

RELAXATION QUADRUPOLAIRE DE L'ISOTOPE ^{201}Hg SUR DES PAROIS DE QUARTZ

Par C. COHEN-TANNOUDJI,
Laboratoire de Physique de l'E. N. S., Paris.

Résumé. — La relaxation nucléaire produite par les chocs sur une paroi de quartz d'atomes de ^{201}Hg orientés optiquement est étudiée théoriquement et expérimentalement.

On suppose que l'interaction responsable de la relaxation est le couplage quadrupolaire entre le noyau de ^{201}Hg et le gradient de champ électrique apparaissant au niveau du noyau lors de l'adsorption de l'atome sur la paroi. Le formalisme général de la théorie de la relaxation dans les liquides et les gaz permet de calculer l'évolution dans le temps de la matrice densité représentant l'ensemble des atomes. Les divers temps de relaxation longitudinaux et transversaux sont exprimés à partir des paramètres physiques microscopiques décrivant l'adsorption de l'atome sur la paroi.

Ces temps de relaxation ont été mesurés en effectuant la résonance magnétique sur une vapeur de ^{201}Hg orientée par pompage optique, et en observant sur les signaux optiques les phénomènes transitoires apparaissant lors de la coupure du champ de radiofréquence. En particulier, la précession libre des noyaux de ^{201}Hg a pu être observée grâce à la modulation à la fréquence de Larmor de l'absorption optique de la vapeur.

Tous les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter dans le cadre du modèle théorique précédent, en particulier les rapports entre les divers temps de relaxation. Ceci permet d'obtenir certains renseignements sur les grandeurs physiques microscopiques, telles que le temps de corrélation, le temps de séjour.....

Abstract. — Nuclear relaxation produced by collisions on quartz walls of optically oriented ^{201}Hg atoms is studied theoretically and experimentally.

The relaxation mechanism is assumed to be the quadrupole coupling between the ^{201}Hg nucleus and the electrical field gradients which appear at the nucleus during the adsorption of the atom on the wall. The general formalism of the theory of relaxation in liquids and gases is used to obtain the time evolution of the density matrix representing the ensemble of atoms. The various longitudinal and transverse relaxation times are expressed as a function of the microscopic physical quantities which describe the adsorption of the atom on the wall.

The various relaxation times have been measured by carrying out the magnetic resonance on an optically pumped ^{201}Hg vapour and by observing on the optical signals the transient phenomena which appear when the RF field is shut off. In particular, the free precession of the ^{201}Hg nuclei has been detected on the modulation at the Larmor frequency of the optical absorption of the vapour.

All the experimental results are in agreement with the predictions of the above theoretical model; in particular, the ratios between the various relaxation times. In this way, one can obtain informations on some of the microscopic physical quantities: correlation time, dwell time, etc...

Introduction. — L'application des méthodes de pompage optique aux isotopes impairs du mercure, ^{199}Hg et ^{201}Hg , dont l'état fondamental est diamagnétique et qui possèdent un paramagnétisme purement nucléaire, permet d'aborder des problèmes de relaxation nucléaire en phase gazeuse à des pressions extrêmement basses (10^{-5} à 10^{-4} mm de Hg). Les caractéristiques essentielles de cette relaxation ont été établies par Cagnac [1]:

a) Les collisions sur les parois de quartz de la cellule renfermant la vapeur de mercure constituent la cause essentielle de relaxation. Ce fait a pu être démontré de façon précise dans le cas de ^{201}Hg : Les largeurs intrinsèques des courbes de résonance magnétique sont inversement proportionnelles aux dimensions géométriques de la cellule; la relaxation est donc d'autant plus efficace

que les chocs sur la paroi sont plus fréquents.

b) Ces collisions sont cependant « faibles »: Il en faut des milliers pour désorienter les noyaux.

c) Les temps de relaxation de l'isotope ^{201}Hg sont beaucoup plus courts que ceux de l'isotope ^{199}Hg . Ceci prouve que la relaxation de ^{201}Hg ne peut être due à des interactions magnétiques car le rapport gyromagnétique de ^{201}Hg est 3 fois plus petit que celui de ^{199}Hg . Par contre, le noyau de ^{201}Hg (spin $I = 3/2$) possède un moment quadrupolaire, ce qui n'est pas le cas pour le noyau de ^{199}Hg (spin $I = 1/2$). Il semble donc que la cause essentielle de relaxation de ^{201}Hg soit due à son moment quadrupolaire.

Le but du présent article est de présenter une étude plus approfondie de la relaxation nucléaire de l'isotope ^{201}Hg .

Dans une première partie, nous développons un modèle théorique de relaxation quadrupolaire. Nous supposons que, lors de la collision de l'atome de Hg sur la paroi, le moment quadrupolaire de ^{201}Hg interagit avec le gradient de champ électrique apparaissant au niveau du noyau et résultant de la déformation des couches électroniques. La perturbation aléatoire correspondante satisfait à la condition de rétrécissement par le mouvement puisqu'un très grand nombre de collisions sont nécessaires pour produire la désorientation. Il est donc possible d'appliquer le formalisme général de la théorie de la relaxation dans les liquides et les gaz [2]. Nous obtenons ainsi l'équation d'évolution de la matrice densité représentant l'ensemble des noyaux ; ce qui permet de calculer les différents temps de relaxation longitudinaux et transversaux à partir des paramètres microscopiques de la théorie : temps d'adsorption τ_a de l'atome sur la paroi ; temps de corrélation τ_c de l'interaction quadrupolaire ; valeur quadratique moyenne du gradient de champ électrique apparaissant au voisinage du noyau lors de l'adsorption.

La deuxième partie de cet article est consacrée à la description de la vérification expérimentale des prédictions théoriques. Nous avons utilisé pour cela les méthodes de détection optique de la résonance magnétique utilisant la modulation, à la fréquence du champ de radiofréquence, de l'absorption optique d'un « faisceau croisé » (effet Dehmelt [3]). En ce qui concerne la rapidité des mesures et la grandeur du rapport signal sur bruit, ces méthodes se révèlent très supérieures à celles consistant à observer la lumière de fluorescence émise par la vapeur. Nous avons pu ainsi étendre sans difficulté à l'isotope ^{201}Hg les méthodes d'études dynamiques de la relaxation. (Observation de phénomènes transitoires.) Par surcroît, l'interprétation des signaux est beaucoup plus facile que celle des signaux de fluorescence. En variant la polarisation du faisceau croisé, il est possible d'observer des combinaisons linéaires différentes des éléments non diagonaux de la matrice densité correspondant aux différents temps de relaxation transversaux [4]. Des renseignements intéressants sont également obtenus en observant la modulation de l'absorption du faisceau croisé à une fréquence double de celle du champ de radiofréquence.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus confirment les prévisions théoriques du modèle précédent ; ceci permet de déduire des temps de relaxation macroscopiques mesurés certains renseignements sur les grandeurs physiques microscopiques intervenant dans la théorie.

Notons qu'une étude semblable a été faite par M^{me} M.-A. Bouchiat [5] sur la relaxation magnétique d'atomes de rubidium orientés lors de collisions sur des parois paraffinées.

A. PARTIE THÉORIQUE.

1. Description du modèle. — La cellule contenant la vapeur de mercure est placée dans un champ magnétique statique H_0 . On désigne par ω l'écart entre 2 sous-niveaux Zeeman consécutifs (dans toute la suite de l'article, on prend $\hbar = 1$).

Les pressions utilisées sont assez basses pour que le libre parcours moyen des atomes de Hg soit grand devant les dimensions de la cellule. Le « temps de vol moyen » entre 2 chocs sur la paroi est désigné par τ_v . Lorsqu'un atome de mercure rencontre la paroi, il ne rebondit pas instantanément. Nous supposons qu'il reste « adsorbé » sur la paroi un certain temps. Ce « temps de séjour moyen » est désigné par τ_s . A un instant donné, la proportion des atomes qui sont adsorbés sur la paroi est donc $\tau_s / (\tau_s + \tau_v)$.

Durant le temps de vol, le noyau est soumis uniquement au couplage Zeeman avec le champ statique H_0 . Lorsque l'atome se trouve sur la paroi, nous supposons qu'il apparaît en plus à l'emplacement du noyau un gradient de champ électrique qui peut résulter par exemple de la déformation des couches électroniques de l'atome lors de l'adsorption de ce dernier sur la paroi (ou encore de la présence de charges électriques libres sur la paroi). Le noyau interagit avec ce gradient de champ électrique par l'intermédiaire de son moment quadrupolaire Q_0 .

Cette interaction n'a aucune raison de demeurer constante pendant le temps de séjour τ_s (vibrations thermiques, migration possible de l'atome sur la paroi...). Nous supposons qu'elle fluctue de façon aléatoire au cours du temps et caractérisons ces fluctuations par un « temps de corrélation » τ_c , qui représente en quelque sorte le temps moyen au bout duquel l'interaction a varié de façon assez sensible. τ_c ne peut évidemment en aucun cas dépasser τ_s .

L'interaction quadrupolaire que nous venons de décrire apparaît donc pour le noyau comme une perturbation aléatoire, dépendant du temps et différente de zéro uniquement pendant les instants où l'atome se trouve sur la paroi. Elle est donc une cause de relaxation nucléaire que nous nous proposons maintenant d'évaluer de façon quantitative.

2. Hamiltonien d'interaction quadrupolaire. — Il s'écrit (référence 2, page 163).

$$Q = \frac{eQ_0}{6I(2I-1)} \sum_{jk} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right]. \quad (1)$$

Les indices j et k sont relatifs aux axes Oxyz d'un trièdre trirectangle (H_0 est porté par Oz).

V est le potentiel électrostatique au voisinage du noyau résultant de l'adsorption de l'atome sur la paroi.

a) Nous supposons pour simplifier que le gradient de champ électrique a une symétrie cylindrique autour d'une direction Oz' . Soient θ et φ les angles polaires de cette direction par rapport à $Oxyz$. Désignons par $q = \partial^2 V / \partial z'^2$ le gradient de champ électrique le long de Oz' . Il est alors très simple d'exprimer les quantités $\partial^2 V / \partial x_j \partial x_k$ à partir de q , θ et φ . Un calcul classique permet de mettre le hamiltonien Q sous la forme suivante qui se trouve être beaucoup plus commode pour la suite des calculs :

$$Q = - \frac{eqQ_0}{I(2I-1)} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{r=-2}^{r=+2} A^r Y_2^{-r}(0, \varphi). \quad (2)$$

Les A^r sont des opérateurs construits à partir de I_z , $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ et dont la propriété importante est de faire passer du sous-niveau Zeeman μ au sous-niveau $\mu + r$.

$$\left\{ \begin{array}{l} A^0 = 3I_z^2 - I(I+1) \\ A^{\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \\ A^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{2} I_{\pm}^2. \end{array} \right. \quad (3)$$

Les $Y_2^r(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques d'ordre 2, choisies cependant avec une convention de phase telle que $Y_2^{-r} = (Y_2^r)^*$. Avec cette convention de phase, l'opérateur Q est hermitique et la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques s'écrit

$$\int Y_2^r(0, \varphi) Y_2^s(0, \varphi) d\Omega = \delta_{r,-s}.$$

b) Dans l'expression (2), les paramètres qui décrivent la paroi, ou encore en quelque sorte le « réseau », sont q , θ et φ . Ces paramètres dépendent du temps et varient d'un atome à l'autre.

Considérons l'ensemble des atomes adsorbés sur la paroi à un instant donné. Il semble légitime de supposer que toutes les valeurs de θ et φ se trouvent réalisées avec une probabilité égale. (La cellule est de forme cubique. De plus les parois ne sont certainement pas planes à l'échelle microscopique.) La valeur moyenne de $Q(t)$ prise sur cet ensemble est donc nulle.

$$\overline{Q(t)} = 0.$$

Ceci résulte de $\int Y_2^r(\theta, \varphi) d\Omega = 0$. (Nous supposons également qu'il n'y a pas de corrélation entre la valeur de q et celle de θ et φ .)

Considérons maintenant une quantité telle que $\overline{Q(t) \cdot Q(t-\tau)}$ qui représente en quelque sorte la corrélation moyenne entre les perturbations aux

instants t et $t - \tau$. D'après la définition du temps de corrélation τ_c , cette quantité est nulle dès que $\tau \gg \tau_c$. Nous poserons

$$\overline{Q(t) \cdot Q(t-\tau)} = \overline{Q(t) \cdot Q(t)} e^{-\tau/\tau_c}. \quad (4)$$

$Q(t)$ étant une fonction aléatoire stationnaire, $\overline{Q(t) \cdot Q(t)}$ ne dépend pas de t . Dans le calcul de cette expression interviennent des quantités de 2 types

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{q(t) \cdot q(t)} = q^2 \\ \overline{Y_2^r(t) Y_2^s(t)} = \int Y_2^r(0, \varphi) Y_2^s(0, \varphi) d\Omega = \delta_{r,-s}. \end{array} \right. \quad (5a)$$

(La relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques est utilisée dans 5b.)

3. **Évolution de la matrice densité.** — Le hamiltonien total agissant sur un noyau est donc de la forme

$$\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}(t).$$

$\mathcal{H}_0 = \omega_f I_z$ est l'interaction Zeeman avec le champ statique ; $\mathcal{H}(t)$, l'interaction responsable de la relaxation qui est nulle lorsque l'atome est entre 2 parois, égale à $Q(t)$ lorsque l'atome est sur la paroi.

D'après la théorie générale de la relaxation dans les liquides et les gaz (2), l'équation d'évolution de la matrice densité représentant l'ensemble des noyaux s'écrit

$$\frac{d\rho}{dt} = - \int_0^\infty [\mathcal{H}^*(t), [\mathcal{H}^*(t-\tau) \rho(t)]] d\tau. \quad (6)$$

Dans l'expression (6), $\rho(t)$ et $\mathcal{H}^*(t)$ sont écrits en représentation d'interaction par rapport à \mathcal{H}_0 : $\mathcal{H}^*(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t}$. La moyenne est prise sur l'ensemble de tous les atomes. Comme $\mathcal{H}(t)$ n'est différent de zéro que pour les atomes se trouvant sur la paroi à l'instant t , il vient

$$\frac{d\rho}{dt} = - \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_v} \int_0^\infty \overline{[Q^*(t), [Q^*(t-\tau), \rho(t)]]} d\tau \quad (7)$$

la moyenne étant prise alors sur l'ensemble des atomes se trouvant sur la paroi. On a par ailleurs :

$$\begin{aligned} Q^*(t) &= e^{i\mathcal{H}_0 t} Q(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t} = \\ &= - \frac{eqQ_0}{I(2I-1)} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_r e^{ir\omega_f t} A^r Y_2^{-r}(0, \varphi). \end{aligned} \quad (8)$$

Il vient alors

$$\frac{d\rho}{dt} = - \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_v} \left[\frac{Q_0}{I(2I-1)} \right]^2 \frac{\pi}{5} \sum_{r,s} [A^r, [A^s, \rho(t)]] e^{i(r+s)\omega_f t} \int_0^\infty e^{-s\omega_f \tau} \overline{q(t)q(t-\tau)} \overline{Y_2^{-r}(t) \cdot Y_2^{-s}(t-\tau)} d\tau. \quad (9)$$

D'après (4), (5a) et (5b), l'intégrale en τ s'écrit :

$$q^2 \delta_{r,-s} \int_0^\infty e^{-\tau/\tau_c + ir\omega_f \tau} d\tau = q^2 \delta_{r,-s} \frac{\tau_c}{1 + (r\omega_f \tau_c)^2}. \quad (10)$$

(Nous avons négligé la partie imaginaire de l'intégrale qui représente un déplacement des niveaux d'énergie très petit devant leur largeur.)

Il vient alors finalement pour l'équation d'évolution de la matrice densité

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{36} \sum_r J_r [A^r, [A^{-r}, \rho(t)]] \quad (11)$$

avec

$$J_r = J_{-r} = \frac{36\pi}{5} \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_v} \left[\frac{eqQ_0}{I(2I-1)} \right]^2 \frac{\tau_c}{1 + (r\omega\tau_c)^2} \quad (12)$$

En explicitant (11) et en désignant par a, b, c, d les 4 sous-niveaux $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ (fig. 1), nous obtenons

Éléments diagonaux :

$$\begin{cases} \frac{d\rho_{aa}}{dt} = -J_1(\rho_{aa} - \rho_{bb}) - J_2(\rho_{aa} - \rho_{cc}) \\ \frac{d\rho_{bb}}{dt} = -J_1(\rho_{bb} - \rho_{aa}) - J_2(\rho_{bb} - \rho_{dd}) \end{cases} \quad (13a)$$

et en plus les deux autres équations qui s'en déduisent en changeant partout a en d et b en c .

Éléments non diagonaux :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \rho_{bc} = -(J_1 + J_2) \rho_{bc} \\ \frac{d}{dt} \rho_{ad} = -(J_1 + J_2) \rho_{ad} \\ \frac{d}{dt} \rho_{ab} = -(J_0 + J_1 + J_2) \rho_{ab} + J_2 \rho_{cd} \\ \frac{d}{dt} \rho_{ac} = -(J_0 + J_1 + J_2) \rho_{ac} - J_1 \rho_{bd} \end{cases} \quad (13b)$$

et en plus, les équations qui s'en déduisent en changeant partout a par d et b par c .

Notons que les systèmes d'équations (13) sont séculaires.

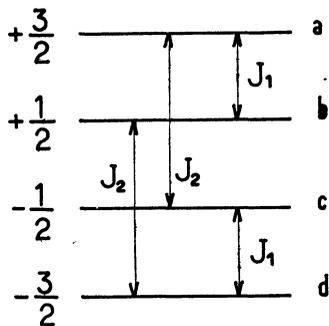


FIG. 1.

4. Interprétation physique des équations de relaxation. — a) RELAXATION LONGITUDINALE. — Il ressort immédiatement des équations (13a) que l'interaction quadrupolaire induit des transitions à 1 quantum entre a et b , c et d ; des transitions à

2 quanta entre a et c , b et d avec des probabilités par unité de temps respectivement égales à J_1 et J_2 . (Il n'y a pas de transitions entre b et c , et a et d .)

Dans l'expression de $J_1(J_2)$, figure la valeur de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $e^{-\tau/\tau_c}$ pour $\omega = \omega_f$ ($\omega = 2\omega_f$). Ceci se comprend bien physiquement : Lorsqu'une transition nécessite une énergie ω , cette transition est d'autant plus aisée que le spectre de Fourier de la perturbation est plus important à la fréquence $\omega/2\pi$.

Les temps de relaxation longitudinaux sont les inverses des valeurs propres de la matrice associée au système (13a). La diagonalisation de ce système ne présente aucune difficulté. En posant $X = \rho_{aa} - \rho_{bb}$, $Y = \rho_{bb} - \rho_{cc}$, $Z = \rho_{cc} - \rho_{dd}$, il vient

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} (X - Z) = -2(J_1 + J_2) (X - Z) \\ \frac{d}{dt} (X + Z) = -2J_1 (X + Z) \\ \frac{d}{dt} \left(Y + \frac{X + Z}{2} \right) = -2J_2 \left(Y + \frac{X + Z}{2} \right). \end{cases} \quad (14)$$

Il y a ainsi 3 temps de relaxation longitudinaux différents : $1/2(J_1 + J_2)$, $1/2J_1$, $1/2J_2$.

Ces temps de relaxation dépendent du champ magnétique statique par l'intermédiaire de $\omega_f \tau_c$ et de $2\omega_f \tau_c$. L'étude de leur variation avec H_0 doit donc permettre de déterminer le temps de corrélation τ_c .

Notons que dans une expérience « d'alignement nucléaire », on a toujours $\rho_{aa} = \rho_{dd}$, $\rho_{bb} = \rho_{cc}$; ce qui entraîne $Y \equiv 0$, $X + Z \equiv 0$. Dans une expérience d'alignement n'intervient donc qu'un seul temps de relaxation longitudinal qui est égal à $1/2(J_1 + J_2)$.

Enfin, dans le cas du « rétrécissement extrême », $\omega_f \tau_c \ll 1$, on a $J_0 = J_1 = J_2 = J$. Il n'y a plus alors que 2 temps de relaxation différents $1/4J$ et $1/2J$.

b) RELAXATION TRANSVERSALE. — Au second membre de l'équation donnant l'évolution dans le temps d'un élément non diagonal $\rho_{\mu\mu'}$, figure tout d'abord un terme proportionnel à $\rho_{\mu\mu'}$, qui décrit la destruction de « cohérence » entre les niveaux μ et μ' sous l'influence de la relaxation. Nous analyserons ce terme en premier lieu.

Une première cause de disparition de la cohérence entre μ et μ' réside dans la durée de vie finie de ces niveaux, sous l'effet de la relaxation longitudinale. Sur la figure 1, on voit que la somme des probabilités de transition partant de chaque sous-niveau est la même pour chaque sous-niveau et vaut $J_1 + J_2$. La demi-somme des inverses des durées de vie pour un couple de niveaux quel-

conques est donc aussi $J_1 + J_2$. Nous retrouvons bien ce terme dans le coefficient de $\rho_{\mu\mu'}$ pour chacune des équations (13b).

Il existe une deuxième cause de destruction de $\rho_{\mu\mu'}$: Par suite du déplacement des niveaux d'énergie sous l'effet de l'interaction quadrupolaire (terme A^0 du hamiltonien Q), l'écart d'énergie entre les niveaux μ et μ' varie. Cette variation n'est pas la même pour tous les noyaux. Sa valeur moyenne est nulle ($\overline{Q(t)} = 0$), mais sa valeur quadratique moyenne ne l'est pas. Il s'ensuit que la raie spectrale $\mu\mu'$ n'est pas déplacée mais présente un certain « élargissement inhomogène » (qui est d'ailleurs considérablement « réduit par le mouvement »). Cet effet est décrit dans les équations (13b) par le terme J_0 (terme adiabatique). On constate sur les équations (13b) que cet effet n'existe pas pour ρ_{bc} et ρ_{ad} . Ceci se comprend aisément : En effet, le déplacement quadrupolaire des sous-niveaux nucléaires ne dépend que de $|\mu|$. (Le terme A_0 du hamiltonien Q ne dépend que de I_z^2 .) Il est donc toujours le même pour b et c d'une part, pour a et d de l'autre. Les raies spectrales bc et ad ne peuvent donc présenter aucun élargissement inhomogène.

Enfin, nous voyons sur les équations (13b) l'existence d'un couplage entre ρ_{ab} et ρ_{cd} , le coefficient de couplage étant J_2 . Ce terme représente un transfert possible de « cohérence » du couple de sous-niveaux cd au couple ab sous l'effet de la relaxation. Un tel transfert nécessitant une énergie $2\omega_I$, il est normal que le coefficient de couplage fasse intervenir J_2 . Les mêmes considérations s'appliquent pour le terme de couplage, J_1 , entre ρ_{ac} et ρ_{bd} .

Les temps de relaxation transversaux s'obtiennent en diagonalisant le système (13b). Un premier temps de relaxation, $1/(J_1 + J_2)$, est associé aux deux premières équations. On déduit aisément des autres équations que

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(\rho_{ab} + \rho_{cd}) = -(J_0 + J_1)(\rho_{ab} + \rho_{cd}) \\ \frac{d}{dt}(\rho_{ab} - \rho_{cd}) = -(J_0 + J_1 + 2J_2)(\rho_{ab} - \rho_{cd}) \\ \frac{d}{dt}(\rho_{ac} + \rho_{bd}) = -(J_0 + 2J_1 + J_2)(\rho_{ac} + \rho_{bd}) \\ \frac{d}{dt}(\rho_{ac} - \rho_{bd}) = -(J_0 + J_2)(\rho_{ac} - \rho_{bd}). \end{cases} \quad (15)$$

Il y a ainsi 5 temps de relaxation transversaux différents,

$$1/(J_1 + J_2), \quad 1/(J_0 + J_1), \quad 1/(J_0 + J_2), \\ 1/(J_0 + 2J_1 + J_2), \quad 1/(J_0 + J_1 + 2J_2).$$

L'étude de leur variation avec le champ H_0 doit permettre de déterminer τ_0 .

Dans une expérience d'alignement [1], les symétries sont telles que

$$\rho_{bc} = \rho_{ad} = \rho_{ab} + \rho_{cd} = \rho_{ac} - \rho_{bd} = 0.$$

N'interviennent plus alors que deux temps de relaxation transversaux

$$1/(J_0 + J_1 + 2J_2) \text{ et } 1/(J_0 + 2J_1 + J_2).$$

Enfin, dans le cas du rétrécissement extrême ($\omega_I \tau_0 \ll 1$), on a $J_0 = J_1 = J_2 = J$, et il n'y a plus que deux temps de relaxation transversaux différents $1/2J$ et $1/4J$.

B. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. **Méthodes utilisées.** — Les techniques expérimentales ayant déjà été décrites par ailleurs [1], [4], nous nous contenterons ici de les rappeler très brièvement.

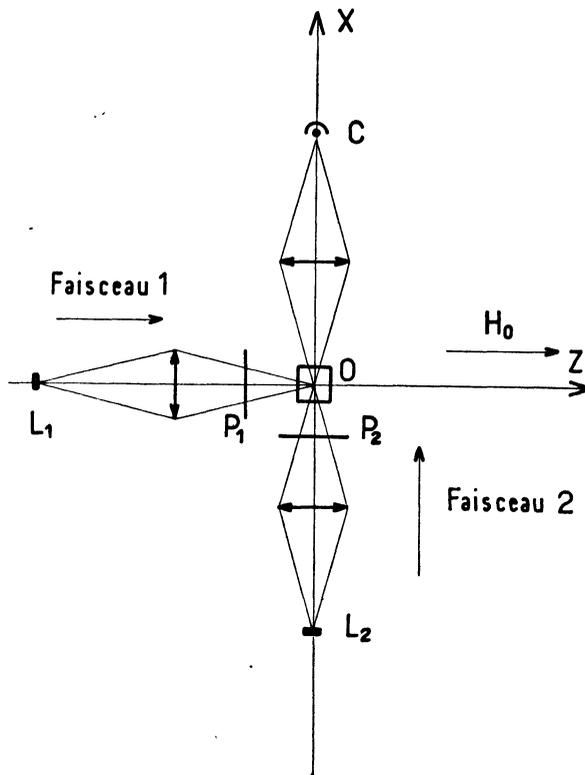


FIG. 2.

Le faisceau 1 (fig. 2) effectue le pompage optique de la vapeur de mercure contenue dans la cellule de résonance O. Si la polarisation donnée par P_1 est la polarisation circulaire droite (ou gauche), les atomes sont concentrés dans le sous-niveau Zeeman $+3/2$ (ou $-3/2$). On réalise ainsi une *orientation nucléaire*. Si le faisceau 1 n'est pas polarisé, la symétrie de l'excitation est telle que des différences de populations ne peuvent être

obtenues qu'entre sous-niveaux de $|\mu\rangle$ différents. On réalise ainsi un *alignement nucléaire*.

Au moyen d'une cellule photoélectrique C, on mesure l'absorption par la vapeur d'un autre faisceau, le faisceau 2, dirigé suivant Ox et polarisé par P_2 . Lorsqu'on effectue la résonance magnétique avec un champ de radiofréquence $H_1 e^{i\omega t}$ (ω voisin de ω_r), des différences de populations ayant été réalisées entre les sous-niveaux Zeeman grâce au faisceau 1, on observe dans le courant photoélectrique de C des composantes modulées aux fréquences $\omega/2\pi$ et $2\omega/2\pi$. Ces modulations, amplifiées sélectivement, constituent des signaux qui sont des combinaisons linéaires simples des *éléments non diagonaux* de la matrice densité [4], et dont l'expression, qui dépend de la polarisation donnée par P_2 , sera donnée plus loin. On mesure l'amortissement de ces signaux lorsqu'on coupe rapidement et simultanément la radiofréquence et le faisceau de pompage 1. Cet amortissement est dû, d'une part à la relaxation transversale thermique, d'autre part à la « relaxation transversale optique » [4] associée au faisceau 2. En recommençant l'expérience pour différentes intensités lumineuses du faisceau 2, et en extrapolant à intensité lumineuse nulle, on en déduit aisément les *temps de relaxation transversaux thermiques*.

Un photomultiplicateur, non représenté sur la figure, est disposé suivant la direction Oy perpendiculaire à Oz et Ox. Il permet de mesurer la lumière de fluorescence émise par la vapeur. La composante continue de ce signal est une combinaison linéaire simple des éléments diagonaux de la matrice densité. Les phénomènes transitoires observés sur ce signal lors de la coupure du champ de radiofréquence permettent de mesurer les *temps de relaxation longitudinaux thermiques*.

Remarque : Pour les expériences d'alignement, il est possible d'utiliser uniquement le faisceau 2. Lorsque la lampe L_2 est une lampe à ^{198}Hg (qui excite sélectivement la composante hyperfine 3/2 de ^{201}Hg) et que la polarisation donnée par P_2 est la polarisation π (vecteur électrique parallèle à Oz), le taux d'alignement est particulièrement important. (A la limite, pour une intensité lumineuse très forte, on obtient $\rho_{bb} = 9\rho_{aa}$.)

2. Les signaux de détection optique. — La théorie quantique du cycle de pompage optique [4] permet de calculer la quantité de lumière de polarisation e_{λ_0} , $L_A(e_{\lambda_0})$, absorbée par unité de temps par la vapeur

$$L_A(e_{\lambda_0}) \sim \sum_{\mu\mu'} A_{\mu\mu'}(e_{\lambda_0}) \cdot \rho_{\mu\mu'} e^{-i(\mu' - \mu)\omega t}.$$

Les $A_{\mu\mu'}(e_{\lambda_0})$ sont des coefficients sans dimension qui dépendent uniquement de la polarisation e_{λ_0} et de la composante hyperfine particulière étudiée.

Dans les expériences d'*orientation*, la lampe L_1

est remplie de ^{201}Hg , la lampe L_2 de ^{204}Hg (elle excite sélectivement la composante hyperfine 5/2 de ^{201}Hg). La polarisation donnée par P_2 au faisceau 2 est circulaire droite par rapport à Ox. On montre que dans ces conditions la modulation détectée par C à la fréquence $\omega/2\pi$ est proportionnelle à

$$\sqrt{3}(\rho_{ab} + \rho_{ca}) + 2\rho_{bc}.$$

Dans les expériences d'*alignement*, le faisceau 2, polarisé en π , est seul utilisé (la lampe L_2 est une lampe à ^{198}Hg qui excite sélectivement la composante 3/2 de ^{201}Hg). Le courant photoélectrique de C ne comporte aucune modulation lorsque le faisceau 2 est polarisé en π . Cependant, si l'on dispose entre 0 et C un polaroïd analyseur dont l'axe est à 45° de Oy et Oz, il apparaît des modulations à $\omega/2\pi$ et $2\omega/2\pi$ dont on peut montrer qu'elles sont proportionnelles à

$$\rho_{ab} - \rho_{ca}, \quad \rho_{ac} + \rho_{bd}.$$

Rappelons enfin que dans les expériences d'alignement, la composante continue du signal de fluorescence est proportionnelle à $\rho_{aa} - \rho_{bb}$.

3. Résultats expérimentaux. — a) EXPÉRIENCES D'ALIGNEMENT. — Les quantités dont nous mesurons l'amortissement sous l'effet de la relaxation sont donc

$$\begin{aligned} \rho_{ab} - \rho_{ca} & \text{ (Modulation à } \omega/2\pi) \\ \rho_{ac} + \rho_{bd} & \text{ (Modulation à } 2\omega/2\pi) \\ \rho_{aa} - \rho_{bb} & \text{ (Lumière de fluorescence).} \end{aligned}$$

D'après le modèle théorique précédent (équations (14) et (15)), chacune de ces quantités s'amortit avec une seule constante de temps. L'inverse de cette constante de temps est égale à

$$\begin{aligned} J_0 + J_1 + 2J_2 & \text{ pour } \rho_{ab} - \rho_{ca} \\ J_0 + 2J_1 + J_2 & \text{ pour } \rho_{ac} + \rho_{bd} \\ 2J_1 + 2J_2 & \text{ pour } \rho_{aa} - \rho_{bb}. \end{aligned}$$

Nous avons effectivement vérifié que l'amortissement des signaux de modulation et de fluorescence était bien exponentiel.

Nous avons porté sur la figure 3 les résultats expérimentaux relatifs à la variation avec le champ des inverses des temps de relaxation associés à $\rho_{ab} - \rho_{ca}$ et $\rho_{aa} - \rho_{bb}$. Nous trouvons que ces 2 quantités sont égales et ne varient pas dans le domaine de champ exploré.

Nous avons également mesuré (sur la modulation à $2\omega/2\pi$) l'amortissement de $\rho_{ac} + \rho_{bd}$. Nous trouvons là encore une constante de temps d'amortissement égale aux précédentes et ne variant pas avec le champ.

Ces résultats sont compatibles avec les prévisions théoriques. Ils prouvent que dans le domaine de

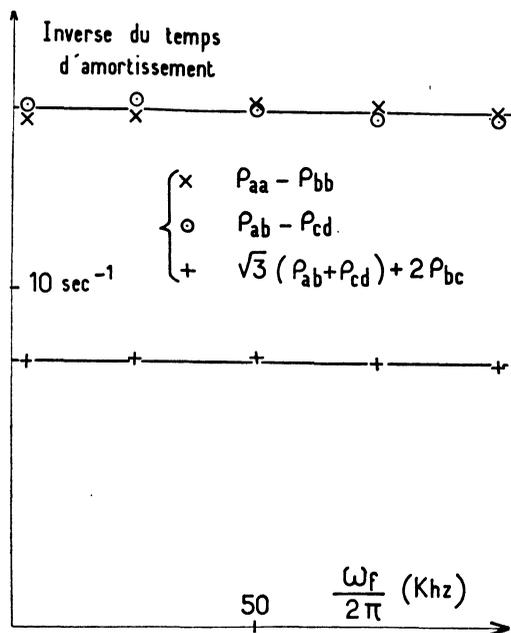


FIG. 3.

champ magnétique que notre aimant permet d'explorer, la condition $\omega_f \tau_c \ll 1$, condition de rétrécissement extrême, est réalisée. On a alors

$$J_0 = J_1 = J_2 = J$$

et, par suite

$$J_0 + J_1 + 2J_2 = J_0 + 2J_1 + J_2 = 2J_1 + 2J_2 = 4J.$$

b) EXPÉRIENCES D'ORIENTATION. — La quantité mesurée est alors $\sqrt{3}(\rho_{ab} + \rho_{cd}) + 2\rho_{bc}$.

D'après les prévisions théoriques (équations 15), $\rho_{ab} + \rho_{cd}$ s'amortit avec la constante de temps $1/(J_0 + J_1)$; ρ_{bc} avec la constante de temps $1/(J_1 + J_2)$.

Comme nous sommes dans les conditions du rétrécissement extrême, $J_0 + J_1 = J_1 + J_2 = 2J$. $\sqrt{3}(\rho_{ab} + \rho_{cd}) + 2\rho_{bc}$ s'amortit avec donc une seule constante de temps dont l'inverse est égale à $2J$.

L'expérience confirme bien ces prédictions. Nous voyons sur la figure 3 que l'inverse du temps d'amortissement relatif à $\sqrt{3}(\rho_{ab} + \rho_{cd}) + 2\rho_{bc}$ ne varie pas avec le champ et a une valeur 2 fois plus petite que celle trouvée pour $\rho_{ab} - \rho_{cd}$, $\rho_{aa} - \rho_{bb}$.

c) LARGEURS LIMITES DES RAIES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — L'étude des phénomènes transitoires observés sur la modulation du courant photo-électrique de C permet ainsi de mesurer très rapidement et très simplement les différents temps de relaxation transversaux.

Une autre méthode [1] (celle utilisée par Cagnac dans son étude de la relaxation de ²⁰¹Hg), consiste à mesurer les largeurs des raies de résonance magnétique. Cette méthode est beaucoup plus longue

car elle nécessite une double extrapolation : Avant d'extrapoler à intensité lumineuse nulle, il faut, pour chaque valeur de cette intensité lumineuse, tracer un réseau de courbes de résonance magnétique correspondant à diverses valeurs de l'amplitude H_1 du champ de radiofréquence et extrapoler pour la valeur $H_1 = 0$.

Cagnac observait ainsi que les largeurs limites obtenues après cette double extrapolation étaient environ $1,9 \pm 0,2$ fois plus petites en orientation qu'en alignement. Nous pouvons essayer de comprendre ce résultat à partir du modèle théorique précédent : Une telle interprétation nécessite un calcul de forme de raie, c'est-à-dire un calcul beaucoup plus compliqué. Il faut en effet écrire l'équation d'évolution de la matrice densité sous l'effet simultané de la radiofréquence, du pompage optique et de la relaxation thermique, puis chercher la solution correspondant au régime stationnaire. Si, par suite des symétries, les calculs se simplifient considérablement dans le cas de l'alignement, ils demeurent inextricables dans le cas de l'orientation (16 équations à 16 inconnues).

Plutôt que de calculer la forme de raie exacte, nous avons mis la solution sous forme d'un développement limité par rapport à l'intensité lumineuse I et l'amplitude du champ de radiofréquence H_1 . Les calculs deviennent alors beaucoup plus simples et permettent la détermination de la « forme de raie limite » pour I et H_1 tendant vers zéro. Dans le cas du rétrécissement extrême, nous obtenons ainsi par cette méthode les forme de raie limites suivantes :

Alignement :

$$\frac{(4J)^2}{(\omega - \omega_f)^2 + (4J)^2}$$

Orientation :

$$0,215 \frac{(4J)^2}{(\omega - \omega_f)^2 + (4J)^2} + 0,785 \frac{(2J)^2}{(\omega - \omega_f)^2 + (2J)^2}$$

Le rapport entre les largeurs à mi-hauteur des deux courbes théoriques ainsi calculées est de 1,75, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale $1,9 \pm 0,2$.

Nous voyons donc finalement que nous pouvons interpréter tous les faits expérimentaux dans le cadre du modèle théorique précédent.

4. Conclusions sur les paramètres physiques de la théorie : τ_c , τ_s , q . — Un certain nombre de conclusions concernant les valeurs de τ_c , τ_s , q peuvent être tirées des résultats précédents.

a) Les différents temps de relaxation mesurés sont indépendants du champ dans un domaine allant de 0 à 350 gauss. Ceci permet d'affirmer que τ_c est inférieur à 10^{-7} s. (Cette valeur est obtenue en écrivant que pour le champ maximum étudié, $\omega_f \tau_c \leq 0,1$.) Rappelons que pour l'iso-

tope ^{199}Hg , une variation importante du temps de relaxation longitudinal se produit dans le même domaine de champ.

Le temps de corrélation n'est donc pas le même pour les deux isotopes. Ceci n'a d'ailleurs rien de surprenant puisque les deux mécanismes de relaxation sont complètement différents.

Remarquons qu'il serait très intéressant d'augmenter le domaine de champ exploré. La possibilité de réaliser un alignement nucléaire avec des faisceaux lumineux perpendiculaires au champ magnétique permet d'envisager l'emploi d'électroaimants. L'exploration d'un domaine de champ allant de 0 à 30 000 gauss doit permettre de mesurer le temps de corrélation s'il est supérieur à quelques 10^{-9} s.

b) On peut par contre penser raisonnablement que le temps de séjour τ_s est le même pour les deux isotopes puisqu'il dépend uniquement du processus d'adsorption de l'atome de mercure sur la paroi et qu'il ne fait intervenir par suite que les électrons. Ce temps de séjour est supérieur aux différents temps de corrélation, aussi bien celui de ^{201}Hg que celui de ^{199}Hg . La détermination du temps de corrélation de ^{199}Hg , qui est le plus long des deux, devrait donc permettre de fixer une *limite inférieure* à τ_s .

Nous disposons par ailleurs d'une *limite supérieure* de τ_s : τ_s est en effet inférieur au temps de vol τ_v (dans nos expériences, τ_v est de l'ordre de 10^{-4} s). Pour démontrer que $\tau_s < \tau_v$, il suffit de se souvenir que les temps de relaxation observés sont proportionnels aux dimensions géométriques de la cellule, donc à τ_v . Or, d'après la formule (12), les quantités $1/J$ (et par suite les temps de relaxation) ne sont proportionnelles à τ_v que si $\tau_s \ll \tau_v$.

Il est donc finalement possible de fixer une limite supérieure et inférieure au temps de séjour τ_s .

c) En égalant la valeur expérimentale trouvée pour les temps de relaxation en alignement à l'expression théorique $1/4J$, on obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{0,065} = \frac{16\pi}{5} \frac{\tau_c \tau_s e^2 q^2 Q_0^2}{\tau_v \hbar^2}$$

En remplaçant dans cette expression τ_v , e , Q_0 , \hbar par leurs valeurs numériques : $\tau_v = 10^{-4}$ s, $e = 4,8 \times 10^{-10}$ e. s. u., $Q_0 = 0,5 \times 10^{-24}$ cm², $\hbar = 10^{-27}$ cgs, on obtient une relation numérique entre les 3 paramètres de la théorie τ_c , τ_s , q .

$$\tau_c \tau_s q^2 = 2,7 \times 10^9 \text{ CGS.}$$

Si l'on connaît τ_c , τ_s cette relation doit permettre de déterminer q . Pour fixer les idées, prenons $\tau_c = 10^{-12}$ s (période d'une vibration thermique à 300 °K). $\tau_s = 10^{-6}$ s (valeur approximative déterminée par Cagnac [1] pour le temps de corrélation de ^{199}Hg). Nous trouvons alors

$$q = 5,2 \times 10^{13} \text{ CGS,}$$

ou encore, de façon plus imagée, une valeur correspondant au gradient de champ créé par un électron à une distance de 2,65 Å. Cette valeur ne semble pas déraisonnable.

CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons dire que le modèle théorique développé ici permet d'interpréter de façon quantitative l'ensemble de faits expérimentaux observés sur l'isotope ^{201}Hg . L'hypothèse d'un mécanisme de relaxation quadrupolaire se trouve ainsi confirmée de façon précise. Un certain nombre de renseignements sont également obtenus sur les paramètres physiques microscopiques intervenant dans la théorie. On trouve ainsi que le temps de corrélation de ^{201}Hg est plus petit que celui de ^{199}Hg et qu'il est inférieur à 10^{-7} s. Des relations numériques entre les divers paramètres physiques sont obtenues. Cette étude peut donc se révéler utile pour une théorie qui essaierait de calculer le processus même d'adsorption de l'atome de mercure sur la paroi.

L'auteur tient à remercier MM. J. Brossel et B. Cagnac pour les discussions fructueuses qui ont été à l'origine de ce travail ; ainsi que pour les conseils et l'aide qu'ils n'ont cessé ensuite de lui prodiguer.

Manuscrit reçu le 19 avril 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CAGNAC (B.), *Thèse*, Paris, 1960 ; *Ann. Physique*, 1961, **6**, 467.
BROSSEL (J.), *Year Book Phys. Soc.*, London, 1960, p. 1.
- [2] ABRAGAM (A.), *The principle of nuclear magnetism*, Oxford University Press, chap. 8.
- [3] DEHMELT (H. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1924.
BELL (W. E.) et BLOOM (A. L.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1559.
- [4] COHEN-TANNOUJJI (C.), *Thèse*, Paris, 1962 ; *Ann. Physique*, 1962, **7**, 423 et 469.
- [5] BOUCHIAT (M. A.), *J. Physique Rad.*, 1963, **24**, p. 379 et p. 611.