle I_{x,y,z} S_{x,y,z} \rangle$  by  $\langle I_{x,y,z} \rangle \langle S_{x,y,z} \rangle$  also produces a coupling between coherences:  $\theta_{12}$  and  $\theta_{34}^*$  are coupled with each other, as well as  $\theta_{23}$  with  $\theta_{14}$ . With the energy levels of fig. 2, these couplings are non-secular and therefore negligible in most experimental situations (non-overlapping resonance lines). This fact is related to inversion of the order of the  $m_I$  levels when  $M_S = \pm 1/2$  (see fig. 2: as long as the applied field is small compared to  $10^6$  gauss, the proton precesses in the field created by  $\vec{S}$  which changes sign for the two multiplicities 1, 2 and 3, 4).

Let us finally assume that all coherences except  $\theta_{34}$  (and  $\theta_{34}^*$ ) are zero (this is the experimental situation in (22)), and calculate exactly all terms, including the particle identity terms. Instead of calculating  $4 \times 4$  matrices  $\rho$ , we shall only write their  $2 \times 2$  restriction  $\tilde{\rho}$  to the subspace spanned by the two  $|- - \rangle$  and  $|+ - \rangle$  kets. We then obtain:

$$(\tilde{\rho}_I \otimes \rho_S)_f = \tilde{\rho}_i + \begin{pmatrix} \left( \frac{1}{2} (\xi_2 + \xi_4) + (\xi_2 + \xi_3) (\xi_3 + \xi_4) \right) & \theta_{34} \left( -\frac{1}{2} + \xi_3 + \xi_4 \right) \\ \theta_{34}^* \left( -\frac{1}{2} + \xi_3 + \xi_4 \right) & \left( \frac{1}{2} (\xi_1 + \xi_3) + (\xi_1 + \xi_4) (\xi_3 + \xi_4) \right) \end{pmatrix} \quad (70-a)$$

$$[\tilde{\rho}_S \otimes 1_I, \rho_i] = 0 \quad (70-b)$$

$$[\tilde{\rho}_I \otimes 1_S, \rho_i] = \begin{pmatrix} 0 & \theta_{34} (\xi_2 - \xi_1) \\ -\theta_{34}^* (\xi_2 - \xi_1) & 0 \end{pmatrix} \quad (70-c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_i^2 &= \begin{pmatrix} \left( \frac{1}{4} + \xi_3 \right)^2 + |\theta_{34}|^2 & \theta_{34} \left( \frac{1}{2} + \xi_3 + \xi_4 \right) \\ \theta_{34}^* \left( \frac{1}{2} + \xi_3 + \xi_4 \right) & \left( \frac{1}{4} + \xi_4 \right)^2 + |\theta_{34}|^2 \end{pmatrix} \\ &= \text{Tr}_2 \{ P_n \rho_i(1) \otimes \rho_i(2) P_e \} \end{aligned} \quad (70-d)$$

In this case, the only particle identity term which is not zero is the term in  $A_{\text{exch}}^I$  (apparent nuclear magnetic field). The absence of any electron identity term arises from the fact that, in subspace spanned by states 3 and 4,  $S_x$  and  $S_y$

are identically zero, and  $S_z$  is proportional to the identity operator. The frequency shift of the coherence  $\theta_{34}$  has two different origins : a longitudinal **apparent** nuclear field proportional to  $(\xi_1 + \xi_4) - (\xi_2 + \xi_3)$  which shifts levels 3 and 4 (and therefore the eigenfrequency of  $\theta_{34}$ ), and a transverse **apparent** nuclear field proportional to  $\theta_{34}$  itself which creates a coherence from the population difference  $\xi_4 - \xi_3$ . The  $\xi_3$  and  $\xi_4$  terms of both effects actually cancel out and only a dependence in the population difference  $\xi_1 - \xi_2$  of the two upper levels is found at the end.

#### 4. CONCLUSION

We have seen in this article how spin exchange processes are affected by the particle identity effects. We have found various terms in the density operator evolution. The transfer terms (term in  $A_t$ ) are probably the most important ones in practice, since they can be used experimentally to couple the polarization of different atomic species. The existence of these terms is not related to any particle identity effect. Particle indistinguishability only explains the existence of the additional terms, which <sup>correspond to</sup> more subtle effects (**apparent** magnetic fields, etc...). There is actually a <sup>large</sup> similarity between the terms arising from electron or nucleus identity, but in the latter case, interference effects in two opposite final collision directions must always be invoked. At very low collision energies, both kinds of identity effects should become important. As a consequence, experiments with hydrogen masers at low temperatures <sup>(25)</sup> seem well adapted to the measurements of such effects.

#### ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank Professors S. CRAMPTON and D. KLEPPNER for useful discussions and suggestions. We also thank C. COHEN-TANNOUDJI, who kindly read this manuscript and let us benefit from ~~their~~ <sup>and J.P. CONNERADE</sup> comments.

The "Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne" is a "Laboratoire associé au Centre National de la Recherche Scientifique".

## APPENDIX

### PHASE SHIFT CALCULATION OF THE COEFFICIENTS $A_T$ , $A_{EXCH}^S$ , $A_{EXCH}^I$ AND $E_{IS}$

In this appendix, we recall how the various coefficients which appear in equation (45) can be evaluated from the phase-shift coefficients  $\delta_\ell^g$  and  $\delta_\ell^u$  ( $\ell = 0, 1, 2, \dots$ ). These coefficients are associated with the two interaction potentials  $V_g(R)$  and  $V_u(R)$  between two hydrogen atoms in the ground state, fixed at a distance  $R$  from each other. Similar calculations can be found in refs (26) and (9) ( see also references quoted in (2) and (9) ).

We shall consider here four (fictitious) distinguishable particles without spin. Two of these particles,  $e_1$  and  $e_2$ , have the physical properties of electrons except spin and indistinguishability. The two others are in the same way similar to protons. For fixed positions of  $p_1$  and  $p_2$  at a distance  $R$ , we shall consider two stationary states of the electronic clouds. One is invariant under inversion with respect to the molecule centre (centre of gravity of  $p_1$  and  $p_2$ ) and will be called the even (or "gerade") state :

$$|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |e_1:\phi_{n_1}; e_2:\phi_{n_2}\rangle + |e_1:\phi_{n_2}; e_2:\phi_{n_1}\rangle \right] \quad (A-1)$$

The sum of the (electronic) energy of this state and of the repulsion  $q^2/R$  between  $p_1$  and  $p_2$  will be called the potential energy  $V_g(R)$ . The other electronic cloud stationary state has a wave function which changes sign under the same spatial inversion and will be called odd (or "ungerade")

$$|U\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |e_1:\phi_{n_1}; e_2:\phi_{n_2}\rangle - |e_1:\phi_{n_2}; e_2:\phi_{n_1}\rangle \right] \quad (A-1')$$

In the same way,  $V_u(R)$  is the sum of the energy of this state and  $q^2/R$ . It is well known that, when there is some overlap between the wave functions associated to  $|\phi_{n_1}\rangle$  and  $|\phi_{n_2}\rangle$ ,  $V_g(R) \neq V_u(R)$ .

Using the Born-Oppenheimer approximation, it is now possible to calculate the elements of the S matrix when the electrons are either in the  $|G\rangle$  or in the  $|U\rangle$  state. These matrix elements are :

$$S_g(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1, e_2: G | S | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1, e_2: G \rangle \quad (A-2)$$

and :

$$S_u(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \langle n_1: \vec{k}_f; n_2: -\vec{k}_f | \langle e_1, e_2: U | S | n_1: \vec{k}_i; n_2: -\vec{k}_i \rangle | e_1, e_2: U \rangle \quad (A-2')$$

Since  $V_g(\vec{R})$  and  $V_u(\vec{R})$  actually depend only on  $|\vec{R}|$ , it is possible to use the phase shift method to evaluate these quantities (27). Let us note  $\delta_\ell^g$  the phase shift of the  $\ell$  spherical wave in potential  $V_g$ ,  $\delta_\ell^u$  the corresponding phase shift for  $V_u$ . One then has (28) :

$$S_g(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{1}{k_i^2} \delta(k_f - k_i) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} e^{2i\delta_\ell^g} Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i) \quad (A-3)$$

and, similarly :

$$S_u(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{1}{k_i^2} \delta(k_f - k_i) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{2i\delta_\ell^u} Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i) \quad (A-3')$$

In these expressions,  $Y_\ell^m$  is the spherical harmonic of order  $\ell$ ,  $m$ , and  $\hat{k}_i, \hat{k}_f$ , etc... denote the angular variables associated with vectors  $\vec{k}_i, \vec{k}_f$ , etc... respectively  $[d^3k_i = k_i^2 dk_i d^2\hat{k}_i]$ .

The next step of this calculation is to express the functions  $S_d$  and  $S_t$  defined in (3) and (4) <sup>in terms of</sup>  $S_g$  and  $S_u$ . Actually, one sees immediately in (A-1) and (A-2) that :

$$\begin{aligned} S_g(\vec{k}_f, \vec{k}_i) &= \frac{1}{2} [S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] \\ &= S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (A-4)$$

and :

$$\begin{aligned} S_u(\vec{k}_f, \vec{k}_i) &= \frac{1}{2} [S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) - S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) - S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] \\ &= S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) - S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (A-4')$$

We can therefore write :

$$\begin{aligned}
 S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) &= \frac{1}{2} [S_g(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + S_u(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] \\
 &= \frac{\delta(k_f - k_i)}{k_i^2} \sum_{\ell, m} e^{i(\delta_\ell^g + \delta_\ell^u)} \cos(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i)
 \end{aligned} \tag{A-5}$$

and :

$$\begin{aligned}
 S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) &= \frac{1}{2} [S_g(\vec{k}_f, \vec{k}_i) - S_u(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] \\
 &= \frac{\delta(k_f - k_i)}{k_i^2} \sum_{\ell, m} e^{i(\delta_\ell^g + \delta_\ell^u)} i \sin(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i)
 \end{aligned} \tag{A-5'}$$

These results can be brought in (10), (20), (37), (40) and then give :

$$\begin{aligned}
 A_t &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') \int k_f^2 dk_f \int d^2\hat{k}_f \\
 &(k_i k_i')^{-2} \delta(k_f - k_i) \delta(k_f - k_i') \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} \sin(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \sin(\delta_{\ell'}^g - \delta_{\ell'}^u) \\
 &Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{k}_f) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}_i') \\
 &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') [k_i k_i']^{-1} \delta(k_i - k_i') \\
 &\sum_{\ell, m} \sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) Y_\ell^{m*}(\hat{k}_i') Y_\ell^m(\hat{k}_i)
 \end{aligned} \tag{A-6}$$

and, similarly :

$$\begin{aligned}
 A_{\text{exch}}^S &= -iC_S = -\frac{1}{2} \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') [k_i k_i']^{-1} \delta(k_i - k_i') \\
 &\sum_{\ell, m} \sin [2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u)] Y_\ell^{m*}(\hat{k}_i') Y_\ell^m(\hat{k}_i)
 \end{aligned} \tag{A-7}$$

At this point, we can easily check that  $C_S$  is pure imaginary. For  $C_I$ , we obtain :

$$\begin{aligned}
 A_{\text{exch}}^I &= -iC_I = -\frac{1}{2} \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') [k_i k_i']^{-1} \delta(k_i - k_i') \\
 &\sum_{\ell, m} (-1)^\ell \sin [2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u)] Y_\ell^{m*}(\hat{k}_i') Y_\ell^m(\hat{k}_i)
 \end{aligned} \tag{A-8}$$



We note that, in this expression, a factor  $(-1)^\ell$  appears. This fact arises from the fact that in (37)  $S_d$  is calculated at  $+\vec{k}_f, +\vec{k}_i$  but  $S_t^*$  at  $-\vec{k}_f, \vec{k}_i$ . As emphasized earlier, this is characteristic of a nuclear identity interference effect. As for  $D_{IS}$  and  $E_{IS}$ , the same type of calculation gives :

$$\left. \begin{matrix} D_{IS} \\ E_{IS} \end{matrix} \right\} = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) [k_i k'_i]^{-1} \delta(k_i - k'_i) \sum_{\ell, m} (-1)^\ell \left\{ \begin{matrix} \cos^2 & (\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \\ \sin^2 & (\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \end{matrix} \right\} Y_\ell^{m*}(\hat{k}'_i) Y_\ell^m(\hat{k}_i) \quad (A-9)$$

At this stage, further simplification can be obtained by assuming particular values for the function  $u(\vec{k}_i)$ . For example, an initial wave packet (for the relative particle) can be built so that a quasi-infinite plane wave in direction y and z and a well defined energy are obtained. To do this, we introduce <sup>the "top hat"</sup> function  $\theta_a(x)$  which, by definition, has the value 1 when  $-\frac{a}{2} \leq x \leq +\frac{a}{2}$  and zero everywhere <sup>else</sup>. We note that :

$$\lim_{a \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{a} \theta_a(x) \right\} = \delta(x) \quad (A-10)$$

and :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx [\theta_a(x)]^2 = a \quad (A-10')$$

Let us suppose that :

$$u(\vec{k}) = \frac{L}{\sqrt{\epsilon}} \theta_{a=1/L}(k_x) \theta_{a=1/L}(k_y) \theta_{a=\epsilon}(k_z - k_0) \quad (A-11)$$

In this expression, the length L, which is supposed to be very large, is directly proportional to the lateral spread of the wave packet in directions Ox and Oy. The factor  $L / \sqrt{\epsilon}$  insures that the normalization condition (2a) is satisfied.  $\hbar k_0$  is the mean value of the momentum of the relative particle,  $\hbar \epsilon$  the uncertainty on this impulsion (energy spread:  $\hbar^2 k_0 \epsilon / m$ ). The wave function corresponding to (A-11) is :

$$v(x,y,z) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k})$$

$$= \sqrt{\frac{\epsilon}{(2\pi)^3}} \frac{1}{L} \frac{\sin(x/2L)}{(x/2L)} \frac{\sin(y/2L)}{(y/2L)} \frac{\sin(z\epsilon/2)}{(z\epsilon/2)} e^{ik_0 z} \quad (A-11')$$

It can be compared with another normalized wave packet, having the same z dependence, but constructed so that its lateral spread in directions  $\vec{v}$  <sup>0x and 0y</sup> is exactly L with a simpler x - y dependence :

$$w(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{L}} \theta_{a=L}(x) \frac{1}{\sqrt{L}} \theta_{a=L}(y) \sqrt{\frac{\epsilon}{2\pi}} \frac{\sin(z\epsilon/2)}{(z\epsilon/2)} e^{ik_0 z} \quad (A-12)$$

(integrated over all times)

For this wave packet, the probability that the particle will cross a unit surface perpendicular to Oz and near the origin is  $1/L^2$ . Since :

$$v(0,0,z) = \frac{1}{2\pi} w(0,0,z) ,$$

the same probability with the initial wave packet is  $1/4\pi^2 L^2$ . Therefore, if we calculate  $A_t$  for the function  $u(\vec{k})$  given in (A-11), the spin-exchange-collision cross section is merely :

$$\sigma_{SF} = 4\pi^2 L^2 A_t$$

This calculation can readily be done by letting L tend to infinity,  $\epsilon$  to zero and using relations (A-10). We obtain :

$$A_t = \frac{L^2}{\epsilon} \int d^3k_i \int d^3k'_i \theta_{1/L}(k_{ix}) \theta_{1/L}(k'_{ix}) \theta_{1/L}(k_{iy}) \theta_{1/L}(k'_{iy})$$

$$\theta_{\epsilon}(k_{iz}-k_0) \theta_{\epsilon}(k'_{iz}-k_0) [k_{iz} k'_{iz}]^{-1} \delta(k_{iz}-k'_{iz}) \quad (A-13)$$

$$\sum_{\ell, m} \sin^2(\delta_{\ell}^g - \delta_{\ell}^u) Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_0) Y_{\ell}^m(\hat{k}_0)$$

All integrations over x and y components of  $\vec{k}_i$  and  $\vec{k}'_i$  bring in factors  $1/L$ . The integrations over the z components give a factor  $\epsilon/k_0^2$ . Finally, the relation :

$$\sum_m Y_\ell^{m*}(\hat{k}_0) Y_\ell^m(\hat{k}_0) = \frac{2\ell + 1}{4\pi} P_\ell(1) = \frac{2\ell + 1}{4\pi}$$

can be used, and one obtains :

$$A_t = \frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_\ell (2\ell + 1) \sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \quad . \quad (A-14)$$

The cross section  $\sigma_{SF}$  is then equal to :

$$\sigma_{SF} = 4\pi^2 L^2 A_t = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_\ell (2\ell + 1) \sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \quad (A-15)$$

Similar calculations may be performed for the other coefficients, and give :

$$A_{\text{exch}}^S = -iC_S = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_\ell (2\ell + 1) \sin [2(\delta_\ell^u - \delta_\ell^g)] \quad (A-16)$$

$$A_{\text{exch}}^I = -iC_I = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_\ell (-1)^\ell (2\ell + 1) \sin [2(\delta_\ell^u - \delta_\ell^g)] \quad . \quad (A-17)$$

The same type of calculation applied to (40-a) would give for  $D_{IS}$  the result :

$$\frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_\ell (-1)^\ell (2\ell + 1) \cos^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) .$$

but this series is not convergent. This is because, in the expression (A-9) of  $D_{IS}$ , the sum over  $\ell$  and  $m$  does not include a convergence factor like  $\sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u)$ , which tends to zero when  $\ell \rightarrow \infty$ , but a factor  $\cos^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u)$ . Therefore, the functions of  $\hat{k}'_i$  and  $\hat{k}_i$  which appear in the right hand side of (A-9) are highly singular and, even when the incoming wave packet corresponds to a very large  $L$  and a small  $\epsilon$ , expression (A-13) has no analogue for  $D_{IS}$ . It is nevertheless easy to obtain a correct expression for  $D_{IS}$  and  $E_{IS}$ , by using (40-b) and (44) which shows that  $D_{IS} = -E_{IS}$ . One then obtains :

$$E_{IS} = -D_{IS} = \frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_\ell (-1)^\ell (2\ell + 1) \sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \quad (A-18)$$

The cross sections  $\sigma'_{SF}$ ,  $\sigma_{\text{exch}}^S$  and  $\sigma_{\text{exch}}^I$  can be defined by :

$$\begin{aligned}
 \sigma'_{SF} &= 4\pi^2 L^2 E_{IS} = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell} (-1)^{\ell} (2\ell+1) \sin^2(\delta_{\ell}^g - \delta_{\ell}^u) \\
 \sigma_{\text{exch}}^S &= 4\pi^2 L^2 A_{\text{exch}}^S = \frac{\pi}{2k_0^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin [2(\delta_{\ell}^u - \delta_{\ell}^g)] \\
 \sigma_{\text{exch}}^I &= 4\pi^2 L^2 A_{\text{exch}}^I = \frac{\pi}{2k_0^2} \sum_{\ell} (-1)^{\ell} (2\ell+1) \sin [2(\delta_{\ell}^u - \delta_{\ell}^g)] \quad (\text{A-19})
 \end{aligned}$$

These equalities are relations (B-3) to (B-6) of ref. (9), with the notation :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \kappa = \kappa_S = A_{\text{exch}}^S / A_t = \sigma_{\text{exch}}^S / \sigma_{SF} \\
 \kappa' = A_{\text{exch}}^I / E_{IS} = \sigma_{\text{exch}}^I / \sigma'_{SF}
 \end{array} \right. \quad (\text{A-20})$$

At low energies, when  $k_0 \rightarrow 0$ , the phase shifts tend to zero and the main contribution to  $A_t$ ,  $A_{\text{exch}}^S$ ,  $A_{\text{exch}}^I$  and  $E_{IS}$  comes from the  $\ell = 0$  term. Since, when  $k_0 \rightarrow 0$  :

$$\sin(\delta_0^u - \delta_0^g) \propto k_0$$

we see that  $\sigma_{SF}$  and  $\sigma'_{SF}$  tend to finite value at vanishing collision energies, but also that both  $\sigma_{\text{exch}}^S$  and  $\sigma_{\text{exch}}^I$  tend to infinity <sup>(\*)</sup>.

The origin of this divergence is an interference effect in the forward direction between the direct and transfer processes. To check this point, it is convenient to write  $S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$  under the form :

$$S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i) + \bar{S}_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \quad (\text{A-21})$$

[ $\bar{S}_d$  is proportional to the "reaction matrix" ] . From (A-5), one easily obtains :

$$\bar{S}_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{\delta(k_f - k_i)}{k_i^2} \sum_{l, m} \left\{ e^{i(\delta_l^g + \delta_l^u)} \cos(\delta_l^g - \delta_l^u) - 1 \right\} Y_l^{m*}(\hat{k}_f) Y_l^m(\hat{k}_i) \quad (\text{A-22})$$

(\*) At first sight, one could think that the same reasoning, using (A-16) and (A-17), shows that  $A_{\text{exch}}^S$  and  $A_{\text{exch}}^I$  also diverge when  $k_0 \rightarrow 0$ . Actually, we know that this is impossible since the Schwarz inequality requires that  $|A_{\text{exch}}^S| \leq 1/2$ . It must be remembered that (A-16) and (A-17) were calculated by assuming that  $k_0 L \gg 1$ , so that it is not correct to use them when  $k_0$  goes to zero,  $L$  being fixed.

The coefficient  $\sigma_{\text{exch}}^S$  is now the sum of two contributions :

$$\sigma_{\text{exch}}^S = \bar{\sigma}_{\text{exch}}^S + \sigma_{\text{exch}}^S \quad (\text{forward})$$

with

$$\bar{\sigma}_{\text{exch}}^S = 4\pi^2 L^2 \bar{A}_{\text{exch}}^S = -4i\pi^2 L^2 \bar{C}_S$$

$$\sigma_{\text{exch}}^S (\text{forward}) = 4\pi^2 L^2 A_{\text{exch}}^S (\text{forward}) = -4i\pi^2 L^2 C_S (\text{forward})$$

In these formulas,  $\bar{C}_S$  is obtained by replacing in (20)  $S_d$  by  $\bar{S}_d$ , and  $C_S$  (forward) by replacing  $S_d$  by  $\delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i)$ . Using (A-22), we obtain by a simple calculation (\*) :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\text{exch}}^S &= \frac{\pi}{2k_0^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \left\{ \sin [2(\delta_{\ell}^u - \delta_{\ell}^g)] - 2 e^{-i(\delta_{\ell}^g + \delta_{\ell}^u)} \sin(\delta_{\ell}^u - \delta_{\ell}^g) \right\} \\ \sigma_{\text{exch}}^S (\text{forward}) &= \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) e^{-i(\delta_{\ell}^g + \delta_{\ell}^u)} \sin(\delta_{\ell}^u - \delta_{\ell}^g) \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

we see that, when  $k_0 \rightarrow 0$ ,  $\bar{\sigma}_S$  remains finite and that only  $\sigma_{\text{exch}}^S$  (forward) diverges. [more precisely, its real part diverges, but its imaginary part remains finite].

The preceding considerations show that, in experiments at low temperatures (DE BROGLIE wavelength of the atoms comparable to, or larger than, the potential ranges), the dominant terms in the internal variable density operator evolution, due to spin exchange collisions, are effective hamiltonian terms in  $\sigma_{\text{exch}}^S$  and  $\sigma_{\text{exch}}^I$ . Spin exchange frequency shifts should become an appreciable fraction, or even exceed, the line broadening due to spin exchange collisions [in optical pumping experiments, an additional  $k_0$  factor comes in when rate equations are calculated, since the number of collisions is proportional to the impact velocity; the line broadenings then tend to zero at low temperatures, and the shifts to constant values]. This behaviour can be checked by using numerical calculations like the ones of ref. (29) (in the notation of this article,  $\sigma_{\text{SF}}^+$  and  $\sigma_{\text{SF}}^-$  are proportional to  $\sigma^+ \pm \sigma^-$ ,  $\sigma_{\text{exch}}^S$  and  $\sigma_{\text{exch}}^I$  to  $\lambda^+ \pm \lambda^-$ ).

It should nevertheless be kept in mind that, at very low temperatures, there is a breakdown of one of the approximations that have been made : it is no longer possible to neglect the effect of the hyperfine hamiltonian during the collision. A more precise treatment of the collision is needed, taking into account potential curves connected at long distances to several possible hyperfine internal energies of the atoms (30). The evolution equation of the density operator must then be substantially different from the results of the present

(\*) See note next page

paper. Such an equation should predict a relaxation of the internal variables so that a difference of the hyperfine populations is obtained after many relaxation times (instead of a density matrix merely proportional to the unity matrix)

---

(\*) Note of page 51

Although their sum is real, each of the coefficients  $\bar{\sigma}_{exch}^S$  and  $\bar{\sigma}_{exch}$  (forward) may be complex. Their real part introduces a commutator (hamiltonian) in the equation of evolution of the spin density operator, their imaginary part an anticommutator changing the trace of the density operator.

## REFERENCES

- (1) See for example the references quoted in C. COHEN-TANNOUDJI and A. KASTLER, *Progress in Optics*, volume V, 1 (1966), E. Wolf, editor
- (2) W. HAPPER, *Review of Modern Physics*, 44, 169 (1972)
- (3) S.B. CRAMPTON, H.G. ROBINSON, D. KLEPPNER and N.F. RAMSEY, *Phys. Rev.* 141, 55 (1966)
- (4) S.B. CRAMPTON, *Phys. Rev.* 158, 57 (1967)
- (5) J. VANIER, *Phys. Rev. Lett.* 18, 333 (1967)
- (6) F. HARTMANN, *J. Physique*, 28, 288 (1967); *Phys. Lett.* 24A, 767 (1967)
- (7) E.M. PURCELL and G.B. FIELD, *Astrophysics Journal*, 124, 542 (1946)
- (8) J.P. WITTKÉ and R.H. DICKE, *Phys. Rev.* 103, 620 (1956)
- (9) L.C. BALLING, R.J. HANSON and F.M. PIPKIN, *Phys. Rev.* 133A, 607 (1964)
- (10) A.E. GLASSGOLD, *Phys. Rev.* 132, 2144 (1963)
- (11) P.L. BENDER, *Phys. Rev.* 132, 2154 (1963)
- (12) F. GROSSETÊTE, *J. de Phys.*, 25, 383 (1964)
- (13) G.M. CARTER and D.E. PRITCHARD, *Phys. Rev.* 5A, 1225 (1972)
- (14) P.L. BENDER, Thesis, Princeton University (1956)
- (15) A. KASTLER, *Mémoires Soc. Roy. Sc. Liège*, I, 11 (1971); *Topics in Modern Physics*, p. 199 (1971)
- (16) S.B. CRAMPTON and H.T.M. WANG, *Phys. Rev. A* 12, 1305 (1975)
- (17) C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU and F. LALOË, *Quantum Mechanics*, Wiley Interscience (New York) and Herman (Paris) publishers (1977), or : *Mécanique Quantique*, Herman (1973)
- (18) F. GROSSETÊTE, *J. de Phys.* 29, 456 (1968)
- (19) P. VALBERG, *Phys. Rev. A* 3, 505 (1971)
- (20) H. GIBBS, *Phys. Rev. A* 139, 1374 (1965)
- (21) W.C. STWALLEY, *Phys. Rev. Lett.* 37, 1628 (1976)
- (22) L.A. WHITEHEAD, W.N. HARDY and A.J. BERLINSKY, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1042 (1979)
- (23) S.B. CRAMPTON, T.J. GREYTAK, D. KLEPPNER, W.D. PHILLIPS, D.A. SMITH and A. WEINRIB, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1039 (1979)
- (24) R.L. BROWN, *Journal of Research of the N.B.S.*, 76A, 103 (1972)
- (25) M. DESAINTEFUSCIEN and C. AUDOIN, *Phys. Rev. A* 13, 2070 (1976)
- (26) A. DALGARNO, *Proc. Roy. Soc. A* 262, 132 (1961)
- (27) See for example : L.I. SCHIFF, *Quantum Mechanics* (3rd ed.), Mc Graw Hill (1968), chap. 5, section 19  
A. MESSIAH, *Mécanique Quantique*, tome I (Dunod)  
or chap. VIII, Section C of ref. (17)

- (28) R.G. NEWTON, Scattering theory of waves and particles, Mc Graw Hill (1966) chap. 11, eqs (II.12) and (II.14)  
E. MERZBACHER, Quantum Mechanics, Wiley (1970), exercise 19.4  
A.S. DAVYDOV, Quantum Mecanics (2nd ed.), Pergamon Press (1965), eq. (109.9)
- (29) A.C. ALLISON, Phys. Rev. A 5, 2695 (1972)
- (30) J.E. HARRIMAN, M. TWERDOCHLIB, MAC B. MILLEUR and J.O. HIRSCHFELDER, Proc. Nat. Acad. Sci. 57, 1558 (1967)



## FIGURE CAPTIONS

FIG. 1 Four different scattering processes are schematically represented in diagrams (a), (b), (c) and (d). The particles are labelled :  $n_1$  and  $n_2$  are the two nuclei,  $e_1$  and  $e_2$  the electrons,  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are the density operators describing the internal variables of the two atoms before collision. When the particles are distinguishable, these diagrams connect the same initial state to four orthogonal, physically different, final states. For identical nuclei and electrons, the final states become physically indistinguishable, so that interference effects between the diagrams occur. As discussed in the text, these effects introduce additional terms in the equations giving the evolution of the atom internal variables, and produce various apparent magnetic fields acting on the nuclear and electronic spins.

FIG. 2 Energies of the  $|m_I M_S\rangle$  substates of a ground state hydrogen atom in a magnetic field  $B$ . The levels are numbered in order of decreasing energies (although, at extremely high fields, levels 1 and 2 cross and their order is reversed).

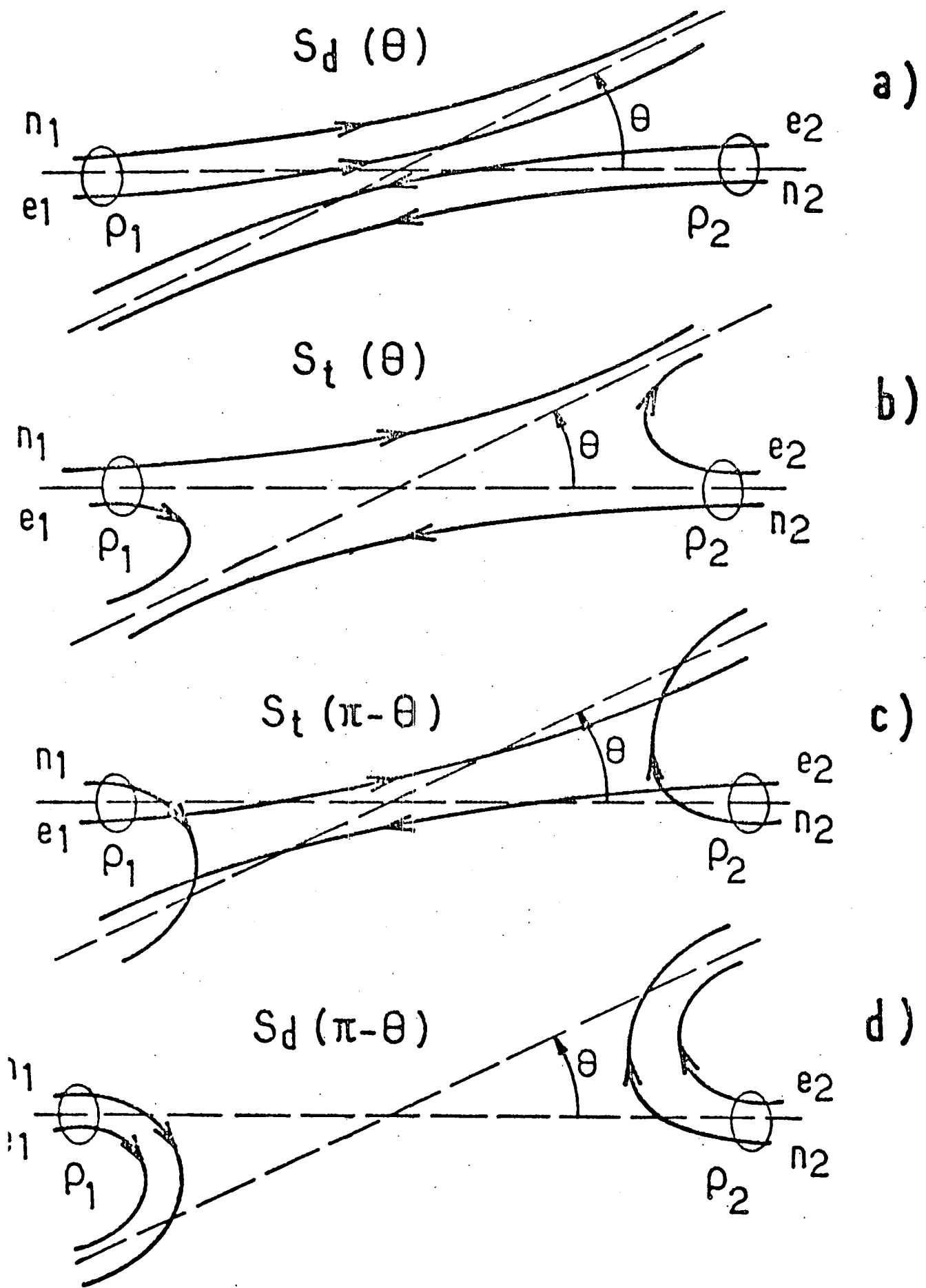


Fig 1

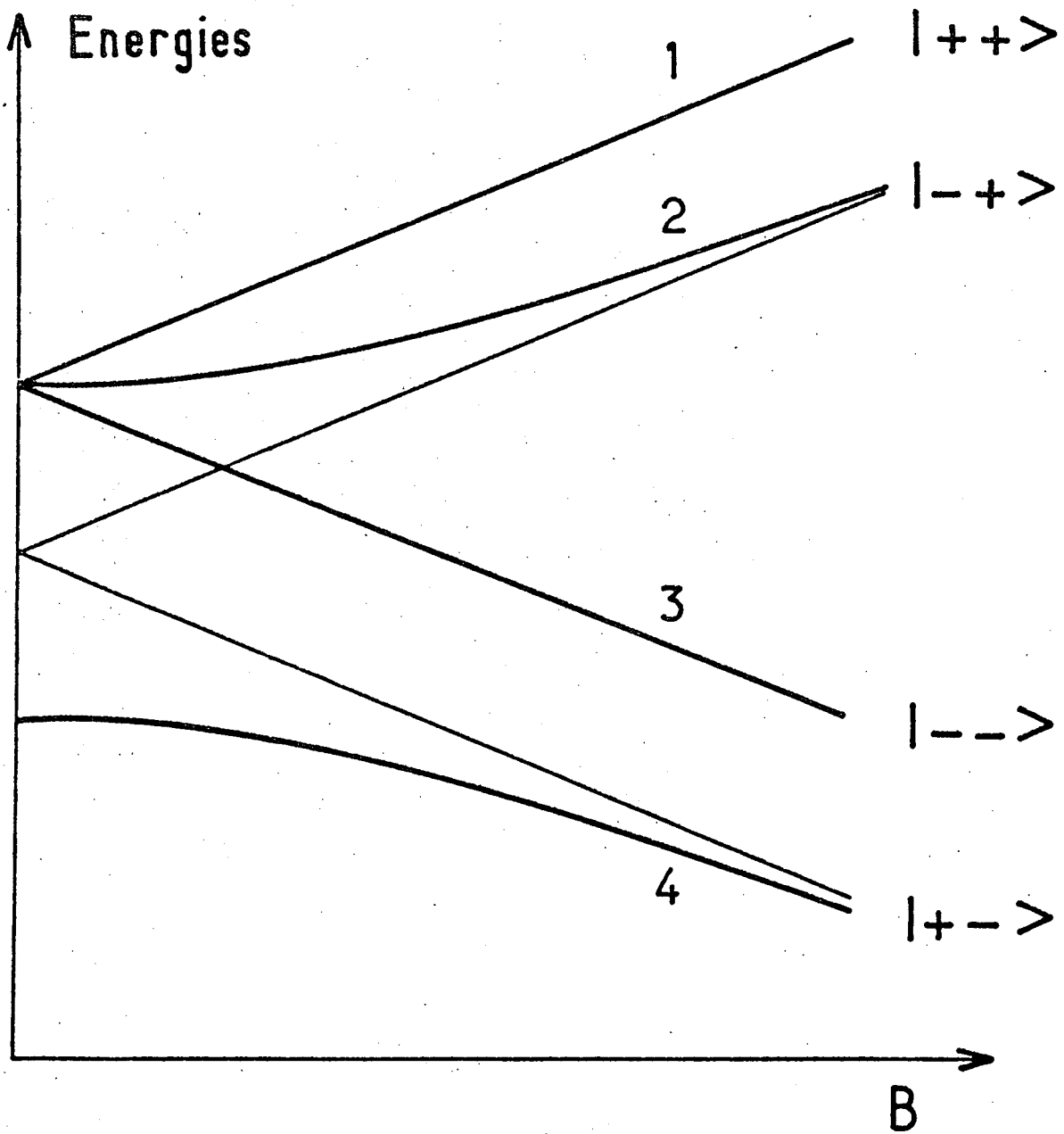


Fig 2

# D

## THE ROLE OF THE PAULI PRINCIPLE IN METASTABILITY EXCHANGE COLLISIONS

### ABSTRACT

In optical pumping experiments, metastability exchange collisions are used to transfer orientation, alignment, ... between different atomic levels. This article studies the effect of such collisions on the atom internal variables density operator by a method used in a previous publication for spin exchange collisions. The calculations are valid when the nuclei of the two atoms are distinguishable as well as when they are identical particles, which allows a detailed discussion of nuclear identity effects (apparent magnetic field, etc..). Two cases are successively studied : no depolarization of the electronic angular momentum ( $\text{He}^*$ -He collisions) and partial depolarization ( $\text{Ne}^*$ -Ne collisions for example). The nuclear identity effects should be observable in low temperature optical pumping experiments with noble gases.

In an Appendix, another particle identity effect is studied, which can be observed in atomic beam experiments : during the collision of two  $^3\text{He}$  atoms, both in the ground state, the spin state of the atoms scattered in a particular direction can be changed by nuclear identity effects.

## 1. INTRODUCTION

The role of the Pauli principle in spin exchange collisions has been discussed in a previous article <sup>(1)</sup>. In order to emphasize the effects arising from the particle <sup>indistinguishability</sup>, all particles were first supposed to be distinguishable, and the Pauli principle was only introduced in a second step. The same method will be used here, but for metastability exchange collisions.

The importance of this type of collision in optical pumping experiments is well known <sup>(2)</sup>. In Helium experiments for example, direct nuclear polarization of the ground state of <sup>3</sup>He cannot be achieved by using the optical resonance line for various reasons (this line belongs to the vacuum U.V. part of the spectrum; the hyperfine structure of the 2<sup>1</sup>P state of <sup>3</sup>He is too small to create a nuclear orientation during the radiative lifetime). An indirect optical pumping method can nevertheless be used, as shown by F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER and G..K. WALTERS <sup>(3)</sup>. The method consists in using the  $\lambda = 1.08 \mu$  line of helium (2<sup>3</sup>S - 2<sup>3</sup>P transition) to create optically <sup>both</sup> electronic and nuclear orientations of the 2<sup>3</sup>S<sub>1</sub> metastable state (which has a hyperfine structure of approximately 6 GHz, much larger than its lifetime). The nuclear polarization is then transferred to the ground state of <sup>3</sup>He by so called "metastability exchange collisions" between the 2<sup>3</sup>S<sub>1</sub> and ground state atoms.

The corresponding evolution of the internal variable ( $\vec{I}$  and  $\vec{J}$ ) density operator in both states has been studied by R.B. PARTRIDGE and G.W. SERIES <sup>(4)</sup>. These authors evaluate coherence transfer effects in <sup>3</sup>He optical pumping experiments, without including nuclear identity effects. One of the important physical ideas used is that "the nuclear and electronic parts of newly formed metastable atoms are entirely uncorrelated". When the two nuclei can be labeled, it is indeed clear that, after exchange, the metastable atom contains the nucleus which was, before collision, associated with a ground state electronic cloud. On the other hand, when the two nuclei are identical particles, it becomes impossible to tell which one corresponds to a metastable or ground state atom, so that a more careful examination seems to be necessary. One of the aims of the present article is to study precisely to what extent identical particle effects modify the equations obtained for the internal variable evolution. Actually, we shall find that in many practical situations (room temperature experiments, low nuclear polarization), the

decorrelation between electronic and nuclear spins is the only important effect of metastability exchange. This justifies the use of equations of ref. (4) as a starting point for subsequent calculations of the optical pumping process in  $^3\text{He}$  (5). Nevertheless, we shall also find that it is possible to design experiments where nuclear identity effects (fictitious magnetic fields) are not negligible, or maybe even dominant under appropriate conditions.

There are in the literature other references concerning the effect of metastability exchange collisions in Helium optical pumping. A general paper on metastable excitation transfer by H.J. KOLKER and H.H. MICHELS (6) includes a discussion of nuclear identity effects, but without introducing density operators for the internal atomic variables  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$ . These authors show why nuclear identity can rigorously be ignored as far as only populations (longitudinal observables) are of importance in the experiment. This is an interesting result since, for example, it implies that the maximum nuclear orientation obtained by optical pumping does not depend on nuclear identity effects. In section 2.2.2. of this article, we shall discuss this point in detail and show how these effects nevertheless do affect the evolution of the density matrix coherences (which is essential in magnetic resonance experiments). Another related reference is a paper by S.D. ROSNER and F.M. PIPKIN (7) which gives the "uncorrelated part" of the density operator (the part obtained in (4) for distinguishable nuclei) and also includes nuclear identity effects. The method we use here is different (we wish to calculate one-atom density operators for example) and some of the results we shall obtain do not coincide with those of ref. (7).

Helium is not the only noble gas which can be nuclearly polarized by indirect optical pumping through a metastable state. For example, experiments with  $^{21}\text{Ne}$  (8) (9) (10) can be performed. In such a case, the electronic angular momentum in the  $^3\text{P}_2$  metastable state is no longer a pure spin momentum and some depolarization can occur during the collision. The present article gives a generalization of the metastability exchange calculations to the general case where the electronic internal variables can be affected by the collision. Since the fact that one of the atoms is metastable does not enter explicitly in the calculation, it can be considered as a general study of the effects of nuclear identity on depolarizing collisions. In many experiments, these collisions occur with the same probability in all directions and the rotational invariance introduces an important simplification: the collision can be described in terms of electronic coefficients  $\gamma^{(1)}$  (orientation destruction constant),  $\gamma^{(2)}$  (alignment destruction), even in the presence of a nuclear spin which is not affected by the collision (2) (11) (12) (13). We shall see how this formalism must be adapted to take into account energy transfer and nuclear identity effects.

Another particle identity effect, which cannot be observed by optical pumping techniques, is briefly discussed in an Appendix. This effect can be observed in atomic beam experiments where a particular scattering direction is observed, and occurs during the interaction of two  $^3\text{He}$  atoms, which are both in the ground state. It is related to the subject of this article as far as it is a modification of the atom internal variables arising from the Pauli principle. We shall see that the density operator, describing the internal spin variables of the atoms scattered inside a given solid angle, is affected by particle identity effects. In particular, interference effects occur in the forward direction and change the spin state of the transmitted beam, when the spins of the target and incident beam are not parallel (or antiparallel). This effect is reminiscent of the Faraday effect where the polarization of a light beam is rotated in an anisotropic medium. At low <sup>collision</sup> energies, we shall see that changes in the spin due to nuclear identity become the most significant.

## 2. METASTABILITY EXCHANGE IN HELIUM

Let us first consider a specific case of metastability exchange collisions between two helium atoms, one in the metastable  $2^3S_1$  state, the other in the ground state  $1^1S_0$ . As mentioned in the introduction, one important feature of these collisions is that practically no depolarization occurs, due to the fact that all angular momenta involved are spins, which are practically not affected in a collision (Wigner rule). In this sense, the situation is exactly similar to spin exchange studied in <sup>(1)</sup>. The <sup>major</sup> difference is that the electronic clouds of the two atoms are now different: one atom is in an excited electronic level, with angular momentum  $J = S = 1$ , the other in the ground state with no angular momentum ( $J = L = S = 0$ ). The two atoms therefore no longer play a symmetric role in the process under study.

the present

Throughout <sup>Y</sup>article, the fact that one of the atoms is metastable does not appear explicitly. The calculations are valid for any collision between two atoms in different electronic states, provided that the collision is elastic and no  $\vec{J}$  depolarization occurs ( $3^3S_1 - 1^1S_0$  energy exchange collisions for example). During the collision, the internal variables (orientation, alignment) of the atoms evolve and we wish to study the consequences of the identity of the two atom nuclei on this evolution. We shall see that this identity results in interference effects which are similar to those obtained in the case of spin exchange collisions <sup>(1)</sup>.

### 2.1. DISTINGUISHABLE NUCLEI

As a first step, let us assume that the nuclei of the two atoms are distinguishable. For example, they correspond to two different isotopes.

#### 2.1.1. Notation

The ket

$$|1: \vec{k}, g; 2: -\vec{k}, e \rangle$$

refers to a state of the atom motion in the centre of mass frame, one ground state atom having a linear momentum  $\vec{k}$  and one excited (metastable) atom having a linear momentum  $-\vec{k}$ . We assume that the ground state has no internal electronic angular momentum, and denote by  $\vec{J}$  the electronic momentum of the excited state ( $J = 1$  in the case of the  $2^3S_1$  state). Oz is a fixed reference axis, M is the quantum



number associated with the eigenvalue of  $J_z$ . Since the two nuclei may also possess non zero spins, the quantum numbers  $m_I$  and  $m'_I$  will be used to describe them. A complete description of the two atom system is then given (in the centre of mass reference frame) by the ket :

$$|1: \vec{k}, g, m_I; 2: -\vec{k}, e, m'_I, M \rangle .$$

Another state accessible to the system, with exactly the same energy <sup>(\*)</sup>, is :

$$|1: \vec{k}, e, m_I, M; 2: -\vec{k}, g, m'_I \rangle .$$

We now have to write the S matrix elements between such states. Since we assume that no spin modification occurs during the collision, these matrix elements do not depend either on M or on  $m_I$ . We first have direct processes :

$$\begin{aligned} \langle 1: \vec{k}_f, g, m_I; 2: -\vec{k}_f, e, m'_I, M | S | 1: \vec{k}_i, g, m''_I; 2: -\vec{k}_i, e, m'''_I, M' \rangle = \\ = \delta_{m_I m''_I} \delta_{m'_I m'''_I} \delta_{MM'} S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (1-a)$$

(in this equation, the numbers 1 and 2 can be interchanged both in the bra and the ket). Also resonant transfer processes correspond to the matrix elements :

$$\begin{aligned} \langle 1: \vec{k}_f, e, m_I, M; 2: -\vec{k}_f, g, m'_I | S | 1: \vec{k}_i, g, m''_I; 2: -\vec{k}_i, e, m'''_I, M' \rangle = \\ = \delta_{m_I m''_I} \delta_{m'_I m'''_I} \delta_{MM'} S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (1-b)$$

### 2.1.2. Density operator after collision

The initial density operator of the system is (we use the same notation as in (1)) :

$$\begin{aligned} \sigma_{init.} = \int d^3 k_i u(\vec{k}_i) \int d^3 k'_i u^*(\vec{k}'_i) \\ |1: \vec{k}_i, g; 2: -\vec{k}_i, e \rangle \langle 1: \vec{k}'_i, g; 2: -\vec{k}'_i, e| \otimes \rho_g(1) \otimes \rho_m(2) \end{aligned} \quad (2)$$

(\*) If the two atoms belong to two different isotopes, we ignore any difference between the excitation energies of the two metastable levels (nuclear mass or volume effect, etc...). This assumption is not essential and is made only for the sake of simplicity. As in the study of spin exchange collisions, we also neglect any effect of the hyperfine coupling during the metastability exchange process.

In this equality,  $\rho_g$  and  $\rho_m$  are the internal variable density operators (respectively associated) with the ground state and excited (metastable) state before collision. After collision, we have to calculate four different density operators : the nucleus 1 spin variable density operator  $\bar{\rho}_g(1)$  when this nucleus is associated with a ground state density operator, and the similar operator  $\bar{\rho}_g(2)$  for nucleus 2; also two density operators  $\bar{\rho}_m(e,1)$  and  $\bar{\rho}_m(e,2)$  describing metastable internal variables with either nucleus 1 or nucleus 2. We obtain for the two ground state density operators :

$$\langle m_I | \bar{\rho}_g(1) | m'_I \rangle = \int d^3k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''} \langle 1: \vec{k}_f, g, m_I; 2: -\vec{k}_f, e, m''_I, M'' | S \sigma_{init.} S^\dagger | 1: \vec{k}_f, g, m'_I; 2: -\vec{k}_f, e, m''_I, M'' \rangle \quad (3-a)$$

and :

$$\langle m_I | \bar{\rho}_g(2) | m'_I \rangle = \int d^3k_f \sum_{m''_I} \sum_{M''} \langle 1: \vec{k}_f, e, m''_I, M''; 2: -\vec{k}_f, g, m_I | S \sigma_{init.} S^\dagger | 1: \vec{k}_f, e, m''_I, M''; 2: -\vec{k}_f, g, m'_I \rangle . \quad (3-b)$$

For the metastable state density operators, the result is :

$$\langle m_I M | \bar{\rho}_m(1, e) | m'_I M' \rangle = \int d^3k_f \sum_{m''_I} \langle 1: \vec{k}_f, e, m_I, M; 2: -\vec{k}_f, m''_I | S \rho_{init.} S^\dagger | 1: \vec{k}_f, e, m'_I, M'; 2: -\vec{k}_f, m'_I \rangle . \quad (4)$$

← For  $\bar{\rho}_m(2, e)$ , an analogous expression is obtained by simply interchanging the numbers 1 and 2 in (4).

Using (1), (2), (3) and (4), one then obtains :

$$\langle m_I | \bar{\rho}_g(1) | m'_I \rangle = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_d^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \sum_{m''_I} \sum_{M''} \langle m_I | \rho_g | m'_I \rangle \langle m''_I M'' | \rho_e | m''_I M'' \rangle \quad (5)$$

that is :

$$\bar{\rho}_g(1) = A_d \rho_g(1) \quad (6)$$

with :

$$A_d = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_d^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) . \quad (7)$$

Similarly, if we set :

$$A_t = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) , \quad (8)$$

we obtain :

$$\langle m_I | \bar{\rho}_g(2) | m'_I \rangle = A_t \sum_{m''_I} \sum_{M''} \langle m_I M'' | \rho_e(2) | m'_I M'' \rangle \langle m''_I | \rho_g(1) | m''_I \rangle , \quad (9)$$

or :

$$\bar{\rho}_g(2) = A_t \text{Tr}_J \{ \rho_m(2, e) \} \quad (10)$$

[  $\text{Tr}_J$  denotes the trace operation over the electronic angular momentum variables ] .

As for the two excited state density operators, they can be obtained by analogous calculations. One finds :

$$\begin{aligned} \langle m_I M | \bar{\rho}_m(1, e) | m'_I M' \rangle &= \\ &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \\ &\quad \sum_{m''_I} \langle m_I | \rho_g(1) | m'_I \rangle \langle m''_I M | \rho_m(2, e) | m''_I M' \rangle , \end{aligned} \quad (11)$$

or :

$$\bar{\rho}_m(1, e) = A_t \rho_g(1) \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m(2, e) \} . \quad (12)$$

Finally,  $\bar{\rho}_m(2, e)$  is given by :

$$\bar{\rho}_m(2, e) = A_d \rho_m(2, e) . \quad (13)$$

Before discussing the physical interpretation of these results, it can be remarked that :

$$A_t + A_d = 1 \quad (14)$$

so that  $A_d$  will be replaced by  $1 - A_t$  in all subsequent calculations. The proof of (14) is quite analogous to the proof of (12) in <sup>(1)</sup> and exploits the unitary character of the operator  $S$ . Relation (14) insures that :

$$\text{Tr} \{ \bar{\rho}_g(1) \} + \text{Tr} \{ \bar{\rho}_m(1, e) \} = 1 \quad (15)$$

2.1.3. Physical interpretation

The interpretation of (6) is straightforward: since  $\vec{I}$  is not affected at all by the collision, the density operator of nucleus 1 after collision is merely proportional to its value before collision. The proportionality coefficient is nothing but the probability that no electronic energy transfer will occur during the collision. Equation (10) shows that, if such an energy transfer actually occurs, the density matrix of atom 2 in the ground electronic state is the partial trace over electron spin variables of the initial excited state density matrix. Again, this is easily understood in terms of complete inertia of  $\vec{I}$  during the collision.

Equations (12) and (13) can be commented <sup>on</sup> in the same fashion. The latter shows that direct processes do not alter the excited state density operator. The former indicates that, just after a transfer collision, the internal density operator of the excited state is nothing but the tensor product of the initial ground state (nuclear) density operator by the trace over nuclear spin variables of the initial excited state density operator (this trace is an electronic spin operator).

Let us now assume that the nuclear spins of atoms 1 and 2 have the same value, and that nothing in the experiment considered allows to differentiate species 1 from species 2. We then define the total ground state density operator by :

$$\rho_g = \rho_g(1) + \rho_g(2)$$

and the excited state density operator by :

$$\rho_m = \rho_m(1,e) + \rho_m(2,e) .$$

One then easily sees that each metastability exchange collision changes :

$$\rho_g \quad \text{into} \quad (1 - A_t) \rho_g + A_t \text{Tr}_J \{ \rho_m \}$$

and :

$$\rho_m \quad \text{into} \quad (1 - A_t) \rho_m + A_t \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} .$$

If we consider an ensemble of ground state and metastable state atoms, with number densities  $n_g$  and  $n_m$  <sup>respectively</sup>, the internal variable density operator  $\rho_g$  and  $\rho_m$  evolution due to collisions is :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_g \right|_{\text{coll}} = \frac{1}{T_{\text{coll}}} \left[ -\rho_g + \text{Tr}_J \{ \rho_m \} \right] \quad (16-a)$$

and :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_m \right|_{\text{coll}} = \frac{1}{\tau_{\text{coll}}} \left[ -\rho_m + \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} \right] \quad (16-b)$$

where :

$$\frac{T_{\text{coll}}}{\tau_{\text{coll}}} = \frac{n_g}{n_m} \quad (17)$$

These equations are exactly equivalent to equations (5-a) and (5-b) of PARTRIDGE and SERIES (4).

## 2.2. INDISTINGUISHABLE NUCLEI

We now consider collisions between atoms of the same isotope having indistinguishable nuclei. If  $P_n$  is the exchange operator between these nuclei, the initial density operator of the 2 atoms is given by :

$$\frac{1}{2} \left[ 1 - P_n \right] \sigma_{\text{init.}} \left[ 1 - P_n \right].$$

We assume here that the nuclei are fermions but, to treat the case when they are bosons, it is sufficient to replace  $1 - P_n$  by  $1 + P_n$ .

### 2.2.1. Internal density operator after collision

Let us calculate for example the excited state internal variable density operator  $\bar{\rho}_m$  after collision. This calculation is very similar to the one of section 2.2. of ref. (1). The analogue of equation (19) of this reference is now :

$$\begin{aligned} \langle m_I, M | \bar{\rho}_m | m'_I, M' \rangle &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f \sum_{m''_I} \\ &\langle 1: -\vec{k}_{f,e,m_I,M}; 2: \vec{k}_{f,g,m''_I} | \left[ 1 - P_n \right] S \sigma_{\text{init.}} S^\dagger \left[ 1 - P_n \right] \\ &\quad | 1: -\vec{k}_{f,e,m'_I,M'}; 2: \vec{k}_{f,g,m''_I} \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

where  $\sigma_{\text{init.}}$  is given by (2). As in the spin exchange calculation, the two terms which contain either no  $P_n$  or two such operators give the result already obtained for distinguishable nuclei :

$$A_t \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} + (1 - A_t) \rho_m .$$

The two terms which contain one exchange operator  $P_n$  are new, and they are equal to :

$$- \left\{ \bar{C}_I \rho_m \times (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) + \bar{C}_I^* (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) \times \rho_m \right\}$$

where :

$$\bar{C}_I = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') \int d^3k_f S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^*(-\vec{k}_f, \vec{k}_i') \quad (19)$$

and  $\mathbb{1}_J$  is the identity operator in the electronic angular momentum state space.  $\bar{C}_I$  is a pure imaginary coefficient :

$$\bar{C}_I = i A_{\text{exch}}^I \quad (20)$$

where  $A_{\text{exch}}^I$  is real. The proof is very similar to the proof of (23) in ref. (1) and one can show that :

$$\begin{aligned} \bar{C}_I + \bar{C}_I^* &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u(\vec{k}_i') \\ &< 1: -\vec{k}_i', e; 2: \vec{k}_i', g | S^\dagger S | 1: \vec{k}_i, g; 2: -\vec{k}_i, e > \end{aligned} \quad (21)$$

which vanishes because the internal states e and g are orthogonal.

Then, we obtain :

$$\bar{\rho}_m = (1 - A_t) \rho_m + A_t \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} - i A_{\text{exch}}^I [\rho_m, \rho_g \otimes \mathbb{1}_J] \quad (22)$$

As for the density operator of the ground state after collision,  $\bar{\rho}_g$ , it can be obtained exactly by the same method. A simple calculation shows that :

$$\bar{\rho}_g = (1 - A_t) \rho_g + A_t \text{Tr}_J \{ \rho_m \} - i A_{\text{exch}}^I [\rho_g, \text{Tr}_J \{ \rho_m \}] \quad (23)$$

When the nuclei of the two colliding atoms are identical, equation (16-a) and (16-b) must therefore be replaced by :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_g \right|_{\text{coll}} = \frac{1}{T_{\text{coll}}} \left\{ -\rho_g + \text{Tr}_J \{ \rho_m \} + i \kappa_I [\text{Tr}_J \{ \rho_m \}, \rho_g] \right\} \quad (24)$$

and :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_m \right|_{\text{coll}} = \frac{1}{\tau_{\text{coll}}} \left\{ -\rho_m + \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} + i \kappa_I [\rho_g \otimes \mathbb{1}_J, \rho_m] \right\} \quad (25)$$

with :

$$\kappa_I = \frac{A_{\text{exch}}^I}{A_t} \quad (26)$$

( $\kappa_I$  differs from the coefficient  $\kappa$  of ref. (5); see Appendix).

### 2.2.2. Discussion

The terms in  $\kappa_I$  appearing in (24) and (25) are due to the Pauli anti-symmetrization principle. Both terms are commutators, and therefore can be accounted for by the introduction of effective hamiltonians inside the ground and excited states. These hamiltonians act only on the nuclear spin variables, which is not surprising since they result from nuclear identity effects.

If we introduce the two partial traces :

$$\rho_m^I = \text{Tr}_J \{ \rho_m \} \quad (27-a)$$

$$\rho_m^J = \text{Tr}_I \{ \rho_m \} \quad (27-b)$$

it is possible to check on equations (22) and (23) that the metastability exchange process changes the correlations between  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  variables, but not their properties as isolated systems (the nuclear spin system including both nuclei). The equality :

$$\overline{\rho}_m^J = \rho_m^J \quad (28)$$

is practically obvious on (22) [the fictitious hamiltonian does not act on the  $\vec{J}$  variables]. In addition, since :

$$\text{Tr}_J \left\{ [\rho_m, (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J)] \right\} = [\rho_m^I, \rho_g],$$

we see that the collision changes  $\rho_m^I + \rho_g$  into :

$$\begin{aligned} \overline{\rho}_m^I + \overline{\rho}_g &= (1-A_t) \rho_m^I + A_t \rho_g - i A_{\text{exch}}^I [\rho_m^I, \rho_g] \\ &+ (1-A_t) \rho_g + A_t \rho_m^I - i A_{\text{exch}}^I [\rho_g, \rho_m^I] \\ &= \rho_g + \rho_m^I. \end{aligned} \quad (29)$$

As expected, the total nucleus density operator is therefore unaffected, owing to the compensation of the effects of the two effective nuclear hamiltonians.

One can also see that, when both  $\rho_m$  and  $\rho_g$  are close to multiples of unity matrices (that is when orientation, alignment, etc... are weak), the Pauli principle terms can be neglected. This is because commutators are <sup>of</sup> second order with respect to orientation, alignment, etc... A similar result was obtained in the study of spin exchange collisions <sup>(1)</sup>. In most optical pumping experiments, where the pumping light is obtained from a discharge lamp, only relatively weak nuclear polarizations are obtained ( $\leq 20\%$  in the case of  $^3\text{He}$  for example), so that the apparent magnetic fields arising from metastability exchange can be neglected in practice. They should nevertheless be observable in experiments with a high nuclear polarization (laser optical pumping) and at low temperatures (at vanishing collision energies, the coefficient  $\kappa_I \propto A_{\text{exch.}}^I$  becomes much larger than  $A_t$ ; see Appendix).

A discussion in terms of interference between direct and transfer processes can be given as in the case of spin exchange. Here, only two diagrams can lead to physically indistinguishable final states (cf. fig. 1). If they are denoted by a and b respectively,  $|a|^2$  corresponds to the first term in the right hand side of (24) and (25),  $|b|^2$  to the second (metastability exchange) term, the interference term  $ab^* + b^*a$  to the commutators (Pauli principle terms).

Let us now discuss in more detail the experimental conditions under which the nuclear identity effects are observable. We have already mentioned, in the introduction, the work of H.J. KOLKER and H.H. MICHELS <sup>(6)</sup>. These authors discuss nuclear symmetry effects in general and state that "these effects cancel out in an optical pumping experiment for studying metastability exchange, since only those collisions resulting in a net change in the total population of a magnetic substate are detected". Physically, when two nuclei are in different spin states, they can in principle always be distinguished by their spin (the collision does not change spin directions), so that it is possible to consider them as non-identical particles. Equations (24) and (25) allow us to perform a more detailed discussion of this idea. We shall see that, if phenomena like optical pumping orientation buildup (longitudinal orientations) are indeed insensitive to nuclear symmetry effects, others may depend on these effects (for example the precession of transverse orientations, not considered in <sup>(6)</sup>). We shall first discuss the  $^3\text{He}$  ground state evolution, and then the metastable state.



(i) Ground state evolution

In the case of  $^3\text{He}$ , the nuclear spin is  $I = 1/2$  and the  $2 \times 2$  density matrices  $\rho_g$  and  $\text{Tr}_J \{ \rho_m \}$  are entirely defined by the nuclear orientations  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\langle \vec{I} \rangle_m$  inside the ground and metastable levels. Equation (24) shows that the orientation  $\langle \vec{I} \rangle_m$  acts on  $\langle \vec{I} \rangle_g$  like an apparent magnetic field proportional to  $\kappa_I \langle \vec{I} \rangle_m$ . Thus, if  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\langle \vec{I} \rangle_m$  are parallel (or antiparallel), the Pauli principle term does not affect the ground state evolution at all. On the other hand, as shown for example in (5), the effectiveness of metastability exchange collisions constantly tends to equalize  $\langle \vec{I} \rangle_m$  and  $\langle \vec{I} \rangle_g$ , at least in room temperature experiments where the metastability exchange cross-section is relatively large: with a helium pressure of the order of 1 torr,  $\langle \vec{I} \rangle_m$  follows  $\langle \vec{I} \rangle_g$  in a time  $\tau_{\text{coll}} \approx 10^{-7}$  s. Other causes of evolution in the metastable state are the pumping process and wall relaxation, with corresponding time constants  $\tau_p$  and  $\tau_r$  usually of the order of  $10^{-3}$  or  $10^{-4}$  s (we suppose that the pumping source is a discharge lamp, not a laser). Therefore, if there are no other causes for evolution of the metastable orientations (the effect of the evolution due to magnetic fields is discussed below),  $\langle \vec{I} \rangle_m$  and  $\langle \vec{I} \rangle_g$  differ by only a few  $10^{-3}$  in relative value. In such a case, the Pauli principle term in (24) is obviously completely negligible and the <sup>effect of</sup> nuclear identity can be ignored, as stated in (6).

Other situations can nevertheless be found where the two nuclear orientations are not necessarily equal. A first example is given by low temperature experiments: the He metastability exchange cross section drops very rapidly when the collision energy decreases (14) (15) and, at a few degrees Kelvin,  $\langle \vec{I} \rangle_m$  is no longer very effectively coupled to  $\langle \vec{I} \rangle_g$ . With a strong optical pumping source, it should be possible to maintain non parallel values for  $\langle \vec{I} \rangle_m$  and  $\langle \vec{I} \rangle_g$ . Under these conditions, each orientation defines a different quantization axis and   
 $\leftarrow$  it is no longer possible to exclude nuclear identity effects by the reasoning mentioned above (which was made in terms of populations only). Physically, two nuclei with non-antiparallel spins cannot be identified with certainty by any spin measurement in quantum mechanics, and nuclear identity effects can then occur.

Another way of obtaining non-parallel directions for  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\langle \vec{I} \rangle_m$  is to perform a magnetic resonance experiment in the ground state. When  $\omega_m \tau_{\text{coll}} \gg 1$  ( $\omega_m$ : Larmor precession frequency of the electron spin in the magnetic

field  $\vec{B}_0$ ), the coupling between the transverse components of  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and the metastable variables is completely non-secular, so that  $\langle \vec{I} \rangle_m$  remains practically parallel to  $\vec{B}_0$  whatever the direction of  $\langle \vec{I} \rangle_g$ . A shift and a distorsion of the ground state magnetic resonance curve then results from the term in  $\kappa_I$ . A more detailed discussion of a similar phenomenon will be given below for the resonance curves in the two hyperfine sublevels of the metastable state (where the hyperfine structure allows to perform more varied types of magnetic resonance experiments).

The shift discussed here should not be confused with another shift, proportional to  $A_t$  (instead of  $A_{\text{exch}}^I$ ) which arises from coupling of coherences of the ground and metastable states when  $\omega_m \tau \approx 1$  (16) (17).

(ii) *Metastable state evolution*

Equation (25) shows that the ground state nuclear orientation  $\langle \vec{I} \rangle_g$  acts on the metastable level like a fictitious magnetic field proportional to  $\kappa_I \langle \vec{I} \rangle_g$ , only coupled with the metastable nuclear variables (no direct coupling with  $\vec{J}$ ). The fact that two hyperfine sublevels  $F = 1/2$  and  $3/2$  occur in the metastable states results in a little more complexity than for the discussion of the ground state evolution.

The conceptually simplest case occurs when :

$$\rho_m \propto \rho_m^I \otimes \rho_m^J .$$

The  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  variables are then completely uncorrelated. According to (25), no correlation is created by metastability exchange collisions themselves (of course, the strong hyperfine coupling inside the  $2^3S_1$  level tends to correlate  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$ , but for the sake of simplicity, we first ignore this fact). The nuclear identity term is then proportional to :

$$\rho_m^J \otimes [\rho_g, \rho_m^I]$$

which is zero whenever  $\rho_g$  and  $\rho_m^I$  commute with each other (that is when  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\langle \vec{I} \rangle_m$  are parallel). The situation is the same as for the ground state evolution the Pauli principle terms subsist only when  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\langle \vec{I} \rangle_m$  define different quantization axes. In other words, they subsist if  $\rho_m^I$  has non-zero coherences when  $\rho_g$  is diagonal.

In the general case where  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated, the convenient basis is given by the coupled  $|F, m_F\rangle$  states. In this case also, we shall see that nuclear identity terms are related to the existence of coherences. The fictitious hamiltonian in  $\kappa_I \vec{I}$  has two kinds of matrix elements : elements coupling states belonging to the same  $F = 3/2$  or  $F = 1/2$  multiplicity (including diagonal elements) and elements coupling the two hyperfine multiplicities. Since the fictitious hamiltonian is much smaller than the hyperfine coupling, we shall neglect the second kind of matrix elements which have only a non-secular effect (coupling of hyperfine coherences with populations or Zeeman coherences. We assume here that the static magnetic field is not strong enough to decouple the  $2^3S_1$  hyperfine structure). The Wigner-Eckart theorem can then be used to conclude that the apparent nuclear field is proportional to  $\vec{F}$  within each  $F$  multiplicity :

$$\begin{cases} P_{3/2} \vec{I} P_{3/2} = \frac{1}{3} P_{3/2} \vec{F} \\ P_{1/2} \vec{I} P_{1/2} = -\frac{1}{3} P_{1/2} \vec{F} \end{cases} \quad (30)$$

( $P_{3/2}$  and  $P_{1/2}$  are the projectors onto the  $F = 3/2$  and  $1/2$  multiplicities). The effect of the effective hamiltonian is to introduce two opposite precessions around  $\langle \vec{I} \rangle_g$  inside the two hyperfine sublevels <sup>(\*)</sup>. When the static magnetic field  $\vec{B}_0$  is not zero, these precessions are additional to the Zeeman precessions in these sublevels. Since the Landé factors are  $g_{3/2} = 4/3$  and  $g_{1/2} = 8/3$ , it is equivalent to say that two apparent magnetic fields  $\vec{B}_{3/2}^I$  and  $\vec{B}_{1/2}^I$  are added to  $\vec{B}_0$  (see fig. 2), with :

$$\vec{B}_{3/2}^I = -2 \vec{B}_{1/2}^I \propto \kappa_I \langle \vec{I} \rangle_g \quad (31)$$

As long as  $|\vec{B}_{1/2}^I, 3/2}| \ll |\vec{B}_0|$ , the components of these fields normal to  $\vec{B}_0$  can be neglected.

Let us assume that  $\langle \vec{I} \rangle_g$  is parallel to  $\vec{B}_0$  which defines the Oz axis. When the metastable density matrix  $\rho_m$  has no coherences between different Zeeman or hyperfine sublevels, it is clear that  $\vec{B}_{1/2}^I$  and  $\vec{B}_{3/2}^I$  have no effect : they just slightly change the energy level position which does not affect the evolution of the various populations. Such a case occurs, for example, during the transient optical buildup of the longitudinal polarization in the coupled ground and metastable states. We see that nuclear identity effects are then absent (if one excepts the non-secular creation of hyperfine  $\Delta m = 0$  coherences from populations due to off-diagonal matrix

(\*) Since  $J > I$ ,  $\vec{F}$  and  $\vec{I}$  are antiparallel inside the  $F = 1/2$  sublevel (and of course parallel inside the  $F = 3/2$  sublevel).

elements of the effective hamiltonian). On the other hand, if there are Zeeman or hyperfine coherences in  $\rho_m$ , the apparent fields  $\vec{B}_{3/2}^{\vec{I}}$  and  $\vec{B}_{1/2}^{\vec{I}}$  change the corresponding evolution frequencies (fig. 2 can be used to see the modifications of the various Bohr frequencies). The fictitious nuclear field may then have an important effect on the metastable state evolution.

If, for example, a magnetic resonance experiment in the  $F = 1/2$  sublevel is performed, the apparent field will clearly result in a change of the resonance line position and shape. As discussed in ref. (5), the metastability exchange collisions produce an effective coupling between the longitudinal orientations  $\langle \vec{I}_z \rangle_g$ ,  $\langle \vec{F}_z \rangle_{1/2}$  and  $\langle \vec{F}_z \rangle_{3/2}$ , but the coupling between the transverse orientations can be neglected (the only level with non-negligible transverse orientation is the  $F = 1/2$  sublevel). The resonance can be monitored by measuring any of the longitudinal orientations,  $\langle I_z \rangle_g$  for example, and a convenient way to do this is to detect the polarization of optical lines emitted by the discharge in helium (18). If  $\langle \vec{I} \rangle_g$  were constant,  $\vec{B}_{1/2}^{\vec{I}}$  would also be constant and the fictitious field would simply shift the magnetic resonance position for the  $F = 1/2$  sublevel. This is actually a good approximation if the radiofrequency field is weak enough to produce small relative variations of the longitudinal orientations. A possible experiment would then consist in doing magnetic resonance with a weak radiofrequency field, and comparing the resonance positions for different values and signs of the longitudinal orientations (which can be produced by using different pump intensities and reversing the pump polarization). When the radiofrequency is stronger and induces large relative variations of  $\langle I_z \rangle$ , the shift of the resonance curve depends on the value of  $\langle I_z \rangle$ . The geometrical construction of the new, non-Lorentzian, curve is shown in fig. 3.

Magnetic resonance experiments in the  $F = 3/2$  hyperfine sublevel can also be performed. This does not necessary require the presence of an orientation, since the creation of an alignment is then possible. The resonance shift and distorsion can then be suppressed by using a linear pump polarization which creates no ground state orientation.

Another type of experiment would be to detect the resonance of the hyperfine coherences, with an oscillating magnetic field at about 6.7 GHz, as in the experiment performed by S.D. ROSNER and F.M. PIPKIN (19). The frequency shifts of the various coherences are directly visible in fig. 2.

We see that there are various possibilities to detect nuclear identity effects by magnetic resonance in the metastable states (actually, even when  $\langle \vec{I} \rangle_m = \langle \vec{I} \rangle_g$ , some effects can be expected, in opposition to the ground state resonance). To our knowledge, the predicted shifts and distortions of the curves have not yet been observed.

Remarks :

(i) The preceding calculation can be applied to metastability exchange collisions for  $2^1S_0$  metastable states. The situation is then even simpler since no electronic spin is then involved. Equations (22) and (23) become, in this case :

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_m &= (1-A_t) \rho_m + A_t \rho_g - iA_{\text{exch}}^I [\rho_m, \rho_g] \\ \bar{\rho}_g &= (1-A_t) \rho_g + A_t \rho_m - iA_{\text{exch}}^I [\rho_g, \rho_m] \end{aligned} \quad (32)$$

in which the ground and metastable states play a perfectly symmetric rôle. The nuclear orientation of each level acts as an apparent magnetic field for the other (of course, the total nuclear orientation is conserved whatever the directions of  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\langle \vec{I} \rangle_m$ ).

(ii) One can wonder whether any nuclear fictitious magnetic field exists for two colliding  $^3\text{He}$  atoms both in the ground electronic state.

If, initially, the nuclear density operators of the two atoms are  $\rho_1$  and  $\rho_2$ , a calculation similar to the preceding ones gives :

$$\begin{aligned} \bar{\rho} &= \frac{1}{2} \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f \\ &\left\{ S(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \rho_1 + S(\vec{k}_f, -\vec{k}_i) S^*(\vec{k}_f, -\vec{k}'_i) \rho_2 \right. \\ &\left. - S(\vec{k}_f, -\vec{k}_i) S^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \rho_2 \rho_1 - S(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S^*(\vec{k}_f, -\vec{k}'_i) \rho_1 \rho_2 \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

Since  $S$  is an unitary operator, we obtain :

$$\bar{\rho} = \frac{1}{2} (\rho_1 + \rho_2) - \frac{1}{2} [C\rho_2\rho_1 + C^*\rho_1\rho_2] \quad (34)$$

with :

$$\begin{aligned}
 c &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f s(\vec{k}_f, -\vec{k}_i) s^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \\
 &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \langle \vec{k}'_i | s^\dagger s | -\vec{k}_i \rangle
 \end{aligned} \tag{35}$$

But :

$$\langle \vec{k}'_i | s^\dagger s | -\vec{k}_i \rangle = \delta(\vec{k}_i + \vec{k}'_i)$$

so that :

$$c = 0.$$

This shows that there is no nuclear identity term in this case. Nevertheless, the cancellation of the non-linear exchange term in  $\rho_1 \rho_2$  and  $\rho_2 \rho_1$  arises strictly from the summation over  $\vec{k}_f$ . For each scattering direction  $\hat{k}_f$ , nuclear identity effects do occur. Let us consider a beam experiment where atoms with a nuclear polarization  $\langle \vec{I} \rangle_1$  collide with target atoms having a different nuclear polarization  $\langle \vec{I} \rangle_2$ . The nuclear orientation of the atoms scattered in a given direction  $\hat{k}_f$  is not simply a weighted average of  $\langle \vec{I} \rangle_1$  and  $\langle \vec{I} \rangle_2$ , but also comprises other terms including a term in  $\langle \vec{I} \rangle_1 \times \langle \vec{I} \rangle_2$  which can be described by a effective spin hamiltonian. The coefficient of this term (and its sign) depends on the scattering direction. This<sup>last</sup> effect averages out only if one takes the summation over all possible final states (scattering in all directions or no scattering at all). For example, if only the spherical scattered wave is taken into account (the plane transmitted wave being ignored), nuclear identity effects change the internal variable density operator. These effects are studied in more detail in Appendix II of this article.

In the calculation of the diffusion coefficient in a dilute atomic gas, the integral over  $\vec{k}_f$  generally includes geometrical factors like  $1 - \cos \theta$  (linear momentum transfer). All final states do not therefore play the same role in this case. One might then expect that the nuclear identity terms in  $\rho_1 \rho_2$  and  $\rho_2 \rho_1$  could then remain to some extent. In other words, it seems possible that, in spin diffusion experiments in  $^3\text{He}$  at low temperature, the evolution of nuclear magnetization is modified by nuclear identity effects related to the effective hamiltonian discussed in the present article.

### 3. METASTABILITY EXCHANGE WITH DEPOLARIZATION

Let us now study how the preceding equations must be modified when the collision does not completely conserve the electronic angular momentum  $\vec{J}$ .

#### 3.1. EVOLUTION OF THE DENSITY OPERATORS

Since the quantum number  $M$  can now be changed during the collision, equations (1-a) and (1-b) have to be replaced by :

$$\begin{aligned} < 1:\vec{k}_f, g, m_I; 2:-\vec{k}_f, e, m_I', M | S | 1:\vec{k}_i, g, m_I''; 2:-\vec{k}_i, e, m_I''' M' > \\ &= \delta_{m_I m_I''} \delta_{m_I' m_I'''} S_d^{MM'}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (36-a)$$

(we still assume a complete inertia of the nuclear spin) and :

$$\begin{aligned} < 1:\vec{k}_f, e, m_I, M; 2:-\vec{k}_f, g, m_I' | S | 1:\vec{k}_i, g, m_I''; 2:-\vec{k}_i, e, m_I''' M' > \\ &= \delta_{m_I m_I''} \delta_{m_I' m_I'''} S_t^{MM'}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \end{aligned} \quad (36-b)$$

The density operator  $\bar{\rho}_m$  describing the internal variables of the metastable atom after collision is still given by (18) when the two nuclei are identical. We now have to introduce the coefficients  $A_d(M, M'; M'', M''')$  and  $A_t(M, M'; M'', M''')$  defined by :

$$\begin{aligned} A_{d,t}(M, M'; M'', M''') &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') \int d^3k_f \\ &S_{d,t}^{MM''}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_{d,t}^{*M'M'''}(\vec{k}_f, \vec{k}_i') \end{aligned} \quad (37)$$

The terms in (18) containing either no  $P_n$  operator or two such operators can then be written :

$$\sum_{M''M'''} \left\{ A_d(M, M'; M'', M''') < m_I, M'' | \rho_m | m_I', M''' > \right. \\ \left. + A_t(M, M'; M'', M''') < m_I, M'' | \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | m_I', M''' > \right\}$$

The terms containing one  $P_n$  operator depend on the coefficients :

$$\bar{C}_I(M, M'; M'', M''') = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f S_d^{MM''}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) S_t^{*M'M'''}(-\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (38)$$

and, finally, we obtain :

$$\begin{aligned} \langle m_I, M | \bar{\rho}_m | m'_I, M' \rangle = & \\ \sum_{M'' M'''} \left\{ A_d(M, M'; M'' M''') \langle m_I, M'' | \rho_m | m'_I, M''' \rangle \right. & \\ + A_t(M, M'; M'' M''') \langle m_I, M'' | \rho_g \otimes \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | m'_I, M''' \rangle & \\ - \bar{C}_I(M, M'; M'' M''') \langle m_I, M'' | \rho_m \times (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) | m'_I, M''' \rangle & \\ \left. - \bar{C}_I^*(M', M; M'' M''') \langle m_I, M'' | (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) \times \rho_m | m'_I, M''' \rangle \right\} & \quad (39) \end{aligned}$$

The same kind of calculation gives the density operator of the atom in the ground state after collision :

$$\begin{aligned} \langle m_I | \bar{\rho}_g | m'_I \rangle = \langle m_I | \rho_g | m'_I \rangle \sum_{M'' M'''} \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | M''' \rangle \left[ \sum_M A_d(M, M; M'' M''') \right] & \\ + \sum_{M'' M'''} \langle m_I M'' | \rho_m | m'_I M''' \rangle \left[ \sum_M A_t(M, M; M'' M''') \right] & \\ - \langle m_I | \rho_g \bar{E}_I + \bar{E}_I^\dagger \rho_g | m'_I \rangle & \quad (40) \end{aligned}$$

where the operator  $\bar{E}_I$  acting on the nuclear variables is defined by :

$$\langle m_I | \bar{E}_I | m'_I \rangle = \sum_{M'' M'''} \langle m_I M'' | \rho_m | m'_I M''' \rangle \times \left( \sum_M \bar{C}_I(M, M; M'' M''') \right) \quad (41-a)$$

Equivalently, one can write :

$$\bar{E}_I = \text{Tr}_J \{ \rho_m K_J \} \quad (41-b)$$

with :

$$\langle m_I M' | K_J | m'_I M'' \rangle = \delta_{m_I m'_I} \times \sum_M \bar{C}_I(M, M; M'' M') \quad (42)$$

The operator  $K_J$  acts only on the  $\vec{J}$  variables.



From definition (37) of  $A_d$  and  $A_t$ , one obtains :

$$A_{d,t}(M, M'; M'' M''') = A_{d,t}^*(M', M; M'''' M'') \quad (43)$$

This relation and (39) imply that :

$$\langle m_I', M' | \bar{\rho}_m | m_I, M \rangle = \langle m_I, M | \bar{\rho}_m | m_I', M' \rangle^* \quad (44)$$

and we check that  $\rho_m$  is an hermitian operator (the same can easily be done for  $\rho_g$ ).

From the unitary character of the S matrix, one can show that :

$$\sum_M \left\{ A_d(M, M; M'', M''') + A_t(M, M; M'' M''') \right\} = \delta_{M'' M'''} \quad (45-a)$$

and :

$$\sum_M \left\{ \bar{C}_I(M, M; M'' M''') + \bar{C}_I^*(M, M; M'''' M'') \right\} = 0 \quad (45-b)$$

Combining these equations with (39) and (40), we obtain :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ \bar{\rho}_m \} &= \sum_{m_I, M} \langle m_I, M | \bar{\rho}_m | m_I, M \rangle \\ &= \sum_{M, M'' M'''} \left\{ \begin{aligned} &A_d(M, M; M'', M''') \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | M'' \rangle \\ &+ A_t(M, M; M'' M''') \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | M'' \rangle \\ &- \bar{C}_I(M, M; M'' M''') \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \times (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) | M'' \rangle \\ &- \bar{C}_I^*(M, M; M'''' M'') \langle M'' | \text{Tr}_I \{ (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) \times \rho_m | M'' \rangle \} \end{aligned} \right\} \\ &= \sum_{M''} \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | M'' \rangle = 1 \end{aligned} \quad (46)$$

We have used the fact that, since  $\rho_g \otimes \mathbb{1}_J$  is an operator acting only in the  $\vec{I}$  variable state :

$$\text{Tr}_I \{ \rho_m \times (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) \} = \text{Tr}_I \{ (\rho_g \otimes \mathbb{1}_J) \times \rho_m \}$$

Equation (45-b) is actually equivalent to :

$$K_J + K_J^\dagger = 0 \quad (47-a)$$

or :

$$\bar{E}_I + \bar{E}_I^\dagger = 0 \quad (47-b)$$

Thus, if we set :

$$\bar{H}_I = \bar{H}_I^\dagger = i \bar{E}_I \quad (48)$$

the last term in the right hand side of (40) takes the form :

$$i \langle m_I | \left[ \rho_g, \bar{H}_I \right] | m'_I \rangle \quad (49)$$

( $\bar{H}_I$  plays the role of an effective hamiltonian arising from nuclear identity). Using this last result, (40) and (45-a), it is easy to check that :

$$\text{Tr} \{ \bar{\rho}_g \} = 1. \quad (50)$$

Until now, we have not made use of rotational invariance. If the Oz quantization axis is parallel to the initial collision axis [ defined by  $u(\vec{k})$  ], cylindrical symmetry around Oz imposes that :

$$A_d(M, M'; M'', M''') \propto \delta_{M+M'', M'+M'''}$$

and similar equalities for  $A_t$  and  $\bar{C}_I$  : only coherences associated with the same value of the difference  $M - M'$  are then coupled by the collision.

In most optical pumping experiments, collisions occur in all directions of space and a full rotational invariance is obtained. The values of  $A_{d,t}$  and  $\bar{C}_I$  must then be averaged over all possible initial relative velocities of the atoms, and it is convenient to expand the density operators on a basis formed by irreducible tensor operators <sup>(20)</sup>. One then obtains, for any choice of the Oz quantization axis <sup>(13)</sup> <sup>(2)</sup> :

$$A_{d,t}(M, M'; M'', M''') = \sum_{k,q} (-1)^{M-M''} \alpha_{d,t}^k \times \langle JJM-M' | kq \rangle \langle JJM''-M''' | kq \rangle \quad (51-a)$$

$$\bar{C}_I(M, M'; M'', M''') = \sum_{k,q} (-1)^{M-M''} \beta_I^k \langle JJM-M' | kq \rangle \langle JJM''-M''' | kq \rangle \quad (51-b)$$

Equation (43) is then equivalent to imposing the reality of all coefficients  $\alpha_{d,t}^k$  (but the  $\beta_I^k$ 's may be complex). Replacing the number  $(-1)^{M-M''}$  by :

$$(-1)^{M-M''} = \sqrt{2J+1} (-1)^{J-M''} \langle JJM-M | 00 \rangle \quad (52)$$

in equations (51) and

using the sum rule for the Clebsch-Gordan coefficients, one can show that :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_M A_{d,t} (M, M; M'', M''') = \delta_{M''M'''} \alpha_{d,t}^o \quad (53-a) \\ \sum_M \bar{C}_I (M, M; M'', M''') = \delta_{M''M'''} \beta_I^o \quad (53-b) \end{array} \right.$$

(the latter equation implies that  $K_J$  is proportional to unity).

The two unitarity relations (45) then give :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_d^o + \alpha_t^o = 1 \quad (54-a) \\ \beta_I^o + \beta_I^{o*} = 0 \quad (54-b) \end{array} \right.$$

Relations (51) also imply that :

$$A_{d,t} (M, M'; M'', M''') = A_{d,t} (M'', M'''; M, M') \quad (55-a)$$

and :

$$A_{d,t} (M, M'; M'' M''') = A_{d,t} (M', M; M''', M'') \quad (55-b)$$

as well as similar equalities for the  $\bar{C}_I$ .

When all coefficients  $\alpha_d^k$  are equal to  $\alpha_d^o$ , all coefficients  $\alpha_t^k$  equal to  $\alpha_t^o$  and all coefficients  $\beta_I^k$  equal to  $\beta_I^o$  (which is pure imaginary), it is then easy to see on (51-a) and (51-b) that the coefficients  $A_{d,t}$  and  $\bar{C}_I$  are different from zero only if  $M = M''$ ,  $M' = M'''$ , and independent of  $M$  and  $M'$ . This corresponds to the case studied in the preceding section (helium metastability exchange).

### 3.2. DISCUSSION

We shall first study the evolution of the ground state density operator, then the evolution of the metastable state. One notices that (40) has a simpler structure than (39) : for example, for the ground state evolution, only coefficients  $A$  and  $\bar{C}_I$  with  $M = M'$  play a role, and they are always summed over  $M$ .

#### (i) Ground state evolution

The evolution of  $\rho_g$  is, according to (40), due to the sum of three contributions : a direct term  $(\bar{\rho}_g)_d$ , a transfer term  $(\bar{\rho}_g)_t$ , and a term  $(\bar{\rho}_g)_I$  which can be described by an effective hamiltonian  $\bar{H}_I$  defined by (41) and (48).

Direct term

The structure of  $(\bar{\rho}_g)_d$  is very simple : it is the product of  $\rho_g$ , the unmodified ground state density operator before collision, by an electronic coefficient :

$$\sum_{MM''} \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | M'' \rangle \times \sum_M A_d(M, M; M'', M'') \quad (56)$$

This coefficient is nothing but the probability that no excitation transfer will occur during a collision between a metastable atom with  $I = 0$  (even isotope), having an internal density operator  $\text{Tr}_I \{ \rho_m \}$ , and a ground state atom, when nuclear identity effects are ignored (the second atom may be a different isotope for example). Since the collision hamiltonian does not act on the  $\vec{I}$  variables, this is a physically satisfying result [when rotational invariance is satisfied, this non-transfer probability is merely  $\alpha_d^0$  as can be shown from (53)].

Transfer term

The term  $(\bar{\rho}_g)_t$  has a structure a little more complicated than  $(\bar{\rho}_g)_d$ . If one uses the rotation invariance equality (53-a), one can rewrite this term in the form :

$$(\bar{\rho}_g)_t = \alpha_t^0 \sum_{M''} \langle m_I M'' | \rho_m | m_I' M'' \rangle = \alpha_t^0 \text{Tr}_J \{ \rho_m \}$$

which corresponds to what we obtained in section 2 : after metastability exchange, the ground state density operator is merely the  $\vec{I}$  variable density operator of the metastable atom before collision. Another case where an analogous result is obtained occurs when  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are initially uncorrelated :

$$\rho_m = \rho_m^I \otimes \rho_m^J \quad (57)$$

Then :

$$(\bar{\rho}_g)_t = \rho_m^I \times \sum_{M''M'''} \langle M'' | \rho_m^J | M'' \rangle \times \sum_M A_t(M, M; M'', M'') \quad (58)$$

In this case, the density operator is simply  $\rho_m^I$  multiplied by a coefficient similar to (56), which gives the probability that an excitation transfer will occur for an even isotope with internal density operator  $\rho_m^J$  (when nuclear identity effects are ignored).

Nevertheless, in the general case where  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated and no spherical average over the initial velocities can be taken (collision between atomic beams for example), equation (40) shows that the situation is more complex :  $(\bar{\rho}_g)_t$  cannot be expressed as a function of  $\text{Tr}_J \{ \rho_m \}$ . This result may seem very surprising at first sight. The physical explanation is that the transfer probability for an even isotope depends in general on the initial quantum number M. If  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated, the final state of  $\vec{I}$  after exchange may be different from the initial one. When, for example, the  $|+ \rangle$  state of  $\vec{I}$  is correlated with a value of M having a strong excitation transfer probability, the  $|- \rangle$  state with a M value with a low transfer probability, the final state of  $\vec{I}$  is more likely to be  $|+ \rangle$  even if, initially,  $\vec{I}$  is unpolarized.

### Nuclear identity term

The remaining terms in (40), which are expressed in (49) as functions of  $\bar{H}_I$ , are a specific consequence of the nuclear identity. They actually have the properties already discussed in section 2 for a collision without action on the  $\vec{J}$  variables. For example, if the metastable state density operator  $\rho_m$  is proportional to identity (no orientation, etc...), we obtain from (41-a) :

$$\begin{aligned} \langle m_I | \bar{H}_I | m'_I \rangle &= i \langle m_I | \bar{E}_I | m'_I \rangle \\ &= \delta_{m_I m'_I} (2I+1)^{-1} (2J+1)^{-1} \sum_{M M''} \bar{C}_I(M, M; M'' M'') \end{aligned} \quad (59)$$

which shows that  $\bar{H}_I$  can only shift the energy of all ground state sublevels by the same amount. The effect of  $\bar{H}_I$  can then be ignored as far as the evolution of  $\rho_g$  is concerned. When  $\rho_m$  is given by (57), that is when the  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  variables are uncorrelated, the fictitious hamiltonian is proportional to  $\rho_m^I$ . This is also true, even when  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated, if rotational invariance can be used, since equation (53-b) gives the simple result :

$$\bar{H}_I = (i\beta_I^0) \text{Tr}_J \{ \rho_m \} = (i\beta_I^0) \rho_m^I \quad (60)$$

[where the coefficient  $(i\beta_I^0)$  is real according to (54-b)]. This result exactly coincides with what we obtained in section 2. It shows that the fictitious hamiltonian in the ground state, due to nuclear identity, does not depend at all on the depolarization, de-alignment, etc..., properties of the electronic collisions [as far as these collisions occur in all directions with the same probability and only one J electronic level is involved]. We shall see below that the situation is less simple for the metastable state evolution.

In the general case where  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated and no rotational invariance is satisfied, equation (41) shows how the nuclear effective hamiltonian  $H_I = iE_I$  depends on the whole density matrix  $\rho_m$  and not only on  $\rho_m^I$ .

(ii) Metastable state evolution

The right hand side of (39) is the sum of three contributions : a direct term  $(\bar{\rho}_m)_d$  depending on the coefficients  $A_d$ , a transfer term  $(\bar{\rho}_m)_t$  depending on the  $A_t$ 's and a term  $(\bar{\rho}_m)_I$  arising from nuclear identity which is function of the  $\bar{C}_I$  coefficients.

Direct term

The first term describes the effect of collisions in the excited states when all transfer processes are ignored. This term is obtained in the study of low energy collisions between atoms having different electronic levels [ transfer processes are then negligible ]. If rotation invariance is satisfied, it is convenient to write  $\rho_m$  in the form <sup>(12)</sup> <sup>(13)</sup> :

$$\rho_m = \sum_{k,q} \sum_{k',q'} \rho_{qq'}^{kk'} [T_q^{(k)}]_I \otimes [T_{q'}^{(k')}]_J \quad (61)$$

One can then show that  $(\bar{\rho}_m)_d$  is obtained from  $\rho_m$  by replacing all the  $\rho_{qq'}^{kk'}$  by :

$$\left( \frac{\bar{kk}'}{\rho_{qq'}} \right)_d = \alpha_d^{k'} \rho_{qq'}^{kk'} \quad (62)$$

This classical result expresses that  $\vec{I}$  is not affected by the collision. It is also possible to evaluate the two partial density operators :

$$\begin{aligned} (\bar{\rho}_m^I)_d &= \text{Tr}_J \{ (\bar{\rho}_m)_d \} \\ (\bar{\rho}_m^J)_d &= \text{Tr}_I \{ (\bar{\rho}_m)_d \} \end{aligned} \quad (63-a)$$

Equation (39) shows that  $(\bar{\rho}_m^J)_d$  has exactly the same form as for an even isotope ( $I = 0$ ). This again expresses the fact that the collision only acts on the electronic variables. To evaluate  $(\bar{\rho}_m^I)_d$ , the rotational invariance equation (53-a) can be used and gives :

$$\left( \bar{\rho}_m^I \right)_d = \alpha_d^0 \text{Tr}_J \{ \rho_m \} \quad (64)$$

which is physically satisfying for the same reason.

Nevertheless, when the collisions do not occur with the same probability in all directions, this result is no longer true. Although the expression for  $(\bar{\rho}_m^J)_d$  is still completely independent of nuclear variables, no simple expression like (64) can be found for  $(\bar{\rho}_m^I)_d$  in general. The physical reason is the same as for the term  $(\bar{\rho}_g)_t$  discussed above : when  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated and when the probability for a direct process depends on the direction of  $\vec{J}$ , after such a process, the state of  $\vec{I}$  can be modified. To confirm this interpretation, one can easily check that, when equation (57) is satisfied, that is when  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are uncorrelated, a result similar to (64) is recovered (even in the absence of rotational invariance):

$$(\bar{\rho}_m^I)_d = \rho_m^I \times \sum_{M, M'', M'''} A_d(M, M; M'', M''') \langle M'' | \rho_m^J | M''' \rangle \quad (65)$$

Also, it is physically clear that the total density operator of the nuclear spin of atom 2 (we assume here that the nuclei are distinguishable) cannot be modified if one includes all possible final states. This can also be checked on equations (39) and (40) since the unitarity relationship (45-a) implies that :

$$\begin{aligned} \langle m_I | \left[ (\bar{\rho}_g)_t + (\bar{\rho}_m^I)_d \right] | m_I' \rangle &= \sum_{M, M'', M'''} \langle m_I, M'' | \rho_m | m_I', M''' \rangle \times \left[ A_d(M, M; M'', M''') + A_t(M, M; M'', M''') \right] \\ &= \sum_{M''} \langle m_I, M'' | \rho_m | m_I', M'' \rangle \\ &= \langle m_I | \text{Tr}_J \{ \rho_m \} | m_I' \rangle \end{aligned} \quad (66)$$

Transfer term

The term  $(\bar{\rho}_m)_t$  has a simpler structure than  $(\bar{\rho}_m)_d$  and can be written as a tensor product :

$$(\bar{\rho}_m)_t = \rho_g \otimes (\bar{\rho}_m^J)_t \quad (67-a)$$

with :

$$\langle M | (\bar{\rho}_m^J)_t | M' \rangle = \sum_{M'', M'''} \langle M'' | \text{Tr}_I \{ \rho_m \} | M''' \rangle \times A_t(M, M'; M'', M''') \quad (67-b)$$

Thus, after a transfer process,  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are completely uncorrelated, and the density operator  $(\bar{\rho}_m^J)_t$  describing the state of the  $\vec{J}$  variables is the same as

for an even isotope with  $I = 0$  (when nuclear identity effects are ignored).

Nuclear identity terms

The most interesting terms in the right hand side of (39) are probably the nuclear identity terms in  $\bar{C}_I$  and  $\bar{C}_I^*$ . It can be first checked that, when  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are uncorrelated, that is when  $\rho_m$  is given by (57), these terms take the form :

$$- [\rho_m^I \rho_g] \otimes (\bar{\rho}_m^J) - [\rho_g \rho_m^I] \otimes (\rho_m^J)^\dagger \quad (68-a)$$

where the purely electronic operator  $\bar{\rho}_m^J$  is defined by :

$$\langle M | \bar{\rho}_m^J | M' \rangle = \sum_{M'' M'''} \bar{C}_I (M, M'; M'' M''') \langle M'' | \rho_m^J | M''' \rangle \quad (68-b)$$

The presence of the products  $[\rho_m^I \rho_g]$  and  $[\rho_g \rho_m^I]$  implies that the nuclear identity term vanishes each time the two nuclear spins are in two orthogonal spin states (particles distinguishable by their spin directions). For an even isotope, (68-a) becomes :

$$\left( \bar{\rho}_m^J \right)_{\text{exch.}} = \bar{\rho}_m^J + \bar{\rho}_m^{J\dagger} \quad (69)$$

When  $I \neq 0$ , the operator written in (68-a) is not the tensor product of

$\left( \bar{\rho}_m^J \right)_{\text{exch.}}^{I=0}$  by a nuclear operator, except if  $\rho_m^I$  and  $\rho_g$  commute with each other.

Since initially  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  were supposed to be completely uncorrelated, and the collision hamiltonian acts only on  $\vec{J}$ , it may seem very surprising that some correlation between  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  has been introduced in the atom which is metastable after collision. The physical explanation is that the initial directions of the two nuclear spins determine the way the two electronic processes (direct and transfer) interfere in the final state. Of course, this correlation does not change the trace of the density matrix, since (45-b) implies that :

$$\text{Tr} \left\{ \left( \bar{\rho}_m^J \right)_{\text{exch.}} \right\} = 0 \quad (70)$$



It is also interesting to study how the two partial traces  $\rho_m^I$  and  $\rho_m^J$  are affected by the nuclear identity terms, still supposing no initial correlation between  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  variables. Equation (68-a) gives, for the  $\vec{I}$  density operator, a contribution :

$$\bar{\delta}_{\text{exch.}} \rho_m^I \rho_g + \bar{\delta}_{\text{exch.}}^* \rho_g \rho_m^I \quad (71)$$

with :

$$\bar{\delta}_{\text{exch.}} = \text{Tr} \left\{ \bar{Q}_m^J \right\} \quad (72)$$

Equation (45-b) shows that  $\bar{\delta}_{\text{exch.}}$  is pure imaginary, so that (71) reduces to a commutator  $[\rho_m^I, \rho_g]$ . On the other hand, the  $\vec{J}$  variable density operator contains a contribution :

$$\text{Tr} \left\{ \rho_m^I \rho_g \right\} \left[ (\bar{Q}_m^J) + (\bar{Q}_m^J)^\dagger \right] \quad (73)$$

The  $\vec{J}$  variables are thus affected and this clearly shows that, in general, nuclear identity effects cannot be described by a fictitious hamiltonian acting only on the nuclear spin.

If rotational invariance is satisfied, we can simplify the previous results. Equations (51-b) and (68-b) show that  $\bar{Q}_m^J$  is simply obtained from  $\rho_m^J$  by multiplying each of the  $k, q$  tensor components of this operator by  $\beta_I^k$ . If, in addition, all coefficients  $\beta_I^k$  are equal (as in helium metastability exchange), we have :

$$Q_m^J = -i (i\beta_I^0) \rho_m^J$$

$[(i\beta_I^0)]$  is real; cf. (54-b) and (68-a) becomes equal to :

$$i (i\beta_I^0) [\rho_m^I \otimes \rho_m^J, \rho_g] = i (i\beta_I^0) [\rho_m, \rho_g] \quad (74)$$

← We know from section 2 that, when the collision does not affect the  $\vec{J}$  variables, this result remains valid even if  $\rho_m$  is not a tensor product of  $\rho_m^I$  and  $\rho_m^J$  and rotational invariance is not satisfied.

Let us finally study the general case where  $\vec{I}$  and  $\vec{J}$  are correlated. It is then convenient to rewrite the terms in  $\bar{C}_I$  and  $\bar{C}_I^*$  of equation (39) in a different form. If we introduce the real coefficients  $X_I$  and  $Y_I$  :

$$\bar{C}_I(M, M'; M'', M''') = X_I(M, M'; M'', M''') + iY_I(M, M'; M'', M''') \quad (75)$$

and set :

$$2X_I^{\pm}(M, M'; M'', M''') = X_I(M, M'; M'', M''') \pm X_I(M', M; M''', M'') \\ 2Y_I^{\pm}(M, M'; M'', M''') = Y_I(M, M'; M'', M''') \pm Y_I(M', M; M''', M'') \quad (76)$$

the terms in  $\bar{C}_I$  and  $\bar{C}_I^*$  become :

$$-\sum_{M'' M'''} \left\{ X_I^+(M, M'; M'', M''') + iY_I^-(M, M'; M'', M''') \right\} \langle m_I M'' | \left[ \rho_m \rho_g \otimes 1_J \right]_+ | m_I' M''' \rangle \\ -\sum_{M'' M'''} \left\{ X_I^-(M, M'; M'', M''') + iY_I^+(M, M'; M'', M''') \right\} \langle m_I M'' | \left[ \rho_m \rho_g \otimes 1_J \right] | m_I' M''' \rangle \quad (77)$$

For an even isotope with  $I = 0$ , only the first term, proportional to  $X_I^+ + iY_I^-$ , remains in this equation. This remains true for an odd isotope when the ground state has no orientation, alignment, etc... The term in  $X_I^- + iY_I^+$  can actually be neglected each time these observables have low values in both ground and metastable states [they are<sup>of</sup> second order]. This is very reminiscent of metastability exchange collisions without electronic depolarization. In the same way, it is easy to check that the term in  $X_I^- + iY_I^+$  changes the  $\vec{I}$  variable density operator after collision, but  $\nabla$  the  $\vec{J}$  variable density operator.

When rotational invariance is satisfied, equation (51-b) implies that :

$$X_I^- = Y_I^- = 0 \quad (78)$$

If, in addition, the collision does not act on the J variables, all coefficients  $\bar{\beta}_I^k$  are equal to  $\bar{\beta}_I^0$  which is pure imaginary, so that :

$$X_I^+ = 0 \quad (79)$$

In this case, only the last term in (77) subsists, and we find again the results of section 2.

Rotation<sup>al</sup> invariance equation (51-b) can also be directly used with (39) to show that the nuclear exchange terms can be obtained by replacing in expansion (61) of  $\rho_m$  each operator :

$$\left[ T_q^{(k)} \right]_I \otimes \left[ T_{q'}^{(k')} \right]_J \quad (78-a)$$

by :

$$\begin{aligned}
 - \left\{ \left[ T_{q'}^{(k)} \right]_I \times \rho_g \right\} \otimes \left\{ \bar{\beta}_I^{k'} \left[ T_{q'}^{(k')} \right]_J \right\} \\
 - \left\{ \left( \bar{\beta}_I^{k'} \right)^* \left[ T_{q'}^{(k')} \right]_J^+ \right\} \otimes \left\{ \rho_g \times \left[ T_{q'}^{(k)} \right]_I \right\} \quad (78-b)
 \end{aligned}$$

The comparison with equation (61) for example shows that nuclear identity terms give a more complex (non-linear) structure to the final density operator  $\bar{\rho}_m$ , even when rotational invariance is included.

#### 4. CONCLUSION

There are practical situations where nuclear identity effects do not strongly modify the properties of metastability exchange collisions, which are relevant in optical pumping experiments. This fully justifies the fact that, to our knowledge, they have never been included in the interpretation of experimental data with the  $2^3S_1$  optical pumping for example. Nevertheless, we believe that the considerations given in this article show that nuclear identity effects can become important, in particular in low temperature experiments. The realization of a c.w. tunable laser at  $\lambda = 1.08 \mu$  should allow obtaining high nuclear polarization to be induced, enabling identity effects to be observed. In the presence of electronic depolarization due to the collisions, some results remain unchanged (ground state effective hamiltonian for example). On the other hand, the way nuclear orientations in the ground state affect the evolution of the electronic density operator  $\rho_m^J$  through nuclear identity, is not obvious and requires some care in its evaluation.

#### ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank Jacques DUPONT-ROC for many stimulating discussions and useful comments on this work, and C. COHEN-TANNOUDJI for a critical reading of the manuscript.

The "Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne" is a "Laboratoire associé au Centre National de la Recherche Scientifique".

## APPENDIX I

### PHASE SHIFT CALCULATION OF THE COEFFICIENTS $A_T$ AND $A_{EXCH.}^I$

This appendix is the analogue of <sup>the</sup> Appendix to ref. (1), but applied to the case of metastability exchange collisions instead of spin exchange. We consider here two (fictitious) particles having all properties of the nuclei of the colliding atoms, but spin and indistinguishability. The spins of the electrons are also ignored. The reasoning is actually almost identical to the one in (1), and we can define states of the internal electronic variables by :

$$|G, U \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1:g; 2:e \rangle \pm |1:e; 2:g \rangle \right] \quad (B-1)$$

For such electronic states and for fixed positions of the nuclei, the atomic potential curves are well defined  $[V_g \text{ and } V_u]$ . Many calculations of these potentials can be found in the literature ( refs (6) (15), (21) to (27) ). Let us set :

$$S_g(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \left[ \langle 1:\vec{k}_f; 2:-\vec{k}_f | \otimes \langle G | \right] S \left[ |G \rangle \times |1:\vec{k}_i; 2:-\vec{k}_i \rangle \right] \quad (B-2)$$

and :

$$S_u(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \left[ \langle 1:\vec{k}_f; 2:-\vec{k}_f | \otimes \langle U | \right] S \left[ |U \rangle \times |1:\vec{k}_i; 2:-\vec{k}_i \rangle \right] \quad (B-3)$$

If  $\delta_\ell^g$  and  $\delta_\ell^u$  denote the phase shifts respectively associated with  $V_g$  and  $V_u$ , one can write :

$$S_{g,u}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{1}{k_i^2} \delta(k_f - k_i) \sum_{\ell, m} e^{2i\delta_\ell^{g,u}} Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i) \quad (B-4)$$

(the notation is the same as in (1)).

Now, using (B-2) and (B-3) with definitions (1-a) and (1-b), one obtains :

$$S_{g,u}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = S_d(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \pm S_t(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \quad (B-5)$$

Therefore :

$$S_{d,t}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{1}{k_i^2} \delta(k_f - k_i) \sum_{\ell, m} \frac{e^{2i\delta_\ell^g} \pm e^{2i\delta_\ell^u}}{2} Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_f) Y_{\ell}^m(\hat{k}_i) \quad (B-6)$$

From (8) and (19), we then obtain :

$$A_t = 1 - A_d = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) k_i^{-2} \delta(k_i - k'_i) \sum_{\ell, m} \sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}'_i) Y_{\ell}^m(\hat{k}_i) \quad (B-7)$$

and :

$$\begin{aligned} \bar{C}_I &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int d^3k_f k_i^{-2} \delta(k_i - k'_i) \\ &\left(-\frac{i}{2}\right) \sum_{\ell, m} (-1)^\ell \sin[2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u)] Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}'_i) Y_{\ell}^m(\hat{k}_i) \\ &= i A_{\text{exch.}}^I \end{aligned} \quad (B-8)$$

In this expression, the factor  $(-1)^\ell$  arises from the fact that a nuclear identity interference term is involved ( this factor has already been discussed for formula (A-8) of the appendix of <sup>(1)</sup> ).

[Appendix of the preceding article]

Let us now take the function  $u(\vec{k})$  given in (A-11). We then obtain :

$$\sigma_{\text{met.exch.}} = 4\pi^2 L^2 A_t \quad (B-9)$$

and :

$$A_t = \frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin^2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u) \quad (B-10.a)$$

$$A_{\text{exch.}}^I = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi L^2 k_0^2} \sum_{\ell} (-1)^\ell (2\ell+1) \sin[2(\delta_\ell^g - \delta_\ell^u)] \quad (B-10.b)$$

We can therefore write :

$$\sigma_{\text{met.exch.}} = \pi k_o^{-2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin^2 (\delta_{\ell}^g - \delta_{\ell}^u) \quad (\text{B-11.a})$$

and [cf. (26)] :

$$\kappa_I = - \frac{\pi}{2k_o^2 \sigma_{\text{met.exch.}}} \sum_{\ell} (-1)^{\ell} (2\ell+1) \sin [2(\delta_{\ell}^g - \delta_{\ell}^u)] \quad (\text{B-11.b})$$

{ note that no  $(-1)^{\ell}$  appears in the coefficient  $\kappa$  of ref. (7) }. Here also, as in the case of spin exchange, one sees that  $\sigma_{\text{met.exch.}}$  remains finite when  $k_o \rightarrow 0$  (low energy limit), but that  $\kappa_I$  diverges. Nuclear identity terms should therefore become dominant in very low temperature optical pumping experiments with <sup>3</sup>He or <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He mixtures (28) (for example, the shift of the magnetic resonance line discussed in section 2.2.2. should exceed the width of this line due to metastability exchange).

## APPENDIX II

In this Appendix II, we study in more detail how particle identity effects change the nuclear spin state of two colliding  $^3\text{He}$  atoms, both in the ground state. We have seen that no such effect can be observed in optical pumping experiments where an integral is taken over all initial and final velocities of the atoms. Nevertheless, in atomic beam experiments, it is possible to study the atoms scattered in a particular direction. We shall then come back to equation (34), but without summing over all possible final scattering directions  $\hat{k}_f$ . This will lead us to distinguish between the spherical scattered wave and the transmitted wave, which depends on interference effects in the forward direction. At low collision energies, we shall see that the latter phenomenon is dominant and can be described by a effective nuclear spin hamiltonian. Although the scattering cross section (defined in terms of the external atomic variables) tends in general to a finite limit at vanishing collision energies, the cross section associated with the effective hamiltonian diverges.

Let us call  $\Omega_f$  the domain in the  $\vec{k}_f$  space which corresponds to the observed particles. We shall also denote as  $-\Omega_f$  the opposite domain obtained by reversing all  $\vec{k}_f$  values. Only an angular selection (no energy selection) of the particles is defined by  $\Omega_f$ , and we call  $\hat{\Omega}_f$  and  $-\hat{\Omega}_f$  the corresponding domains for the angular variables  $\hat{k}_f$  of the vector  $\vec{k}_f$ . Equation (34) is then replaced by (\*)

$$\tilde{\rho}(\Omega_f) = \frac{1}{2} \tilde{A}(\Omega_f) \rho_1 + \frac{1}{2} \tilde{B}(\Omega_f) \rho_2 - \frac{1}{2} [\tilde{C}(\Omega_f) \rho_2 \rho_1 + \tilde{C}^*(\Omega_f) \rho_1 \rho_2] \quad (\text{C-1})$$

with the notation :

$$\tilde{A}(\Omega_f) = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int_{\Omega_f} d^3k_f s(\vec{k}_f, \vec{k}_i) s^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (\text{C-2-a})$$

$$\tilde{B}(\Omega_f) = \tilde{A}(-\Omega_f) \quad (\text{C-2-b})$$

$$\tilde{C}(\Omega_f) = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \int_{\Omega_f} d^3k_f s(-\vec{k}_f, \vec{k}_i) s^*(\vec{k}_f, \vec{k}'_i) \quad (\text{C-2-c})$$

---

(\*) We assume here that the atoms studied are fermions. For bosons, a plus sign would replace the minus sign which stands in front of the terms in  $\tilde{C}$  and  $\tilde{C}^*$  in equation (C-1).

The terms in A and B have a simple physical interpretation. For distinguishable atoms,  $\tilde{A}$  gives the probability for observing a scattering event where an atom, initially described by the wave packet  $u(\vec{k}_i)$ , ends up with a linear momentum  $\vec{k}_f$  inside the domain  $\Omega_f$ . The coefficient B gives the same probability, but for the atom which was initially described in the centre of mass frame by the wave packet  $u(-\vec{k}_i)$ . The coefficient  $\tilde{C}$  describes interference effects due to particle indistinguishability, and can be written :

$$\tilde{C}(\Omega_f) = \tilde{X}(\Omega_f) + i \tilde{Y}(\Omega_f) \quad (C-3)$$

where  $\tilde{X}$  and  $\tilde{Y}$  are real. The two last terms in the right hand side of (C-1) then become :

$$-\frac{1}{2} \tilde{X}(\Omega_f) [\rho_1, \rho_2]_+ + \frac{i}{2} \tilde{Y}(\Omega_f) [\rho_1, \rho_2] \quad (C-4)$$

The equations obtained are valid for any value of the nuclear spin. For spin 1/2 nuclei, we have :

$$\rho_i = \frac{1}{2} [1 + \vec{P}_i \cdot \vec{\sigma}] \quad (C-5-a)$$

(i, j = 1, 2;  $\vec{\sigma}$  is the operator with Pauli matrices as components) with :

$$0 \leq P_i \leq 1 \quad (C-5-b)$$

Then :

$$\begin{aligned} [\rho_1, \rho_2]_+ &= \frac{1}{2} [1 + \vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 + (\vec{P}_1 + \vec{P}_2) \cdot \vec{\sigma}] \\ &= \frac{1}{2} [\rho_1 + \rho_2 + (\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 - 1)] \end{aligned} \quad (C-6-a)$$

$$[\rho_1, \rho_2] = \frac{i}{2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{P}_1 \times \vec{P}_2) \quad (C-6-b)$$

For spin 1/2 particles, the term in  $\tilde{X}$  changes the trace of  $\tilde{\rho}(\Omega_f)$  by an amount proportional to  $1 + \vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2$ . Since  $\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 > -1$ , this term decreases or increases the trace of  $\tilde{\rho}(\Omega_f)$ , respectively when  $\tilde{X}$  is positive or negative. In other words, the number of spins scattered in a given direction depends on particle identity effects, as well known in collision theory (for example, if  $\vec{P}_1 = \vec{P}_2$ , and  $P_1 = P_2 = 1$ , no particle is scattered in a direction  $\vec{k}_f$  perpendicular to  $\vec{k}_i$ ).



The term in  $\tilde{Y}$  gives a commutator, that is a fictitious nuclear spin hamiltonian acting on  $\vec{I}_1$  and  $\vec{I}_2$ . We have already discussed such effects in detail in the case of metastability exchange. Also, a general discussion of how the spin states modulate interference effects can be given from (C-4) [see § 2.2.2. of ref. (1) for a similar discussion].

PHASE SHIFT CALCULATION

Using the phase shift method, we can write :

$$S(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{\delta(k_f - k_i)}{k_i^2} \sum_{\ell, m} e^{2i\delta_\ell} Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_f) Y_{\ell}^m(\hat{k}_i) \tag{C-7}$$

and obtain :

$$\tilde{C}(\Omega_f) = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) [k_i \ k'_i]^{-1} \delta(k_i - k'_i) \sum_{\ell, m, \ell', m'} (-1)^\ell e^{2i(\delta_\ell - \delta_{\ell'})} Y_{\ell}^m(\hat{k}_i) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}'_i) \int_{\hat{\Omega}_f} d^2\hat{k}_f Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_f) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{k}_f) \tag{C-8}$$

[the expression of  $\tilde{A}(\Omega_f)$  is simply obtained by suppressing the sign factor  $(-1)^\ell$  in the summation]. If the domain  $\Omega_f$  is extended to all directions ( $4\pi$  stéradians), the integration over  $d^2\hat{k}_f$  in (C-8) gives  $\delta_{\ell\ell'}, \delta_{mm'}$ , so that the sum over  $\ell$  and  $m$  introduces a delta function  $\langle \hat{k}_i | -\hat{k}'_i \rangle$  peaked at opposite directions of  $\hat{k}_i$  and  $\hat{k}'_i$ . Since we assume that the product  $u(\vec{k}_i) u(-\vec{k}_i)$  is always zero, we find again that  $\tilde{C}(4\pi) = C = 0$ , as already obtained in § 2.2.2. But, if  $\Omega_f$  is a smaller domain, this cancellation does not occur in general.

Also, if all the phase shifts  $\delta_\ell$  vanish, we expect that  $\tilde{C}(\Omega_f) = 0$ . This can be checked on (C-4) because the sum over  $\ell$  and  $m$  then gives a delta function  $\langle \hat{k}_i | -\hat{k}_f \rangle$  peaked at  $\hat{k}_i = -\hat{k}_f$ , and the sum over  $\ell'$  and  $m'$  a delta function  $\langle \hat{k}'_i | \hat{k}_f \rangle$  peaked at  $\hat{k}'_i = +\hat{k}_f$ , so that the integration over  $\vec{k}_i$  and  $\vec{k}'_i$  gives zero.

In order to separate effects which occur in the spherical scattered wave from effects concerning the transmitted wave, we set :

$$S(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = S_o(\vec{k}_f, \vec{k}_i) + \bar{S}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \tag{C-9}$$

with :

$$S_0(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i)$$

$$\bar{S}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \frac{\delta(k_f - k_i)}{k_i^2} \sum_{\ell, m} \left[ e^{2i\delta_\ell} - 1 \right] Y_\ell^m(\hat{k}_f) Y_\ell^m(\hat{k}_i) \quad (C-10)$$

All coefficients  $A, B, C$  then appear as the sum of 4 terms, one bilinear in  $S_0$ , one bilinear in  $\bar{S}$ , and two crossed interference terms. The term bilinear in  $\bar{S}$  concerns the spherical scattered wave, and the three others the transmitted wave.

Since we are interested here in particle identity effects, we shall only study the four contributions to  $\tilde{C}$ . Then, the first term, bilinear in  $S_0$ , actually vanishes, as can easily be shown by replacing in (C-2-c) both  $S$  functions by  $S_0$ . We then have :

$$\tilde{C}(\Omega_f) = \tilde{C}_1(\Omega_f) + \tilde{C}_2(\Omega_f) + \tilde{C}_3(\Omega_f) \quad (C-11)$$

with :

$$\tilde{C}_1(\Omega_f) = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int_{\Omega_f} d^3k_f u^*(\vec{k}_f) \bar{S}(-\vec{k}_f, \vec{k}_i) \quad (C-12-a)$$

$$\tilde{C}_2(\Omega_f) = \int d^3k_i' u^*(\vec{k}_i') \int_{\Omega_f} d^3k_f u(-\vec{k}_f) \bar{S}^*(\vec{k}_f, \vec{k}_i') \quad (C-12-b)$$

The number  $\tilde{C}_3(\Omega_f)$  is simply obtained by replacing in (C-2-c)  $S$  by  $\bar{S}$ . We note that

$$\tilde{C}_1(\Omega_f) = \tilde{C}_2^*(-\Omega_f) \quad (C-12-c)$$

#### PARTICLE IDENTITY EFFECTS IN THE SPHERICAL SCATTERED WAVE

If the domain  $\Omega_f$  is chosen so that  $u(\vec{k}_f)$  and  $u(-\vec{k}_f)$  are always zero inside this domain, the atoms which are studied are only scattered atoms. The numbers  $\tilde{C}_1$  and  $\tilde{C}_2$  are then zero according to equations (C-12), and therefore  $\tilde{C} = \tilde{C}_3$  in this case. Expression (C-10) can be used to evaluate  $\tilde{C}_3$  and one obtains :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_3(\Omega_f) = & \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k_i' u(\vec{k}_i') \left[ k_i k_i' \right]^{-1} \delta(k_i - k_i') \\ & \sum_{\ell, m, \ell', m'} (-1)^\ell \left[ e^{2i\delta_{\ell-1}} \right] \left[ e^{-2i\delta_{\ell'}} - 1 \right] Y_\ell^m(\hat{k}_i) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}_i') \\ & \int_{\hat{\Omega}_f} d^2\hat{k}_f Y_\ell^m(\hat{k}_f) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{k}_f) \end{aligned} \quad (C-13)$$

Here, the presence of two convergence factors  $\left[ e^{2i\delta\ell} - 1 \right]$  and  $\left[ e^{2i\delta\ell'} - 1 \right]$  puts an upper limit on the values of  $\ell$  and  $\ell'$  which significantly contribute to the sum [this was not the case in (C-8)]. We can now use the wave packet  $u(\vec{k})$  given in (A-11) in the appendix of ref. (1) and take the limit  $\epsilon \rightarrow 0, L \rightarrow \infty$ , without convergence problems. We then obtain :

$$\tilde{C}_3(\Omega_f) = \frac{1}{L^2 k_o^2} \sum_{\ell, m, \ell', m'} (-1)^\ell \left[ e^{2i\delta\ell} - 1 \right] \left[ e^{-2i\delta\ell'} - 1 \right] \int_{\Omega_f} d^2\hat{k}_f Y_\ell^m(\hat{k}_o) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}_o) Y_\ell^{m*}(\hat{k}_f) Y_{\ell'}^{m'}(\hat{k}_f) \quad (C-14)$$

The real part and imaginary part of (C-14) give the anticommutator and effective hamiltonian terms in the spin density operator evolution.

One can also assume that the observation domain  $\Omega_f$  is extended to  $4\pi$  steradians. The integration over  $d^2\hat{k}_f$  in (C-13) then gives  $\delta_{\ell\ell'}, \delta_{mm'}$ , and  $C_3$  takes on the value :

$$\tilde{C}_3(4\pi) = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u(\vec{k}'_i) \left[ k_i k'_i \right]^{-1} \delta(k_i - k'_i) \sum_{\ell, m} (-1)^\ell 4 \sin^2\delta_\ell Y_\ell^m(\hat{k}_i) Y_\ell^{m*}(\hat{k}'_i) \quad (C-15-a)$$

or :

$$\tilde{C}_3(4\pi) = \frac{1}{4\pi L^2 k_o^2} \sum_{\ell} (-1)^\ell (2\ell+1) 4 \sin^2\delta_\ell \quad (C-15-b)$$

$\tilde{C}_3(4\pi)$  is therefore a real coefficient in this case [the effective hamiltonian term then disappears in (C-4)]. Since the summation over  $\ell$  corresponds to an alternating series,  $\tilde{C}_3$  is likely to have larger values at low energies, when only a few phase shifts have significant values.

A cross section for change of the spin state of the scattered atoms can be defined by [see ref. (1), equation (A-19)] :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_3 &= 4\pi^2 L^2 \tilde{C}_3(4\pi) \\ &= \frac{\pi}{k_o^2} \sum_{\ell} (-1)^\ell (2\ell+1) 4 \sin^2\delta_\ell \end{aligned} \quad (C-16)$$

At low collision energies, only  $\ell = 0$  contributes to this sum, and when  $k_o \rightarrow 0$ ,  $\tilde{\sigma}_3$  tends to a finite value (\*).

---

(\*) Similarly, equation (C-14) allows one to study low energy scattering in a particular direction. This equation shows that, when  $k_o \rightarrow 0$ , the real part of  $C_3(\Omega_f)$  tends to a finite value, but the imaginary part (fictitious hamiltonian) to zero.

PARTICLE IDENTITY EFFECTS IN THE TRANSMITTED WAVE

If  $\hat{\Omega}_f$  is a very small angular domain, formula (C-14) shows that  $\tilde{C}_3$  can be neglected. On the other hand, if  $\Omega_f$  contains all  $\vec{k}_f$  values where  $u(\vec{k}_f)$  is not zero, the coefficient  $\tilde{C}_1$  can be obtained by extending in (C-12-a) the integral over  $\vec{k}_f$  to all space. Nevertheless, if we assume that  $u(\vec{k}_f)$  is always zero inside the domain  $-\Omega_f$ , formula (C-12-b) shows that  $\tilde{C}_2$  vanishes. The coefficient  $\tilde{C}$  is then given by :

$$\begin{aligned} \tilde{C}(\text{forward}) &= \tilde{C}_1(4\pi) = \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) \bar{S}(-\vec{k}'_i, \vec{k}_i) \\ &= \int d^3k_i u(\vec{k}_i) \int d^3k'_i u^*(\vec{k}'_i) [k_i k'_i]^{-1} \delta(k_i - k'_i) \\ &\quad \sum_{\ell, m} (-1)^\ell [e^{2i\delta_\ell} - 1] Y_\ell^m(\hat{k}_i) Y_\ell^{m*}(\hat{k}'_i) \end{aligned} \quad (C-17)$$

If  $u(\vec{k}_i)$  is given by formula (A-11) of ref. (1), we obtain :

$$\tilde{C}(\text{forward}) = \frac{1}{4\pi L^2 k_o^2} \sum_{\ell} (-1)^\ell (2\ell+1) [e^{2i\delta_\ell} - 1] \quad (C-18)$$

Since :

$$e^{2i\delta_\ell} - 1 = -2 \sin^2 \delta_\ell + i \sin 2\delta_\ell \quad (C-19)$$

$\tilde{C}$  has in this case a real and an imaginary part, giving rise to a commutator and an anticommutator in (C-4).

Here also,  $\tilde{C}$  is given by an alternating series and is likely to have negligible values at high energies, when many values of  $\ell$  have an important phase shift. At lower energies, when  $\tilde{C}$  is not negligible, the particle identity effects change the spin density operator of the forward scattered atoms (transmitted beam) according to (C-4) and (C-18).

We can define two quantities :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_I &= 4\pi^2 L^2 |\tilde{X}| \quad (\text{forward}) \\ \tilde{\sigma}_I^i &= 4\pi^2 L^2 |\tilde{Y}| \quad (\text{forward}) \end{aligned} \quad (C-20)$$

The latter for example could be called a "cross section for nuclear spin rotation" <sup>(\*)</sup> and describes nuclear identity effects in the transmitted beam. At vanishing collision energies,  $\tilde{\sigma}_I$  tends to a finite value, but  $\tilde{\sigma}'_I$  diverges. The situation is reminiscent of the divergence of  $\kappa$  and  $\kappa'$  discussed in the Appendix of ref. (1).

Remarks :

(i) If  $\hat{\Omega}_F$  is changed into  $-\hat{\Omega}_F$ ,  $\tilde{C}_1$  vanishes but  $\tilde{C}_2$  does not. It is actually simple to show that  $\tilde{C}_2$  is given by the complex conjugate of expressions (C-17) and (C-18).

Changing  $\hat{\Omega}_F$  into  $-\hat{\Omega}_F$  amounts to studying the atoms in the target after interaction, instead of the particles in the transmitted beam. We see that this operation reverses the sign of the fictitious hamiltonian (proportional to  $C_I$ ) acting on the nuclear spins. This is physically satisfying since the total spin momentum of the atoms is conserved during the interaction. On the other hand, the anticommutators terms in (C-4) remain the same.

If now the domain  $\tilde{\Omega}_F$  is extended to  $4\pi$  steradians in equations (C-12),  $\tilde{C}_1$  and  $\tilde{C}_2$  both differ from zero and are complex conjugate. It is then easy to show from (C-15-b), (C-18) and (C-19) that, in this case :

$$\tilde{C}(4\pi) = \tilde{C}_1(4\pi) + \tilde{C}_2(4\pi) + \tilde{C}_3(4\pi) = 0 \quad (C-21)$$

The nuclear identity effects therefore disappear if all atoms (scattered, transmitted, target) are taken into account. This was predictable since no real nuclear spin hamiltonian exists in the process which has been studied.

(ii) The divergence of  $\tilde{\sigma}'_I$  is related to the phase of the wave scattered in the forward direction. The scattering amplitude is given by :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2\ell+1)} e^{i\delta_\ell} \sin\delta_\ell Y_\ell^0(\theta)$$

When the collision energy vanishes, the real part of  $f_k(\theta)$  tends to a finite value but its imaginary part is first order in  $k_0$ . Then, according to the optical theorem

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k_0} \text{Im} \{ f_k(\theta=0) \}$$

remains finite if  $k_0 \rightarrow 0$ , but this is true only because  $\sigma_{tot}$  does not depend on the real part of the forward scattering amplitude, which is much larger than the imaginary part at low energies. On the other hand, the modification of the spin states due to particle identity depends on this real part, which is why particle identity effects then become dominant.

---

(\*) Since we do not study scattered particles here but changes of the spin state of the transmitted particles, this is an extension of the usual definition for a cross section.

## REFERENCES

- (1) M. PINARD and F. LALOË, preceding article
- (2) W. HAPPER, Rev. Mod. Phys. 44, 169 (1972)
- (3) F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER and G.K. WALTERS, Phys. Rev. 132, 2561 (1963)
- (4) R.B. PARTRIDGE and G.W. SERIES, Proc. Phys. Soc. 88, 983 (1966)
- (5) J. DUPONT-ROC, M. LEDUC and F. LALOË, J. de Phys. 34, 961 and 977 (1973)
- (6) H.J. KOLKER and H.H. MICHELS, J. Chem. Phys. 50, 1762 (1969)
- (7) S.D. ROSNER and F.M. PIPKIN, Phys. Rev. A 5, 1909 (1972)
- (8) M. LEDUC, F. LALOË and J. BROSSEL, C.R. Acad. Sci. 271B, 342 (1970)
- (9) A. NOËL, M. LEDUC and F. LALOË, C.R. Acad. Sci. 274B, 77 (1972)
- (10) M. PINARD et M. LEDUC, J. de Phys. 38, 609 (1977)
- (11) A. OMONT, J. de Phys. 26, 26 (1965)
- (12) J.P. FAROUX, Thèse d'Etat, Paris (1969)
- (13) A. OMONT, Progress in Quantum Electronics, 5, 68 (1977)
- (14) F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER and G.K. WALTERS, Phys. Rev. 135A, 353 (1964)
- (15) A.P. HICKMAN and N.F. LANE, Phys. Rev. A 10, 444 (1974)
- (16) L.D. SCHEARER, F.D. COLEGROVE and G.K. WALTERS, Rev. Scient. Instr. 35, 767 (1964)
- (17) J. DUPONT-ROC, C.R. Acad. Sci. (Paris), 273B, 45 and 483 (1971)
- (18) M. PAVLOVIĆ and F. LALOË, J. de Phys. 31, 173 (1970)
- (19) S.D. ROSNER and F.M. PIPKIN, Phys. Rev. A 1, 571 (1970)
- (20) U. FANO, Rev. Mod. Phys. 29, 74 (1957)
- (21) R.A. BUCKINGHAM and A. DALGARNO, Proc. Roy. Soc. A 213, 327 and 506 (1952)
- (22) G.H. BRIGMAN, S.J. BRIENT and F.A. MATSEN, J. Chem. Phys. 34, 958 (1961)
- (23) R.D. POSHUSTA and F.A. MATSEN, Phys. Rev. 132, 304 (1963)
- (24) W.A. FITZSIMMONS, N.F. LANE and G.K. WALTERS, Phys. Rev. 174, 193 (1968)
- (25) P.L. PAKHOMOV and I.Ya. FUGOL', Soviet Physics, Doklady, 13, 317 (1968)
- (26) M. KODAIRA and T. WATANABE, J. Phys. Soc. Japan, 27, 1301 (1969)
- (27) S.A. EVANS and N.F. LANE, Phys. Rev. 188, 268 (1969)
- (28) R.A. ZHITNIKOV, V.A. KARTOSHKIN, G.V. KLEMENT'EV and L.V. USACHEVA, J.E.T.P. Letters, 22, 136 (1975) and Soviet Physics JETP, 44, 924 (1976)

## FIGURE CAPTIONS

FIG. 1 Two different scattering processes for labelled nuclei  $n_1$  and  $n_2$  are shown schematically in figures (a) and (b). Before and after collision, one atom is in the ground state (g), the other in the excited state (e). When the nuclei are distinguishable, these two diagrams connect the same initial state to two orthogonal, physically different, final states. For identical nuclei, the final states become physically indistinguishable. Interference effects then occur, giving rise to apparent magnetic fields acting on the nuclear spins of the atoms.

FIG. 2 Energies of the Zeeman and hyperfine sublevels of an  $^3\text{He}$  atom in the metastable state, as a function of the static magnetic field  $B_0$ . The zero-field hyperfine structure is about 6.7 GHz and no hyperfine decoupling is supposed to occur. When the ground state of the  $^3\text{He}$  atoms is nuclearly polarized, metastability exchange collisions create fictitious magnetic fields  $B_{1/2}^I$  and  $B_{3/2}^I$ , which have opposite signs for the  $F = 1/2$  and  $F = 3/2$  sublevels [we assume in this figure that  $\langle \vec{I} \rangle_g$  and  $\vec{B}_0$  are parallel, and that  $\kappa \langle I_z \rangle_g$  is positive]. Figure 3 shows the resulting shift and distortion of the magnetic resonance curves.

FIG. 3 Geometrical construction of the magnetic resonance curve inside the  $F = 1/2$  hyperfine sublevel.  $\langle I_z \rangle_g$  is the longitudinal ground state orientation,  $\vec{B}_0$  the static field (parallel to Oz),  $B_{1/2}^I$  the apparent field acting in the  $F = 1/2$  sublevel and arising from nuclear exchange (an analogous construction is possible for the  $F = 3/2$  sublevel, but the apparent field has to be multiplied by -2). Since all levels are strongly coupled by metastability exchange, the resonant variations of  $\langle I_z \rangle_g$ ,  $\langle F_z \rangle_{3/2}$  and  $\langle F_z \rangle_{1/2}$  are simply proportional. The apparent magnetic field  $B_{1/2}^I$  is proportional to  $\langle I_z \rangle_g$  so that the resonance curve obtained (full line) is shifted and distorted, as compared to the curve which would be obtained in the absence of nuclear identity effects (broken line).

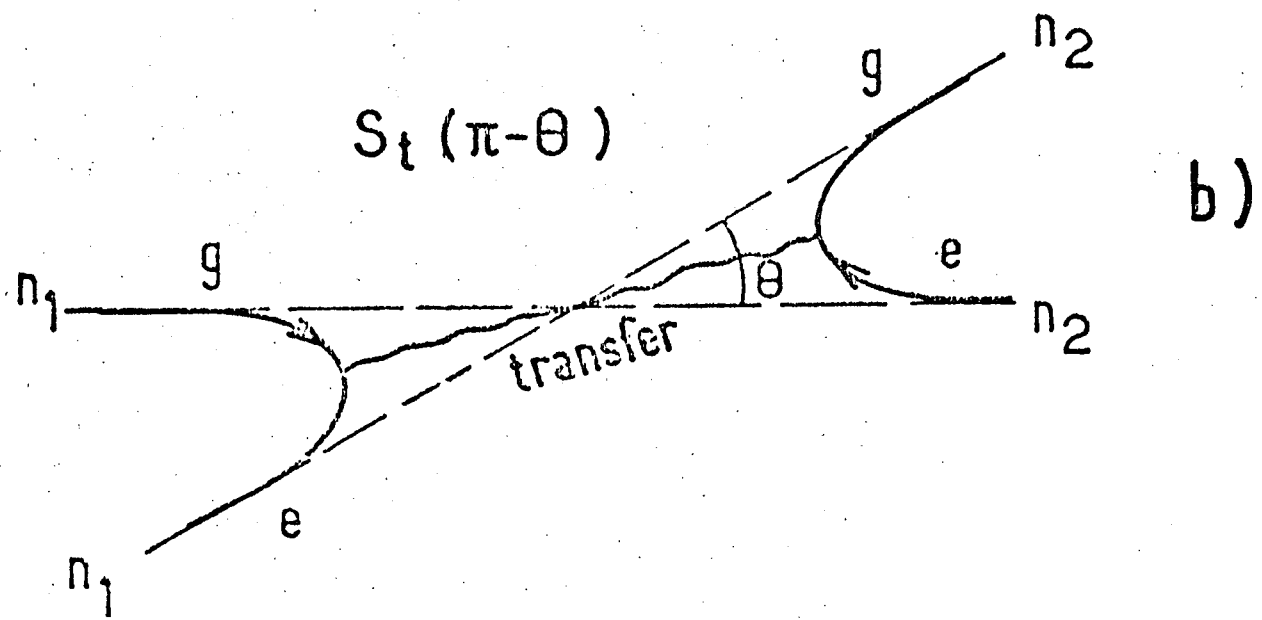
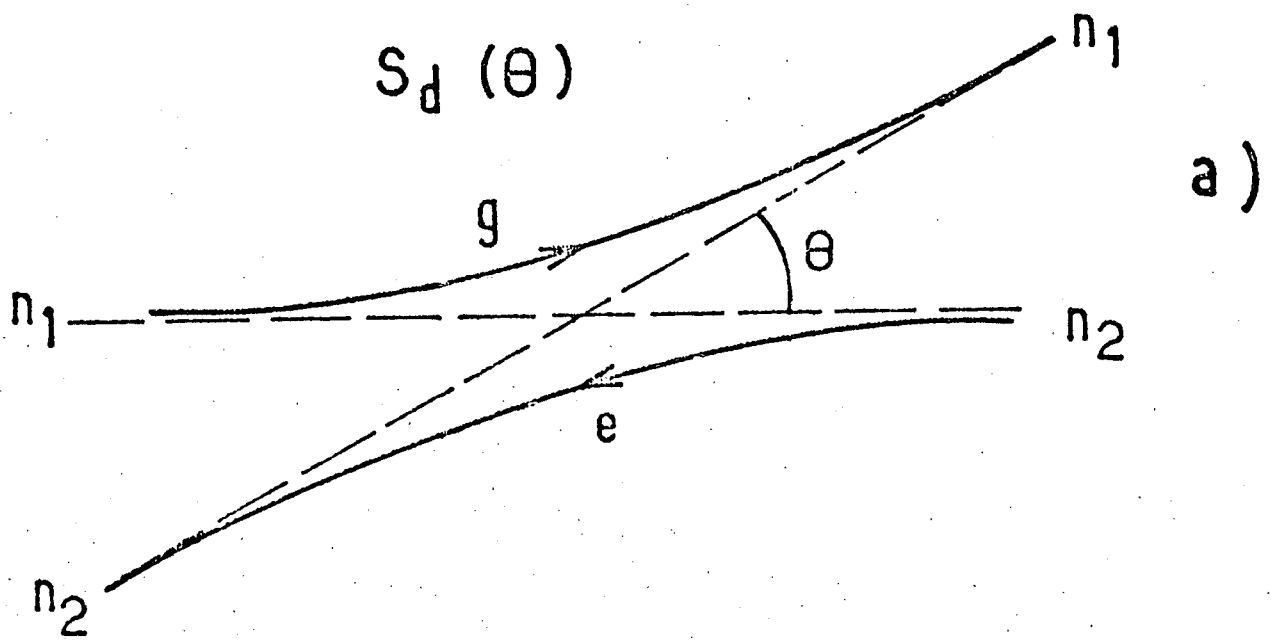


Fig 1



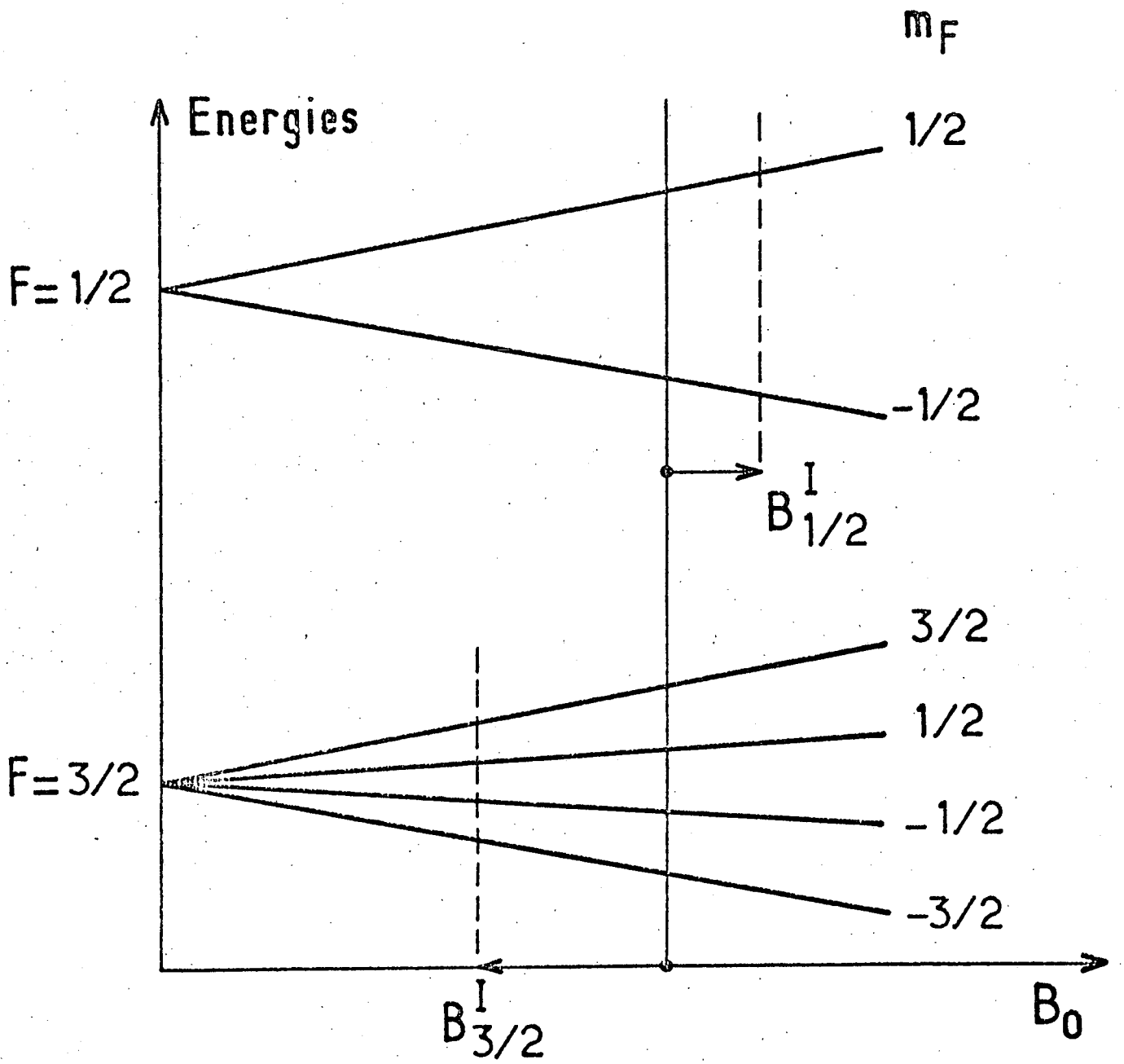


Fig. 2. D

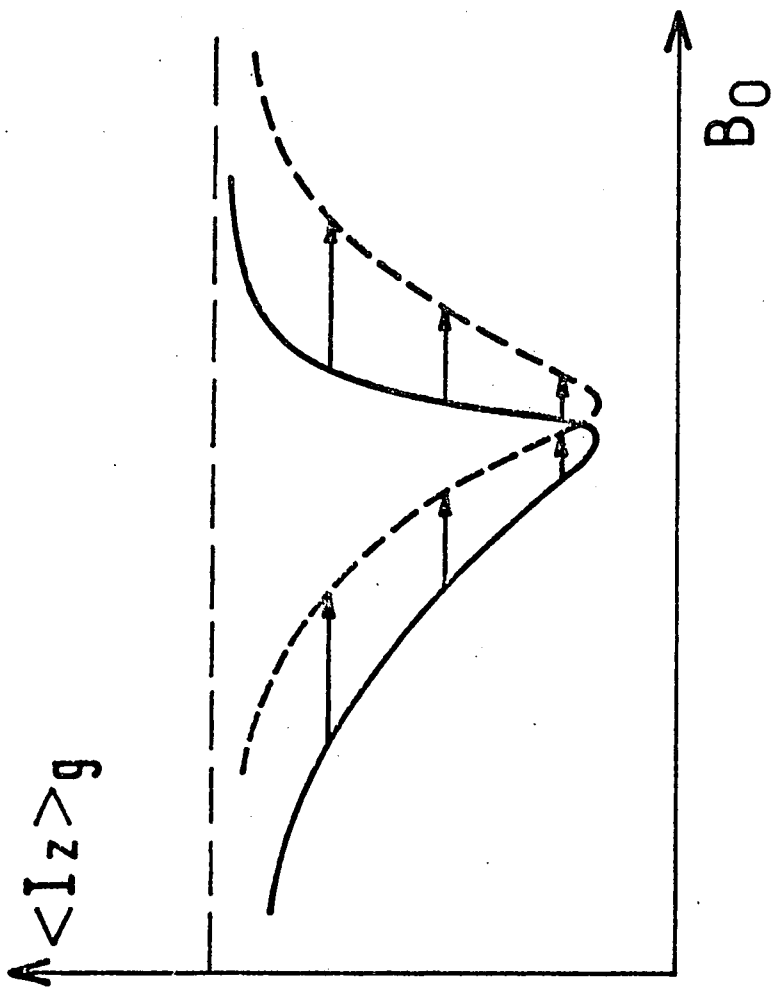
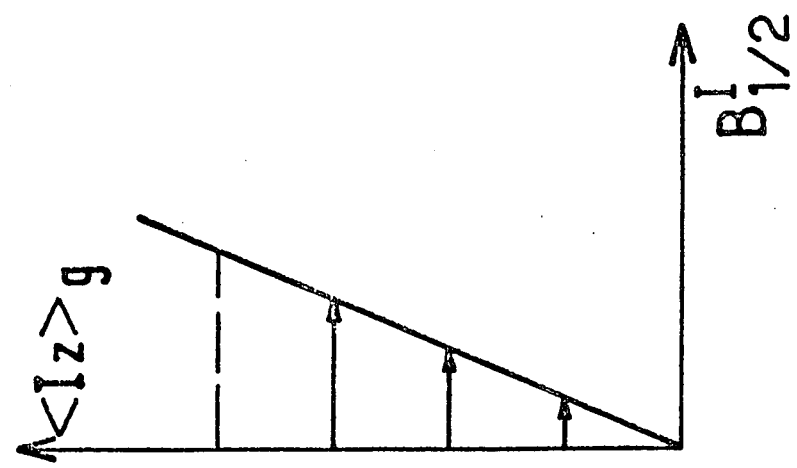


Fig 3. 0

## “Double Michelson” Mode Selector and Pressure Scanning of a cw Single-Mode Dye Laser

M. Pinard, C. G. Aminoff\*, and F. Laloë

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S., 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

Received 28 November 1977/Accepted 6 December 1977

**Abstract.** A single-mode dye laser is described in which a “double Michelson” mode selector is used instead of intracavity Fabry-Perot systems. This simple device gives a lower threshold, a high single-mode power ( $\geq 250$  mW), and a good geometrical quality of the laser beam. Synchronous pressure scanning of the cavity and the mode selector frequencies makes it possible to continuously sweep the optical frequency over 40 GHz without any difficulty.

Another version, in which one mirror of the “double Michelson” has been replaced by a retroreflecting optical grating, is also reported. In this case, no selective element (Lyot filter, wedge, ...) has to be inserted in the laser cavity.

PACS: 42.60, 42.80

Mode selection in cw dye lasers is generally accomplished by inserting in the laser cavity two types of wavelength selectors. First, a broad-band filter (prism, Lyot device, wedge shaped interference system, etc. ...) allows one to narrow the line width of the laser. This first step can currently be obtained without introducing important losses in the cavity. Second, one (or two) Fabry-Perot systems (F.P.) are used to eliminate all modes except a single one. If the laser is to be tunable, air gap F.P.'s are necessary and, unfortunately, they generally introduce significant losses in the cavity, thereby strongly raising the laser threshold and reducing the output power. The reasons for these losses are well known:

- (i) “walk off” problems [1] arising from the fact that the F.P. has to be slightly tilted to achieve mode selection;
- (ii) high number of optical surfaces reducing the efficiency, even when antireflection coatings are used;
- (iii) energy accumulation inside the interferometer (roughly, the optical power inside the F.P. is equal to

the energy inside the laser cavity multiplied by the finesse  $\mathcal{F}$  of the F.P.; it can therefore easily amount to several watts or more). Even very small imperfections of the optical coatings therefore have significant effects. Furthermore, any absorption can result in thermal deformation of the optical surfaces, decreasing the geometrical finesse of the F.P. and consequently its maximum transmission. Insertion losses of F.P. varying from 1% at low power to more than 10% at high power have been discussed in the literature [2].

This paper reports on a pressure scanned single-mode dye laser using a mode selector with which none of these difficulties appears. Instead of inserting selective elements inside the cavity, we replaced the plane mirror at one end of the cavity (in our case the output mirror) by a three wave interferometer of the Michelson type (“double Michelson”, or D.M.) shown in Fig. 1. Actually, the use of the wavelength selective properties of a (simple) Michelson system to obtain a mode selector has already been described by Liberman and Pinard [3]. They nevertheless obtained single mode operation only at relatively low powers (a few milliwatts), due to the weak selectivity of their system. In order to improve this selectivity, we chose to use a D.M. device, using the properties of the Michelson

\* Permanent address: Helsinki University of Technology, Department of Technical Physics, SF-02150 Espoo 15, Finland.

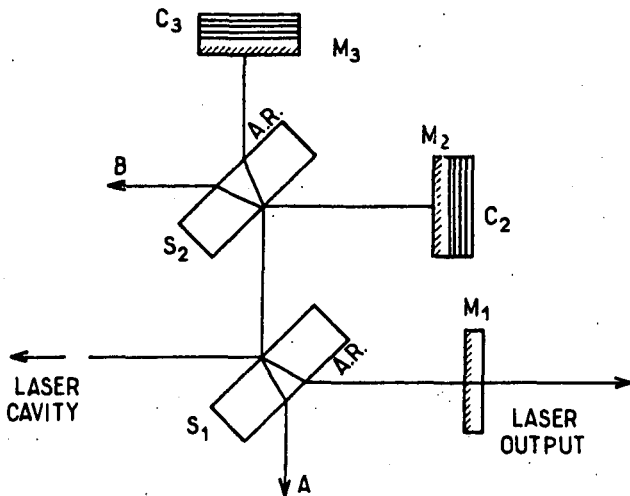


Fig. 1. Double Michelson interferometer, replacing the output mirror of the laser. ( $M_1$ : 92% coupling mirror.  $M_2, M_3$ :  $R_{\max}$  mirrors. These mirrors are mounted on piezo-ceramics  $C_2, C_3$ .  $S_1$  and  $S_2$  are two beam splitters, with antireflection coatings on the non-active side, A.R. Their reflecting powers are roughly adjusted so that a third of the optical power reaches each of the mirrors. For a perfect system properly adjusted, all incoming energy should be reflected towards the interior of the cavity. Actually, some fraction of the energy "leaks" through directions A and B, and relatively intense auxiliary beams are obtained.)

interferometer twice. Such a system works at normal incidence, the number of optical surfaces is reduced (in Fig. 1 one of the three beams crosses no surface at all) and, instead of storing the optical energy, one divides it in three different arms. It is therefore clear that the difficulties mentioned above have been eliminated with the D.M.

Pressure scanning of the laser frequency was used instead of the conventional system using piezo-electric displacement of the mirrors. Such a scanning has already been used for pulsed dye lasers [4] but also works quite easily for cw devices [5]. Sweeping the frequency by changing the gas pressure inside the cavity presents several advantages. First, it can provide a very large scanning range, not limited by the maximum amplitude of the ceramic transducer displacement (a pressure variation of one atmosphere or air corresponds to about 150 GHz). Second, the synchronization of the frequency variation of the laser cavity and of the double Michelson is quasi automatically obtained (in so far as small optical paths through the Lyot filter or beam splitter plates can be neglected). Finally, and this point may be of some experimental importance, it avoids displacements of the output beams due to movements of the cavity mirrors, as well as laser intensity modulation which are commonly observed when the wavelength is swept with the conventional system.

### Laser Description

A general sketch of the laser is seen in Fig. 2. We adapted the system described above to a commercial jet stream dye laser (CR 490) provided with a three plate Lyot filter (this laser was bought several years ago when no tunable single mode laser was commercially available). The D.M. mode selector was built in a rather compact way and made from a duraluminium cube approximately 6 cm on a side. Differential screws were used for the adjustment of the  $M_2$  and  $M_3$  mirror positions. In addition, these two mirrors were mounted on piezo ceramics for fine tuning of the system and compensation of the thermal drifts (see below). The entire device was rigidly attached to the mobile metal plate on which the output mirror holder is ordinarily fixed (in this way, one may still use the mirror position adjustment system).  $M_2$  and  $M_3$  were two  $R_{\max}$  mirrors, and  $M_1$  an 8% transmitting mirror<sup>1</sup>. Such a high transmission is necessary because only about 30% of the reflected optical energy passes through the arm corresponding to  $M_1$ , the reflection coefficients of the beam splitters giving approximately equal intensities in the three arms. Unfortunately, good quality beam splitters were not available, and we had to do with plates not really intended to be used inside a laser cavity. This is probably why, in our laser, the "optical leaks" (directions A and B in Fig. 1) were significant, giving rather intense unwanted auxiliary beams. Also, the intensities in the three interferometer arms were actually different but, experimentally, an exact balance did not appear to be critical. What is more important is the adjustment of the optical path differences in the three arms. In our case, they were 25 and 2 mm (approximately). It was found that small variations of these distances could have a significant effect on the single-mode operation of the laser, probably due to a "vernier" effect between the combs of frequencies of the various optical cavities. On the other hand, obtaining a laser oscillation with the D.M. was not difficult (contrary to what we expected). A good procedure is to bring into coincidence the light spots seen in each direction A and B of Fig. 1, and then use the output mirror position adjustments.

As for pressure scanning of the optical frequency, it was obtained by placing the laser inside a  $62 \times 40 \times 30$  [cm] air tight duraluminum box, in which the pressure could be raised by using the compressed air available in the laboratory, and a pressure reducer.

<sup>1</sup> One may wonder whether unbalancing in this way a Michelson interferometer does not significantly reduce its maximum reflectivity (the two optical waves which come back and interfere in direction A, for example, have different amplitudes). A simple reasoning shows that this is only a second-order effect which therefore is negligible.

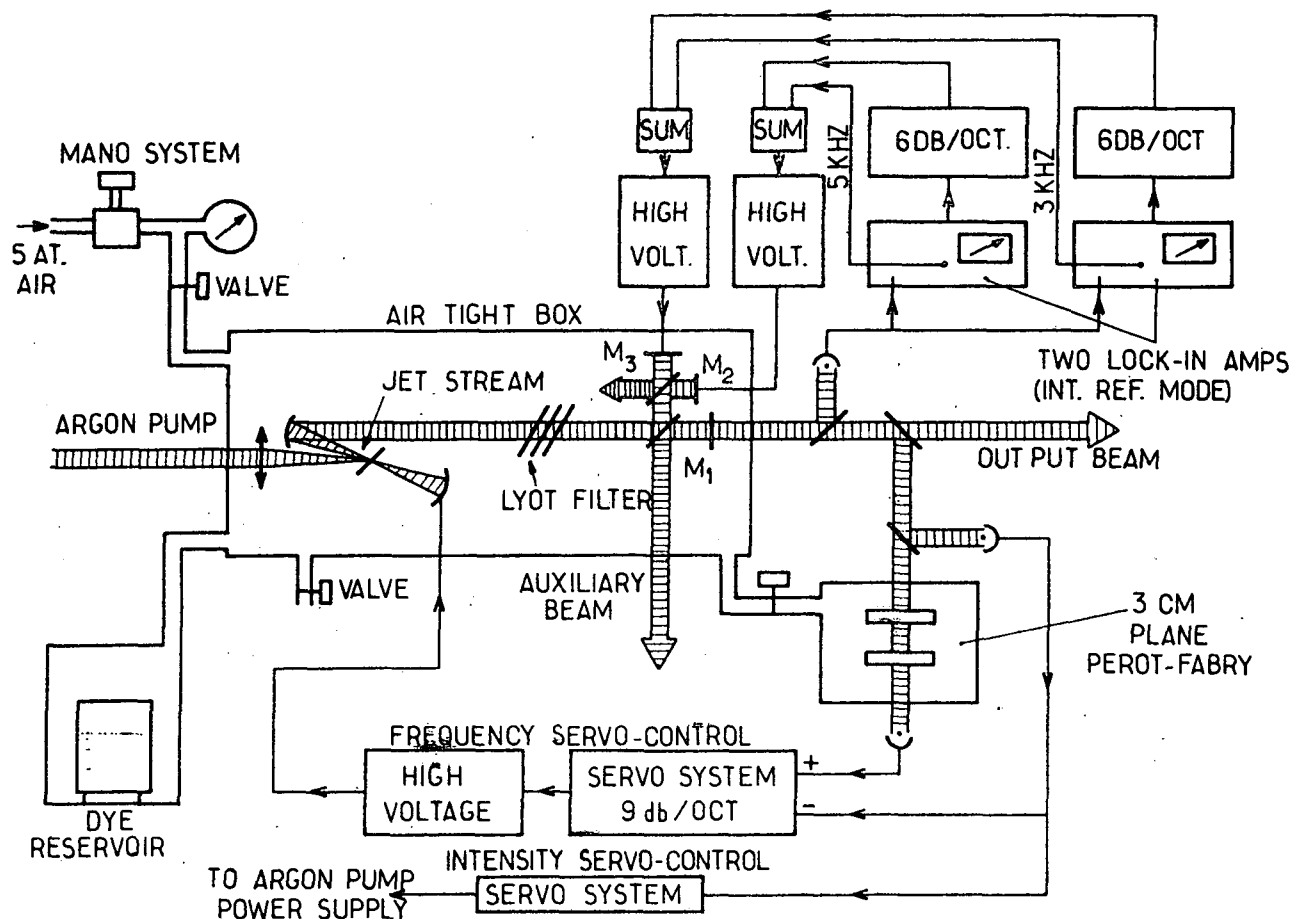


Fig. 2. General sketch of the laser

Slow sweeps of the frequency were generally obtained, after raising the internal pressure, by isolating the system until it slowly came back to atmospheric pressure. In experiments, a pressure gauge was used to monitor the X position of a recorder, so that to eliminate nonlinearities of the pressure variations in time. For frequency variations greater than 10 GHz, it was found necessary to maintain the dye reservoir at the same pressure as the laser, using an auxiliary air tight box (see Fig. 2). On the other hand, it was found better to keep the circulation pump itself in the open air (to have a better air cooling, and also to minimize the frequency jitter of the laser).

### Servo Systems

Just as when using F.P. mode selectors, one must compensate for thermal drifts of the mirror positions which tend to bring the various optical cavities out of tune. This can be done with a D.M. by a classical technique (see Fig. 2): two lock-in amplifiers in the internal reference mode modulate the positions of the M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub> mirrors at 3 kHz and 5 kHz, respectively.

and are used to monitor the modulations of the laser output intensity at these frequencies<sup>2</sup>. Their output signals are integrated and used as error signals for driving two high-voltage amplifiers acting on the M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub> piezo-ceramics, respectively<sup>3</sup>. (One may notice

<sup>2</sup> It is tempting to use the optical beams through directions A and B of Fig. 1 to obtain optical error signals for the servo system. In this case, one should minimize the beam intensities instead of maximizing the output beam intensity. Such a system should be largely insensitive to perturbations (laser intensity fluctuations, for example), but probably more critical (a possible equilibrium situation corresponds to zero intensity of the dye laser itself!). Experimentally, we did not obtain good results in this way, possibly due to our poor optical components.

<sup>3</sup> A question which arises concerns the possible laser frequency modulation introduced by the mirror position oscillation. This effect does occur, but it is also present if one uses an internal F.P. whose thickness is controlled by the same modulation technique. One must not forget that changing the thickness of a F.P. interferometer modifies the phase of the transmitted beam, therefore affecting the effective length of the laser cavity and its frequency. Actually, a careful examination shows that the frequency modulation is exactly the same for a D.M. or a F.P., provided that, in both cases, the intensity modulation of the laser is the same. In this respect, each of the arms in the D. M. behaves approximately like a finesse 2 Fabry-Perot.

that the two servo systems are not independent in this case: the error signal at 3 kHz for example depends actually on the positions of both mirrors  $M_2$  and  $M_3$ . A simple calculation nevertheless shows that the criterion for stability is very similar for this double servo system and a classical simple system.)

Experimentally, we noted that, if the gain of the servo systems is high, mode hopping of the laser could frequently occur. This was produced by sudden, very large variations of the error signals, possibly due to bubbles in the jet or mechanical perturbations (the same phenomenon actually also happened in our first experiments with a F.P. mode selector). It was found that a good way to reduce these instabilities was to take advantage of the saturation of the two lock-in system output voltages at  $\pm 10$  V. The gains along the two servo systems loops were adjusted so that these  $\pm 10$  V values corresponded, after integration, to only relatively low velocities for  $M_2$  and  $M_3$  (low enough to avoid mode hopping during short mechanical perturbations of the laser). In other words, without changing the linear gain of the loops, a limit was put on the maximum mirror velocities. On the other hand, this limit cannot be too low: in our laser, since the optical thickness of the beam splitter plates (and the Lyot filter) was not exactly compensated in the different arms of the D.M., the servo system also had to play a role when the laser frequency was pressure scanned. The above-mentioned limit therefore had to be high enough to allow this operation. A satisfactory compromise was found when this limit was reached for laser frequency variations of a few GHz/s. Observed on a scope, the output signals of the lock-in amplifiers were found to be constantly  $\pm 10$  V (yes-no signal), with no apparent reduction of the servo systems efficiency, and mode hopping was avoided.

In addition, two other servo loops were used to stabilize the dye laser intensity and frequency, by techniques which are now classical. The first acted on the Ar pump laser intensity and could be effective in compensating fluctuations up to 2 kHz. The latter used an external 3 cm plane Fabry-Perot cavity (finesse  $\mathcal{F} \simeq 30$ ) also maintained at the same pressure as the laser in an auxiliary air tight box. The bandpass of this servo system was approximately 1 kHz. This system is clearly a very crude version of what can be found in the literature when very low frequency jitter is needed [6, 7]; it was nevertheless sufficient for our needs.

## Results

At the peak of the Rhodamine 6G dye pumped by a 5 W single line Ar laser ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ), we measured a single mode power of about 250 mW coming through

the output mirror, plus 120 mW for the more intense auxiliary beam (direction A of Fig. 1). Apparently these powers were limited by the maximum pump power available and also, probably, by the poor quality of our optical components. It was nevertheless clear that the optical leaks of the D.M. were more than compensated by the elimination of the losses mentioned in the introduction. As an example, with the same laser certainly not designed for single mode operation—and a good quality F.P. (borrowed from a Spectra Physics laser), we were unable to obtain more than 40 mW in single-mode operation, and the oscillation threshold was much higher than with the D.M. Another advantage of the D.M. is the geometrical purity of the laser beam: no series of spurious spots appear, as with F.P. systems. The exiting beam is not in an interference state (as would be the case, for example, with a Fox-Smith mode selector [8]) and no structure is superimposed onto the Gaussian shape. Finally, it may be noted that the wavelength range of a D.M. is not limited by the need of very high quality F.P. optical coatings, but only by the mirrors. Actually, we observed that the upper wavelength limit of oscillation with R6G was about the same in multimode and single mode operation with a D.M., which is not true with a F.P. Pressure scanning allowed easily a 40 GHz scanning of the frequency (overpressure 0.3 bar) without apparently deteriorating the jet stream quality. If necessary, a larger scanning should be obtained with a stronger air tight box and a system allowing simultaneous rotation of the Lyot filter. The jitter of the laser was about  $\pm 2$  MHz or less, due to the limited bandpass of the frequency stabilization servo loop and the very high instabilities of the jet stream observed with our particular laser.

It is clear that our results can be improved in many ways. A larger scanning range could be obtained by using a gas (e.g., propane [4]) having a higher index of refraction than air. Better optical components and jet stream system should improve all characteristics of the laser, in particular the output power. It is believed that much higher single-mode power could be obtained, especially with a more powerful laser; it would then probably be useful to use a "triple Michelson" working on the same principle as the D.M. in order to again increase the mode selector selectivity and keeping single mode operation even at very high powers (inversely, such a system would perhaps allow reducing the number of the Lyot filter plates to two). One could also think of using spherical mirrors instead of plane ones for  $M_2$  and  $M_3$ , in order to exactly match the wave front curvature and reduce diffraction losses. Another possible improvement would also consist of designing a system where the beam splitters are tilted at Brewster incidence instead of  $45^\circ$ . This allows using

beam splitters without A.R. coatings on the back surface and reducing the optical losses. Actually, such a system has already been constructed and tested by Brilliet et al. and found to considerably reduce the threshold and increase the power of a commercial single-mode dye laser [9]<sup>4</sup>. The use of compensating plates added to the beam splitters would also allow to exactly balance the optical paths in the air of the three arms of the D.M.

Finally, it may be remarked that dividing the power over two or three arms makes it possible to insert in one of them any optical component that normally would have too high losses. For example, a F.P. may be inserted in a low intensity arm. Similarly, one of the mirrors may be replaced by a retroreflecting optical grating. We tried this latter configuration with a grating (provided by Jobin-Yvon) whose losses were thus artificially reduced. Such a system, much cheaper than a Lyot filter, gives an easy single mode operation without any selective element inside the cavity (the D.M. grating system just comes at one end of the laser and gives single-mode operation).

In conclusion, it seems that inserting a Fabry-Perot interferometer inside a dye laser cavity is not nec-

essarily the best solution, due to the high losses introduced. Starting from an ordinary multimode dye laser, the system described here easily gives a powerful single-mode laser tunable over 50 GHz, only using optical components which are not more expensive than ordinary laser mirrors (the most expensive part of the system is the electronics driving the mirrors  $M_2$  and  $M_3$ ; on the other hand, pressure scanning of the frequency simplifies the electronics). The low losses of a D.M. will probably allow cw single-mode operation with high threshold dyes, whereas this would be very difficult, if not impossible, with an internal F.P.

*Acknowledgement.* The authors would like to thank Dr. R.L. Barger for helpful correspondence, and G. Trenc for his useful contribution. We are also grateful to Drs. A. Brilliet and P. Cerez for communicating their experimental results.

## References

1. W. R. Leeb: *Appl. Phys.* **6**, 267 (1975)
2. D. Frölich, L. Stein, H. W. Schröder, H. Welling: *Appl. Phys.* **11**, 97 (1976)
3. S. Liberman, J. Pinard: *Appl. Phys. Lett.* **24**, 142 (1974)
4. R. Wallenstein, T. W. Hänsch: *Appl. Opt.* **13**, 1625 (1974)
5. R. L. Barger: Private communication
6. R. L. Barger, J. B. West, T. C. English: *Appl. Phys. Lett.* **27**, 31 (1975)
7. F. Y. Wu, R. E. Grove, S. Ezekiel: *Appl. Phys. Lett.* **25**, 73 (1974)
8. P. W. Smith: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-1**, 343 (1965)
9. A. Brilliet, P. Cerez: Private communication

<sup>4</sup> Using a Spectra Physics 580 single-mode dye laser with Rh 101 excited by a 3 W all lines Ar laser, they replaced the F.P. by a homemade Brewster D.M. The maximum output power was then more than doubled ( $> 30$  mW), the laser threshold considerably reduced (0.65 W instead of about 1.5 W with the F.P.) and the lasing range extended (6100–6600 Å) with the D.M. We thank these colleagues for allowing communication of their results.

*Note added in proof:* Since this article was written, several characteristics of the laser have been improved, mainly by using better quality beam splitters and increasing the bandpass of the frequency stabilization system. A 220 mW output power in the main output beam has been obtained (plus about 40 mW in the other beams) with a 2.5 watt pump power (5145 Å line). This shows that efficiencies of the order of 10% are possible in single-mode operation with the D.M.

# F

## Efficient Single-Mode Operation of a Standing-Wave Dye Laser

M. Pinard, M. Leduc, G. Trenec, C. G. Aminoff\*, and F. Laloë

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S., 24, rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05, France

Received 5 December 1978/Accepted 16 March 1979

**Abstract.** The selection of a single longitudinal mode of a dye laser can be achieved with double or triple Michelson reflectors instead of Fabry-Perot etalons inside the laser cavity. These systems can be adapted to commercial multimode dye lasers. They provide a high efficiency and a good geometrical quality of the output beam. With a 7 watt pump power ( $\lambda = 514.5$  nm line of the  $\text{Ar}^+$  laser), a tunable output power of 1 watt was obtained at the peak of R6G. in the main output beam: the total single-mode power, including the auxiliary output beams, exceeded 1.4 watt. These results correspond to efficiencies of 14% and 20%, respectively (24% and 30% slope efficiencies). We discuss in the text why these efficiencies are comparable to those of ring lasers. In the infrared, with a 4.5 watt pump power (red lines of a  $\text{Kr}^+$  laser), 250 mW of single-mode output power in the main output beam was obtained at 780 nm with Oxazine 750.

PACS: 42.55

For a large number of applications, cw tunable dye lasers have to run single mode. Mode selection is achieved by inserting various selective elements inside the laser cavity: a broad band filter (like a Lyot birefringent filter) and, usually, one or two Fabry-Perot (F.P.) interferometers. Unfortunately, this procedure often substantially reduces the dye laser output power, mainly because of the insertion losses of F.P. devices. These losses arise from "walk off" effects [1] and energy storage problems [2] which increase rapidly with the F.P. selectivity.

In most dye lasers, the competition between modes is weak, due to "spatial hole burning" effects which occur with standing waves [3, 4]. Then, high selectivity F.P.'s are needed for single-mode operation, so that their losses severely reduce the efficiency of the laser. One elegant way to solve this problem is to use ring-lasers [5–7]: due to a much more effective competition between travelling-wave modes than between standing-wave modes, low selectivity F.P.'s are sufficient, and their losses no longer significantly reduce

the output power. Very high single-mode output powers have been reported in the literature [7, 8]. We discuss here another technique to reduce the insertion losses of mode selectors, without resorting to ring-cavities. With this technique, the need for F.P.'s is suppressed altogether: mode selection is obtained by replacing the output mirror by a Michelson-type interferometer used as a reflector [9, 10]. As discussed in [10], walk-off and energy storage problems are then eliminated. Another advantage of this technique is that all mirrors are used at normal incidence, so that a good geometrical purity of the output beam is obtained (no spurious spots arising from reflections on tilted F.P.'s). On the other hand, one may wonder if it is sufficient to reduce the insertion losses of mode selectors to obtain very high efficiency single-mode dye lasers. As already mentioned, the spatial hole burning effect (arising from interference nodes and antinodes of the laser electric field in the lasing medium) results in weak mode competition in standing-wave lasers. Clearly, this effect also implies a non-uniform coupling between the lasing medium and the selected cavity mode, which results in energy waste (the molecules which are pumped at the nodes of this mode do not contribute to

---

\* Permanent address: Helsinki University of Technology, Department of Technical Physics, SF-02150 ESPOO 15, Finland.



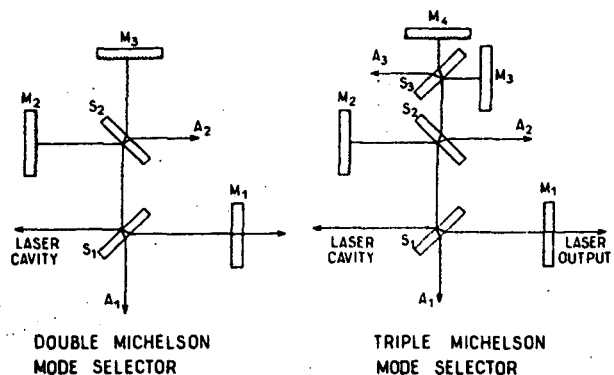


Fig. 1. Multiple Michelson interferometers replacing the output mirror of the laser -  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ :  $R_{\max}$  mirrors;  $M_1$ : coupling mirror;  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ : beam splitters AR coated on the non active side;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ : auxiliary "leak" beams

laser oscillation). Will this phenomenon reduce the efficiency of all standing-wave single-mode dye lasers, even if the mode selectors have very low losses?

This question has been discussed in detail by Marowsky and Kaufmann, who gave a theoretical comparison between the efficiencies of ring and standing wave single-mode dye lasers, as functions of the pump power [11]. They showed that, at low pump power, the single-mode efficiency of a standing-wave laser is only 2/3 of the efficiency of a ring system. On the other hand, at high pump power, both efficiencies tend asymptotically to the same limit. The physical ideas behind these results are the following: the "useful" molecules for laser oscillation are those which experience an electric field of the lasing mode of sufficient strength for stimulated emission to predominate over spontaneous emission; the latter being an energy loss. In a standing-wave laser, there is a mode interference pattern inside the amplifying medium. So, just above threshold, only those molecules which are near antinodes of the electric field are useful. This effect does not occur in travelling-wave systems and their efficiency at low pump power is therefore higher. Now, when the laser oscillates at a higher power, the number of "useful" molecules increases and it is easy to see that, at the limit of very high intensities, virtually all molecules become useful. It can also be remarked that, at high output power (high gain in the laser medium), and when high output mirror transmission is used, the amplitude of the two counterpropagating waves are different. Therefore, the contrast of the interference pattern is reduced, which also increases the proportion of "useful" molecules.

Another point of comparison is the pump power threshold. As stated in [11], the thresholds are actually the same for either a running wave or a standing-wave

laser, provided that the fraction of the energy extracted per cavity round-trip through the output mirror is the same in both cases [12]. This result is also easy to understand physically since the threshold condition depends only on the linear gain of the medium, and not on saturation effects like spatial hole burning.

### Single-Mode Dye Laser in the Visible

To test these ideas, we decided to add a Michelson-type mode selector to a commercial multimode jet-stream dye laser (C.R. 590). We shall not discuss here the details of the experimental set-up (in particular the laser frequency tuning by pressure scanning and the stabilization servo-systems), which are described in [10]. The pump laser was a 12 watt  $\text{Ar}^+$  laser (C.R. 12) emitting only the green line at  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ . In multimode operation with R6G and 7 watt of pump power, this system provided a good  $\text{TEM}_{00}$  output beam of 2.1 watt (30% efficiency). We then replaced the output mirror by a double Michelson (D.M.) but, at high power (output  $> 600 \text{ mW}$ ) found that the D.M. was not sufficient to insure single-mode operation. By adding an uncoated quartz plate inside the cavity, we successfully eliminated all but one of the modes. It was nevertheless found more efficient and flexible to replace the D.M. by a "Triple Michelson" (T.M.), as shown schematically in Fig. 1. One mirror ( $M_3$ ) of the D.M. is replaced by a third interferometer (beam splitter:  $S_3$ , mirrors:  $M_3$  and  $M_4$ ) so that the properties of the Michelson interferometer are now used three times. The three optical path differences have to be adjusted in the same way as the thickness of low finesse internal F.P.'s. The frame of the T.M. was a duraluminium block, approximately  $6 \times 5 \times 12 \text{ [cm]}$  in size, rigidly attached to the movable metal plate normally holding the output mirror. Mirrors  $M_2$ ,  $M_3$  and  $M_4$  ( $R_{\max}$  mirrors) were positioned by three differential screws and mounted on piezo ceramics for final adjustment and thermal drift compensation. The beam splitters were fused silica plates, 5 mm thick, the two faces of each being parallel and polished flat to within  $\lambda/10$ , and anti-reflection coated on the non-active side. We chose a reflection coefficient of about 0.7 for  $S_1$  and 0.5 for  $S_2$  and  $S_3$ , all for p-polarization (electric field in the plane of Fig. 1) but this parameter was not very critical; although the intensities in the four Michelson arms were not actually equal, the fringe contrast of each interference pattern was sufficient to achieve single-mode operation. The coupling mirror  $M_1$  has to have a rather high transmissivity ( $> 20\%$ ), since only 30% of the intra cavity energy passes through the beam splitter  $S_1$  and the mirror  $M_1$ .

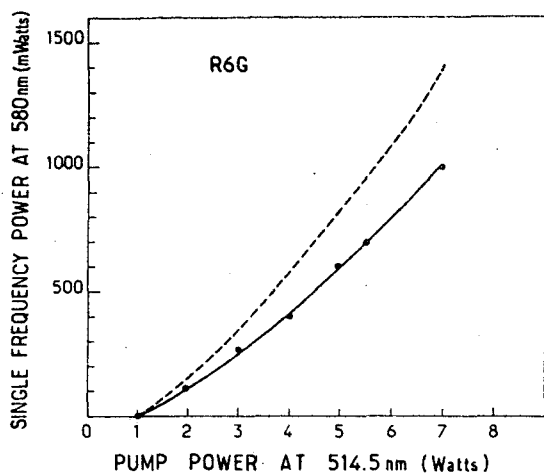


Fig. 2. Single-frequency output power obtained at the peak or R6G with a dye laser equipped with a triple Michelson mode selector (output coupler transmission: 20%). The dashed line refers to the power including the auxiliary beams

Obtaining laser oscillation with the T.M. inside the cavity is rather easy: it is sufficient to bring into coincidence the several fluorescence spots reflected in the direction of the auxiliary beams  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  of Fig. 1 and then to turn the knobs of the holder plate on which the T.M. is mounted. The most critical adjustment in fact is to find the right path length difference for each three combined interferometers. We found a good single-mode operation of the dye laser for the following values: 25, 3.6 and 0.6 mm for the optical cavities corresponding to mirrors ( $M_1M_2$ ), ( $M_2M_4$ ) and ( $M_3M_4$ ) respectively. We constantly monitored the laser spectrum with two piezo scanned F.P. analysers of differing FSR's (a confocal F.P. of 5 cm radius and a plane one of 1 mm thickness).

The tunable output power at 585 nm obtained with R6G in ethylene glycol is shown in Fig. 2. All experimental points result from the optimization of the dye alignment at each pump power level, including slight defocussing of the pump beam on the dye jet at high power. The high threshold (1 watt pump) was due to the high transmission chosen for the output coupler (20%). In addition to the main output beam (solid curve of Fig. 2), three auxiliary beams were available in directions  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  of Fig. 1. The total single-mode power (all beams added) is represented by the dashed curve of Fig. 2. With 7 watts of pump power, we obtained 1 watt of tunable single-mode power in the main output beam (efficiency: 14%, slope efficiency: 24%). The total light power, including all auxiliary beams, was about 1.4 watt (efficiency: 20%, slope efficiency: 30%). These efficiencies were slowly

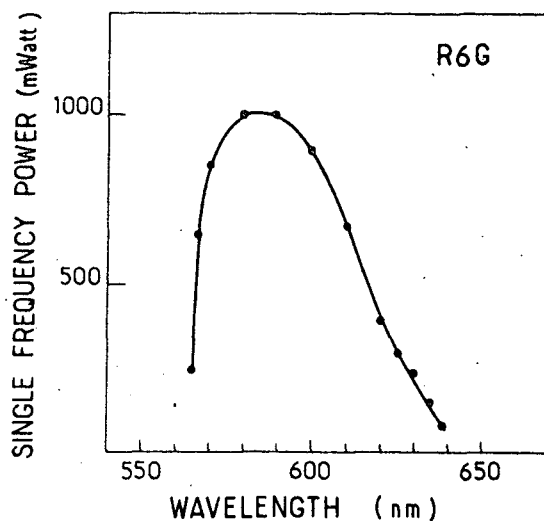


Fig. 3. Single-mode tuning range of R6G with an output coupler transmission of 20%. With lower coupling coefficients, the wavelength upper limit exceeds 640 nm, due to the low insertion losses of the mode selector used

increasing functions of the pump power. Nevertheless, we were not able to pump with powers over 7 W, since instabilities of the laser mode appeared beyond this limit, probably due to thermal effects in the dye jet. Figure 3 shows the variation of power with wavelength over the gain profile of R6G in single-mode operation obtained with a high transmission output coupler (20%). With a lower transmission mirror, the reduced losses of D.M. and T.M. devices allowed single-mode operation just beyond 640 nm. In other words, the tuning range is practically not reduced by the mode selector.

As already mentioned, we also tried to use a D.M. instead of a T.M. The D.M. was selective enough up to 5 watts of pump power (600 mW output). To maintain single-mode operation of the dye laser at higher powers we inserted a solid etalon inside the cavity (uncoated 0.5 mm silica plate, polished flat to within  $\lambda/8$ ). With this system, we obtained 0.8 W of single-mode tunable power at 7 watts pump power. As compared to the T.M. device, the D.M. plus a thin plate is a little less efficient (at least with the plate we had), probably less selective at higher pump power and not so well suited to pressure scanning [10].

In both cases, the free-running jitter was of the order of 30 MHz, depending critically on the dye velocity. We reported in [10] on the servo systems we used to compensate for thermal drifts of the mirror positions in the case of a D.M. device. The same servo systems can be used in the case of a T.M. except that one has to control three mirrors ( $M_2$ ,  $M_3$  and  $M_4$ ) instead of two.

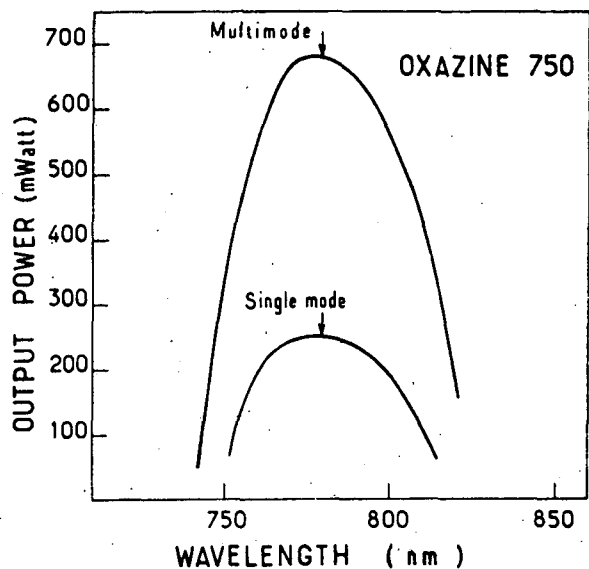


Fig. 4. Tunable output power obtained with Oxazine 750 pumped with 4.5 watts power (647 nm and 676 nm lines of a  $\text{Kr}^+$  laser), in multimode operation (with a Lyot filter) and single-mode operation (Lyot filter and double Michelson system)

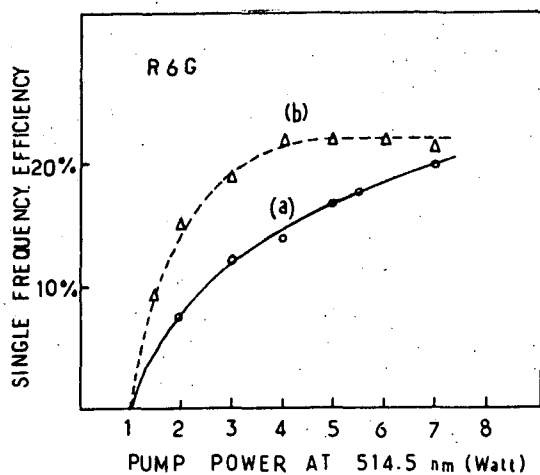


Fig. 5. Efficiency of single-mode dye laser operated at 585 nm with R6G versus pump power at 514.5 nm. (a): results obtained with a CR 590 laser equipped with a triple Michelson mode selector (power including auxiliary beams) (b): results of the ring laser reported in [8]

### Single-Mode Dye Lasers in the Infrared

We also tested a D.M. in the infrared to show that this device can work efficiently with dyes other than R6G, especially those having a high threshold. We chose Oxazine 750, which has a maximum efficiency at 780 nm. We used a  $\text{Kr}^+$  ion pump laser (CR 3000 K) delivering 4.5 watts at 647 and 676 nm. The optics of the CR 590 dye laser had to be replaced and the radius of the folding mirror was changed from 75 to 50 mm.

Figure 4 shows the tuning range obtained with this dye (solution of 0.4 g/litre in a mixture of 2/3 ethylene glycol 1/3 DMSO), in multimode and single-mode operation. The first curve was obtained with only the Lyot filter inside the cavity and an output mirror showing a minimum transmissivity of 4% at 800 nm (different tuning ranges, up to 880 nm, were observed with other coupling mirrors). Under these conditions, the threshold was rather high (0.6 watt) but could be decreased (down to 0.2 watt) by reducing the transmissivity of the output coupler to 1% and by using the so-called "tight-focussing" configuration of the cavity (folding mirror of 2.5 cm radius).

For single-mode operation, it was not found necessary to use a T.M., the selectivity of a D.M. being sufficient at these powers. Beam splitters  $S_1$  and  $S_2$  (Fig. 1) had reflexion coefficients of 0.7 and 0.5, respectively. The output mirror transmissivity was 6%. The longitudinal mode emission by the laser was again controlled with two F.P. analyzers of differing FSR's. The adjustment of the positions of mirrors  $M_2$  and  $M_3$  was a little more critical than in the visible. I.R. phosphor cards helped to visualize the fluorescence spots that had to be put in coincidence. A good method was to run the laser with the D.M. block in position but without the beam splitters in, and to add the beam splitters one after the other and find the laser oscillation at each step. We found a good single-mode operation for 25 and 3.4 mm path length differences of the Michelson arms. The single-mode tunable power obtained on the main output beam was 250 mW at 780 nm for 4.5 watt pump power. The limiting element here was, again, the bad quality of the beam splitters and especially their AR coatings. Higher single-mode power might be obtained by increasing the output coupler transmission. In this experiment, the threshold in single-mode operation was of the order of 1 W. However, it could be reduced if needed: for instance, with the "tight-focussing" configuration and a  $R_{\text{max}}$  output coupler, the threshold was 0.4 watt pump power; with 1 watt pump power, 20 mW of power, single mode, was then available on the auxiliary beam  $A_1$  (Fig. 1).

### Discussion and Conclusion

The solid curve of Fig. 5 shows the single-mode efficiency of R6G measured with the T.M. device, summing over all output beams; for comparison, the dashed curve gives the results obtained by Jarrett et al. [8] with a ring laser. One can clearly see that the efficiencies of standing-wave and running-wave single-mode dye lasers behave rather differently, as predicted in [11]. The coincidence between both thresholds is probably more or less accidental since they depend critically on the output coupler transmission. The

observed efficiency of the ring laser is clearly higher at low power; this can be attributed to the "spatial hole burning effect", as discussed above. However, this effect becomes less and less important as the pump power is raised and our results at high powers seem to tend asymptotically to those obtained with this ring laser.

We believe that our results could be improved. Better quality of the jet stream and higher jet velocity would improve the laser's stability and efficiency and would allow to pump with more than 7W. This would probably require a better nozzle, a more powerful dye circulation pump and more efficient bubble filters (smaller holes, larger area). These modifications have proved to be useful for high power single-mode ring lasers and should have the same result for standing-wave lasers. Another (or additional) way to reach higher single-mode power with the T.M. would probably be to use water with a viscosity-raising additive as a solvent, instead of ethylene glycol; this should allow us to pump the jet with much higher power without thermal instabilities [13].

A problem in our set-up, certainly, is the occurrence of "optical leaks" which result from imperfect destructive interference of the beams in the directions  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  of Fig. 1. It seems likely that these leaks arise from inhomogeneities in the optical coatings or inside the silica beam splitters, causing optical wavefront distortions. Better beam splitters (and maybe spherical mirrors  $M_2$ ,  $M_3$  and  $M_4$  to achieve better matching of the laser mode) should help to solve the problem.

To summarize, high single-mode powers can be achieved in the visible, as well as in the infrared spectral regions with linear dye lasers equipped with double and triple Michelson mode selectors. The low losses of these devices strongly improve single-mode operation by avoiding the use of high selectivity internal F.P.'s. Still, it is clear that ring lasers are

extremely attractive: they very easily run single mode without any delicate path difference adjustment such as is needed with a D.M.; on the other hand, they require a "non reciprocal device" which introduces cavity losses. The advantage of D.M. and T.M. devices is that any conventional standing wave laser can be easily equipped for a reasonable price with these home-made interferometers, whatever dye is used. Such single-frequency dye lasers produce light of very good geometrical purity and are particularly well suited for simple pressure tuning.

*Acknowledgements.* The authors wish to thank F. Biraben, J. Vigué and J. Dupont-Roc for interesting and helpful discussions. They are also grateful to Coherent-Radiation France for a one month loan of the powerful  $Ar^+$  Laser which was indispensable for the R6G experiments. Finally, they wish to thank the referee who brought to their attention an important reference.

## References

1. W. R. Leeb: Appl. Phys. **6**, 267 (1975)
2. D. Frölich, L. Stein, H. W. Schröder, H. Welling: Appl. Phys. **11**, 97 (1976)
3. C. L. Tang, H. Statz, G. De Mars: J. Appl. Phys. **34**, 2289 (1963)
4. C. T. Pike: Opt. Commun. **10**, 14 (1974)
5. J. M. Green, J. P. Hohimer, F. K. Tittel: Opt. Commun. **7**, 349 (1973)
6. G. Marowski: Appl. Phys. Lett. **26**, 647 (1975)
7. H. W. Schröder, L. Stein, D. Frölich, B. Fugger, H. Welling: Appl. Phys. **14**, 377 (1977)
8. S. M. Jarrett, C. K. Chan: Paper D3 10th IQEC (1978)
9. S. Libermann, J. Pinard: Appl. Phys. Lett. **24**, 142 (1974)
10. M. Pinard, C. G. Aminoff, F. Laloë: Appl. Phys. **15**, 371 (1978)
11. G. Marowsky, K. Kaufman: IEEE J. QE-12, 207 (1976)
12. The light passes through the amplifying medium twice per round trip in a standing-wave laser, but only once in a ring-laser. We therefore assume that the output mirror transmission value of the standing wave system is twice the corresponding value for the ring-laser
13. S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste: Opt. Commun. **19**, 197 (1976)

## Velocity-selective optical pumping and Doppler-free spectroscopy

G

M. Pinard, C. G. Aminoff,\* and F. Laloë

*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de l'E.N.S., 24 Rue Lhomond F 75 231 Paris Cedex 05, France*

(Received 14 August 1978)

We describe a spectroscopic method combining saturated absorption and Zeeman optical pumping. A weak expanded monochromatic laser beam creates a velocity-correlated orientation in an atomic level without optical saturation. A polarization-modulated counterpropagating detection beam provides signals related to simple atomic observables. Combination with magnetic resonance techniques is described. We have applied this method to metastable states of Ne, with nuclear or electronic orientation. Effects of velocity-changing, depolarization (Kastler- or Dehmelt-type pumping) or metastability exchange collisions are discussed.

Recently, some interest has been given to Doppler-free spectroscopy based on optically induced anisotropy in gaseous samples. Wieman and Hänsch<sup>1</sup> developed a method called "polarization spectroscopy". Another similar technique is "polarization labeling" of molecular spectra.<sup>2</sup> In a recent experiment,<sup>3</sup> the birefringence induced by a linearly polarized intensity-modulated saturating beam was detected by Keller and Delsart. Also, Colomb and Dumont<sup>4</sup> extracted the laser-induced alignment signal from their saturated absorption spectrum by modulating the angle between pump and probe polarization. All these experiments involved saturation of an optical transition, and were therefore of the saturated absorption type.

We report here on a high-resolution laser spectroscopy method without saturation, combining Zeeman optical pumping, velocity selective excitation and detection, and possibly magnetic resonance in an absorbing gas. A circularly polarized laser beam is used to induce anisotropy in the gas, as in ordinary optical pumping. Nevertheless, due to the narrow bandwidth of the laser, a strong correlation is introduced between atom velocities and internal variables (orientation, alignment), unlike conventional optical pumping. The method is also distinct from saturated absorption since the atomic observables are created by a pumping beam that is not strong enough to saturate the optical transition ( $\vec{D} \cdot \vec{E} \ll \gamma$ , where  $\vec{D}$  is the atomic transition dipole moment,  $\vec{E}$  is the laser electric field, and  $\gamma$  is the spontaneous emission rate). In other words, the induced optical coherence is always completely negligible, and the atomic observable evolve according to rate equations rather than Bloch equations. Therefore, the evolution of these observables can exactly be described by application of the theory of optical pumping<sup>5,6</sup> to the case of velocity selective interaction with the light beam, without resorting to perturbation series. Another consequence of the absence of

optical saturation is that this method provides a Doppler-free resonance absorption line essentially without power broadening of the excited state. This is distinct from the saturation spectroscopy techniques quoted in the introduction.

As discussed below, the method can be a useful tool in the study of velocity diffusion of atomic observables (orientation, etc.) in relatively long-lived atomic levels. Its selectivity concerning the choice of these observables, further increased by the combination with magnetic resonance techniques, makes the results easier to interpret theoretically for comparison with collision calculations.

A possible experimental scheme is shown in Fig. 1. A monochromatic laser beam is expanded in order to avoid optical saturation and provide homogeneous pumping over a large volume ( $\sim 50 \text{ cm}^3$  in our experiment) of the sample cell. A  $\lambda/4$ -retarder in the beam gives circular polarization. This results in a velocity-dependent atomic orientation  $\langle J_z \rangle(v_z)$ , where  $v_z$  is the atomic

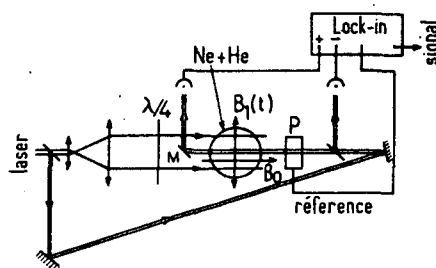


FIG. 1. Experimental arrangement for velocity selective optical pumping. The laser beam is expanded by a telescope and  $\sigma^+$ -polarized by a  $\lambda/4$  plate. The polarization of the probe beam is modulated by the device  $P$  (pump beam shadow effects of mirror  $M$  are discussed in the text). Differential detection improves the signal-to-noise ratio. A longitudinal magnetic field  $\vec{B}_0$  and a transverse rf field  $\vec{B}_1$  may be applied for magnetic resonance.

velocity along the laser beam direction.<sup>7</sup> In the absence of atom-atom collisions, a single (Doppler-shifted) velocity group is oriented. For detection, a weak collimated beam is injected as a counterpropagating probe. Geometrically it only interacts with the atoms which are in the very central part of the pump beam, and therefore experience a very-well-defined pumping light intensity. A modulating device  $P$  is used to produce a modulated circular polarization  $\sigma^{\pm}$  of the probe beam. Thus only the pure orientation  $\langle J_z \rangle$  of the probed velocity group will be observed in phase lock-in detection of the probe intensity modulation.<sup>8</sup>

Tuning the probe beam frequency over the Doppler width of the atomic resonance line gives a narrow Lorentzian-shaped signal of natural linewidth at low laser intensities (we assume here that the laser linewidth is small compared to the inverse excited-state lifetime). If both the pump and probe beams come from the same laser and therefore have the same frequency (as in Fig. 1), the narrow resonance appears at the Doppler line center (atoms with zero  $v_x$  velocity). In addition, if the atoms undergo collisions which change  $v_x$  without entirely destroying their orientation  $\langle J_z \rangle$ , a diffusion of orientation takes place to other velocity groups within the Doppler width. When the mean-free time  $\tau_c$  between velocity-changing collisions is much shorter than the orientation relaxation time  $T_1$ , the detected spectrum will consist of the superposition of a narrow Lorentzian component and a broader background. This is very similar to what is frequently observed in saturated absorption spectroscopy, although with the present method the extraction of information on collisions from the shape of the curves will be substantially less complicated. This is because saturated absorption spectroscopy necessarily involves population of two atomic levels as well as optical coherences between them. Therefore, any rigorous calculation of the collision effects requires the knowledge of (at least) two atomic potential curves. Also, in saturated absorption measurements, the height and shape of the broad background depend on the value of  $T_1$  (interaction time of the atoms with the beam), i.e., on the pumping beam geometry. This is not the case here:  $T_1$  is very long, and the background shape depends only on purely collisional time constants.

We tested this method on various isotopes of Ne using several resonance lines linking one of the metastable levels  $^3P_2$  or  $^3P_0$  of the  $2p^53s$  configuration to more highly excited states of the  $2p^53p$  configuration. Our monochromatic light source was a pressure scanned cw dye laser.

Single-mode operation was achieved with a "double Michelson" device. This laser has a rather good efficiency ( $\approx 10\%$ ; single-mode power  $\geq 500$  mW), and can easily be tuned over more than  $1 \text{ cm}^{-1}$ . A preliminary version of it has been described elsewhere.<sup>9</sup> A dye mixture of R 6G and R 101 gave an optimum power near 640 nm, and pure R 6G was used for shorter wavelengths. Nevertheless, since only low pumping power was necessary (of the order of 10 mW), R 6G could also be used for all lines studied. The pumping intensity used in most cases was only about  $1 \text{ mW/cm}^2$ .

In a first experiment the  $1s_5$  ( $^3P_2$ )  $\rightarrow$   $2p_5$  ( $^3D_3$ ) transition of Ne at  $\lambda = 640 \text{ nm}$  was used to create an orientation in the metastable  $^3P_2$  state. The Ne sample at 5 mtorr was confined in a sealed spherical pyrex cell, 6 cm in diameter, containing 52 mtorr of He as a buffer gas. The metastable state was populated by an electrodeless discharge at 14 MHz. To modulate the probe polarization, we used either an index-modulated photoelastic crystal (Jobin Yvon) vibrating at 18 KHz, or a  $\lambda/4$  plate rotating at 80 Hz.<sup>10</sup> The probe beam was split just before the sample cell to allow differential detection and reduction of the noise due to laser intensity fluctuations. A slight angle between the pump and detection beam allowed overlapping between these two beams. Alternatively, when mirror  $M$  of Fig. 1 is small enough, it is possible to use parallel laser beams, as shown in this figure. This is because the metastable orientation can diffuse over relatively large distances, so that one can observe signals from atoms in the "shadow", i.e., not directly interacting with the pump beam. The air pressure change in the laser cavity was measured by using a pressure transducer directly coupled to the  $X$  axis of an  $XY$  recorder. A Fabry-Perot etalon provided frequency calibration of the scan.

Figure 2(a) shows the recorded orientation spectrum of the 640-nm line. The small amount of  $^{22}\text{Ne}$  present in natural neon gives rise to the smaller resonance at higher frequency, thus displaying the isotope shift (not resolved in the Doppler-broadened fluorescence spectrum). The narrow saturation free resonances are superposed on broad backgrounds produced by velocity-changing collisions that partially conserve the orientation. The width of this background is about half the "linear" Doppler width of the fluorescence spectrum. This shows that there is a correlation between the portion of orientation conserved and the amount  $\Delta v_x$  by which the atomic velocity is changed by the collision process.<sup>11</sup>

In this experiment, the atomic levels that have populations modified by optical pumping are nearly degenerate (Zeeman sub levels). These populations

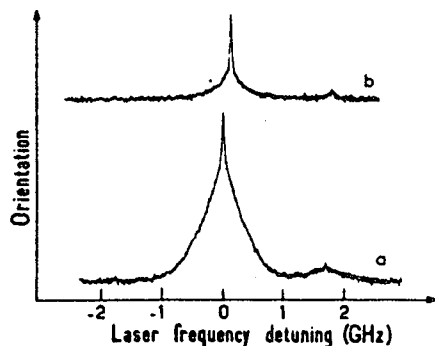


FIG. 2. Recorded spectrum of orientation in velocity selective optical pumping at the 640-nm line in natural neon (91% of  $^{20}\text{Ne}$  and 9% of  $^{22}\text{Ne}$ ) at 5 mtorr with 50 mtorr of  $^4\text{He}$ . The width of the narrow peaks is about 25 MHz. (a) In the absence of rf field, velocity diffusion of orientation gives a broad background. (b) A magnetic resonance rf field destroys the orientation in the background.

can therefore easily be modified by magnetic resonance techniques. As a demonstration, we performed an experiment by applying a longitudinal magnetic field  $\vec{B}_0$  (parallel to  $0z$ ) and a transverse radiofrequency field  $\vec{B}_1(t)$ , as indicated in Fig. 1. The frequency  $\nu$  of  $\vec{B}_1$  was chosen in order to meet the magnetic resonance condition inside the metastable  $^3P_2$  state ( $B_0 = 1$  G,  $\nu = 2.1$  MHz). Then, in moderate  $B_1$  intensities, the broad background completely disappears, as shown in Fig. 2(b), and only the narrow peaks at the center of the lines remain observable. In a simplified description, the atoms of the velocity group  $v_x$  in resonance with the pumping beam are constantly excited out of, and come back to, the metastable state at a rate  $T_p$  ( $T_p$  is the pumping time). They therefore have a shorter transverse orientation relaxation time  $T_2$  than the atoms which are out of resonance. Those oriented atoms that are Doppler-shifted out of resonance by velocity-changing collisions are therefore depolarized by a weaker rf field than the atoms being pumped.

Many atomic lines can be used to perform this type of experiment. As the excitation of the 640-nm line corresponds to a  $J = 2 \rightarrow J' = 3$  transition,<sup>12</sup> optical pumping leads to an accumulation of the atoms in the  $m_J = +2$  sublevel (this is actually only true at low pressure; see below), thus increasing the absorption of a  $\sigma^+$  polarized probe beam. On the other hand, if one chooses an atomic resonance line for which  $J' = 2$  (or 1), atoms in the  $m_J = 2$  sublevel no longer absorb a  $\sigma^+$  polarized probe. In other words, according to the resonance line used, the same orientation ( $J_x$ ) leads to enhanced absorption, or transparency. To check this result, velocity selective optical pumping was performed in the  $^3P_2$  metastable state

by using the 595- and 614-nm neon lines ( $J' = 2$  for both these lines). The orientation spectra obtained were similar to those of Fig. 2, but with reversed sign.

It is also well known that the optical pumping cycle depends on the collisional depolarization in the upper state. At low pressures, essentially no such collisions occur, and optical pumping is of "Kastler type" (Ref. 13) (as described in the preceding paragraph). On the other hand, when the buffer gas pressure is high enough (several upper-state depolarization collisions occur during the lifetime  $\gamma^{-1}$ ), no orientation returns by spontaneous emission to the lower state, and the optical pumping is of "Dehmelt type"<sup>13</sup> (sometimes also called "depopulation pumping"<sup>6</sup>; in this terminology, Kastler-type optical pumping would be a "depopulation-repopulation" pumping). For a  $J = 2 \rightarrow J' = 3$  transition, both types lead to opposite orientations in the lower level (accumulation in the  $m < 0$  sublevels with a  $\sigma^+$  Dehmelt-type optical pumping). This prediction was also checked, and Fig. 3 shows the result of the same experiment at 640 nm as in Fig. 2, but with a cell containing Ne at 32 mtorr and He at 320 mtorr. Due to the influence of velocity-changing collisions in this experiment, the situation is actually intermediate between Kastler and Dehmelt pumping conditions. As the mean free time between collisions in the excited state is  $\tau_c \lesssim \gamma^{-1}$ , the excited atoms in the pumped velocity group undergo velocity-changing collisions with partial conservation of orientation before returning to the metastable state through spontaneous emission. Thus the total orientation of the velocity group in resonance with the pumping beam has an important contribution from a Dehmelt-type process, while the background atoms are mainly oriented by Kastler pumping. This produces a narrow resonance with inverted sign superposed on the background signal.

A particularly interesting case occurs when the orientation of the atomic level is purely nuclear. This can be realized, for example, by studying

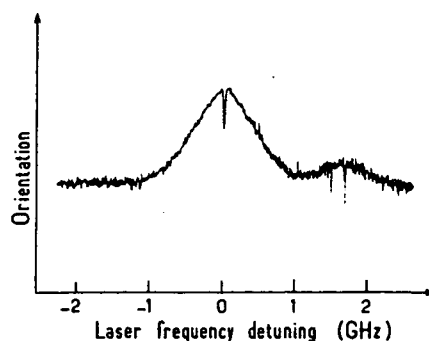


FIG. 3. Orientation spectrum with the 640-nm line in  $^{20}\text{Ne}$  and  $^{22}\text{Ne}$  at 32 mtorr with 320 mtorr of  $^3\text{He}$ .

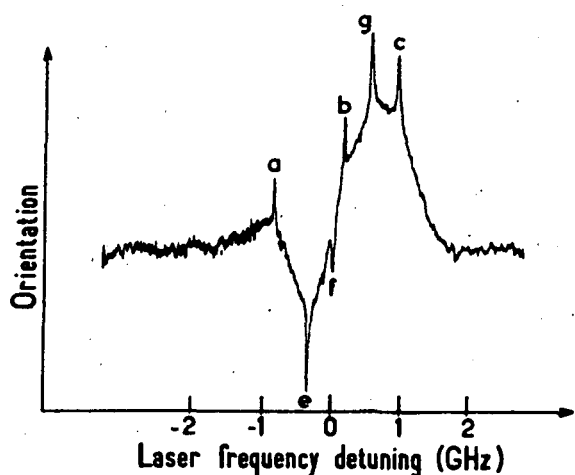


FIG. 4. Orientation spectrum of  $^{21}\text{Ne}$  with the 627-nm line. The three hfs components are: (a)  $F=3/2 \rightarrow 5/2$ , and (c)  $F=3/2 \rightarrow 1/2$ ; the signals (e), (f), and (g) are crossover resonances.

the  $^3P_0$  metastable state of  $^{21}\text{Ne}$ . This state has no electronic angular momentum, and the oriented nuclear spin  $I=3/2$  is totally insensitive to collisions on time scales of relevance here. In such a case, one could think that no depolarization would take place in velocity-changing collisions and the orientation would diffuse over the total Doppler width. The spectrum would then exhibit only a broad background without any narrow resonance (for the same reason, as pointed out in Ref. 14, velocity selective optical pumping with the resonance line of Na can not be performed by the method discussed here<sup>15</sup>). However, when metastability exchange collisions are present there will be collisional relaxation of the orientation in the  $^3P_0$  state. An exchange collision between an oriented metastable atom and a nonoriented atom in the ground state will result in a depolarized metastable atom. If the steady nuclear orientation in the ground state is negligible (e.g., due to depolarization during wall collisions), exchange collisions do introduce a depolarization in velocity-changing collisions; thus allowing for a narrow resonance in the pumped velocity group.

We performed an experiment in the  $^3P_0$  state using the 627-nm line ( $1s_3, J=0 \rightarrow 2p_3, J=1$ ). The resulting spectrum is shown in Fig. 4 ( $^{21}\text{Ne}$  pressure: 13 mtorr, He pressure: 56 mtorr). The narrow peaks are clearly resolved from the background, as expected with metastability exchange collisions present. The three hfs components ( $F=3/2 \rightarrow F'=1/2, 3/2, 5/2$ ) are displayed, as well as the "crossover" resonances at the mean frequency of each pair of hfs components. The relative weights and signs 5:4:-9 of these resonances are determined by the appropriate coupling factors.<sup>8</sup> In fact, as part of the atoms excited to the  $2p_3$  state

radiate at other wavelengths, the  $^3P_0$  state is emptied by absorption, and "Dehmelt pumping" takes place. Pumping at the component  $F=3/2 \rightarrow F'=5/2$  produces an orientation which is opposite in sign to that of the other components. The detection process thus restores the same sign for the three main resonances, but a "crossover" resonance between the  $F=3/2 \rightarrow F'=5/2$  transition and any of the other components necessarily results in a negative resonance, as shown in Fig. 4. The background results from the combined effect of the various components in velocity diffusion. It can be seen in Fig. 4 that this background always has the sign of the nearest narrow peak; it therefore clearly exhibits strong velocity memory effects during atomic collisions. The method presented here may prove useful for the study of metastability exchange in conjunction with velocity-changing and depolarization collisions.

In conclusion, it can be remarked that, in general, whenever the optical excitation rate exceeds any of the relaxation rates for one velocity class of atoms in a gas, Doppler-free signals can be obtained. The velocity selective optical pumping method saturates depolarization or velocity-changing collision processes, in experimental conditions where no saturation of spontaneous decay occurs ( $T_p \gg \gamma^{-1}$ ). It seems perfectly possible that part of the signals observed in saturated-absorption-type experiments (high intensities, nonexpanded beam) may be due to velocity selective optical pumping effects. This is especially true in the study of molecular transitions with low oscillator strengths, but still short enough excited-state lifetime, and when the sample is contained in a cell. In this article, an experiment is described where optical pumping is isolated, so that no significant optical coherences are present and no optical saturation occurs. The expanded pumping and narrow probe beams insure spatially homogeneous conditions. The detection of perfectly well-defined observables as well as the possibility of selective action by magnetic resonance considerably simplifies the calculations and the interpretation of the collision effects. However, since a necessary condition for effective optical pumping is  $T_p \lesssim T_1$  (orientation relaxation time), the condition  $\gamma^{-1} \ll T_p \lesssim T_1$  must be met. The main restriction of the method presented here is therefore that the lifetime of one of the atomic levels involved in the optical transition has to be long compared to the lifetime of the other level.

#### ACKNOWLEDGMENT

Useful comments by D. E. Pritchard on the manuscript of this article are gratefully acknowledged.



- \*Permanent address: Helsinki Univ. of Technology, Dept. of Technical Physics, SF-02150 Espoo 15, Finland.
- <sup>1</sup>C. Wieman and T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1170 (1976).
- <sup>2</sup>R. Teets, R. Feinberg, T. W. Hänsch, and A. L. Schawlow, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 683 (1976).
- <sup>3</sup>J. C. Keller and C. Delsart, *Opt. Commun.* **20**, 147 (1977).
- <sup>4</sup>I. Colomb and M. Dumont, *Opt. Commun.* **21**, 143 (1977).
- <sup>5</sup>C. Cohen-Tannoudji and J. P. Barrat, *J. Phys.* **22**, 329, 443 (1961).
- <sup>6</sup>W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 169 (1972).
- <sup>7</sup>With a linear pump polarization, the observable created would be alignment components, e.g.,  $\langle 3J_z^2 - J(J+1) \rangle$ , etc.
- <sup>8</sup>F. Laloë, M. Leduc, and P. Minguzzi, *J. Phys.* **30**, 277 (1969).
- <sup>9</sup>M. Pinard, C. G. Aminoff, and F. Laloë, *Appl. Phys.* **15**, 371 (1978).
- <sup>10</sup>In another version of the experiment, both the pumping and probe polarization are modulated, and the sum or difference frequency is monitored. This strongly reduces parasitic signals (spurious reflections, etc.).
- <sup>11</sup>We also detected the circular birefringence induced in velocity selective orientation. Probing with linear polarization and modulating the circular polarization  $\sigma^z$  of the pumping beam yields a modulated Faraday rotation of the probe polarization plane. This was detected through polarizers crossed at  $45^\circ$ , and the recorded spectra showed the corresponding birefringence resonances: a narrow dispersion curve superposed on a broad dispersion-shaped background.
- <sup>12</sup>An advantage of this transition is that the atoms necessarily return to the  $^3P_2$  state by spontaneous emission ("closed" system).
- <sup>13</sup>C. Cohen-Tannoudji and A. Kastler, *Prog. Opt.* **5**, 1 (1966).
- <sup>14</sup>M. Elbel, H. Hühnermann, Th. Meier, and W. B. Schneider, *Z. Phys. A* **275**, 339 (1975).
- <sup>15</sup>For the ground state of Na atoms, the depolarization collision cross section is much smaller than the velocity-changing cross section. In order to obtain velocity selective optical pumping, one must either have a short interaction time  $T_i$  (focused pump beam, low gas pressure) or perform a transient experiment [T. W. Hänsch, I. S. Shahin, and A. L. Schawlow, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 707 (1971)]. Of course, narrow peaks could also be observed in the presence of optical saturation.