

UNIVERSITÉ DE PARIS

THÈSE

présentée

DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3^{ÈME} CYCLE

Spécialité : **SPECTROSCOPIE**

par

Françoise SEEUWS

Élève de l'École Normale Supérieure de jeunes filles

RELAXATION DU
RUBIDIUM PAR COLLISIONS
CONTRE UN GAZ RARE

SOUTENUE LE

1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM. A. KASTLER, Président

J. BROSSEL

R. CHABBAL

} *Examineurs*

RELAXATION DU RUBIDIUM

EN PRESENCE D'UN GAZ RARE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure pendant l'année 1964 - 1965.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur KASTLER et Monsieur le Professeur BROSSEL d'avoir bien voulu m'accueillir dans leur laboratoire .

Madame BOUCHIAT m'a permis de participer à ses recherches et m'a guidée tout au long de cette année : je lui en suis très reconnaissante .

Je remercie aussi tous les chercheurs et techniciens du laboratoire, et tout particulièrement Madame Berland et Monsieur Faroux, qui m'ont conseillée et aidée .

Mademoiselle Lariau s'est chargée de la frappe de ce mémoire : qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude .

Enfin, je voudrais ne pas oublier Mireille Fehrenbach, qui a accepté de vérifier mes calculs et m'a aidée à terminer ce travail .

INTRODUCTION

Les premières expériences de pompage optique effectuées sur une vapeur alcaline contenue dans une cellule ont montré que toute collision d'un atome contre une paroi de verre produisait sa désorientation : soit par réaction chimique, soit par condensation de l'atome sur la paroi. Le temps de relaxation est dans ces conditions, le temps qui sépare 2 collisions successives contre la paroi, ou temps de vol moyen $\frac{\lambda}{v}$. Deux méthodes ont été proposées qui permettent d'allonger considérablement ce temps de relaxation.

La première consiste à recouvrir la paroi d'un enduit de paraffine saturée (19) : l'expérience a montré que, pour perdre son orientation, un atome doit subir 1000 à 10.000 collisions contre un tel enduit (1). Dans le cas de Rb, la cause résiduelle de la relaxation tient à l'existence des moments magnétiques nucléaires des atomes d'hydrogène de la paraffine : ceux-ci créent, au voisinage de la paroi, des champs magnétiques qui sont fonction aléatoire du temps. Lorsqu'un atome frappe la paroi, il est soumis à une perturbation magnétique : si, dans le spectre de Fourier de cette perturbation, se trouve l'une de ses fréquences propres, une transition peut être induite et l'atome peut perdre son orientation. Lorsque les protons de la paraffine sont remplacés par des deutons de moments magnétiques nucléaires plus faibles, l'atome est soumis à des champs magnétiques moins intenses, et les temps de relaxation deviennent plus longs.

La seconde méthode consiste à opérer en présence d'un gaz étranger (20) : lorsque le libre parcours moyen d'un atome de

..., ...

rubidium dans ce gaz est très petit devant les dimensions de la cellule, le temps qui s'écoule entre deux collisions contre la paroi est nettement allongé, et l'influence désorientatrice de celle-ci considérablement réduite. Mais les nombreux chocs que subit l'atome de rubidium contre les molécules du " gaz tampon " sont aussi une cause de relaxation : l'expérience a montré qu'il fallait environ 10^8 collisions entre les atomes ou molécules de nombreux gaz (tels les gaz rares, l'azote) et un atome de rubidium pour provoquer sa désorientation. Les résultats expérimentaux (7) et théoriques (8) semblent indiquer que l'interaction désorientatrice est ici encore une perturbation magnétique agissant sur l'atome lors de la collision. Si la pression du gaz tampon est suffisamment grande, l'influence désorientatrice de la paroi devient négligeable, et les collisions Rb gaz tampon sont pratiquement la seule cause de relaxation.

La relaxation d'une vapeur de rubidium optiquement orientée dans une cellule enduite de paraffine en l'absence de gaz a déjà fait l'objet d'une étude théorique et expérimentale (1). Dans le présent mémoire nous nous intéressons à la relaxation de Rb dans une cellule enduite de paraffine et contenant un gaz rare.

Plus précisément, d'un point de vue théorique, nous nous proposons de calculer l'influence de la pression du gaz sur l'évolution dans le temps de la valeur moyenne d'un observable Ω , lorsque la relaxation a pour cause les deux processus suivants : d'une part, les collisions contre la paroi après diffusion dans le gaz, d'autre part les collisions entre un atome de Rb et un atome de gaz rare. Nous supposons que, dans ces 2 cas, l'interaction désorientatrice est une interaction aléatoire faible de type magnétique.

Le résultat du calcul s'exprime en fonction de plusieurs paramètres :

.../...

- le temps de relaxation T_i de $\langle Q_i \rangle$ par collisions contre la paroi en l'absence de gaz.
- le coefficient de diffusion dans le gaz D_0
- la section efficace de désorientation Rb - gaz rare σ

D'un point de vue expérimental, nous cherchons à étudier l'évolution de $\langle Q_i \rangle$ en l'absence de gaz puis en présence de gaz à des pressions de plus en plus fortes. Si les résultats expérimentaux relatifs aux différentes observables Q_i sont conformes aux prévisions théoriques, la confrontation des résultats expérimentaux et théoriques permettra de déterminer D_0 et σ .

L'étude de la relaxation d'une vapeur d'alcalin en présence d'un gaz étranger a déjà fait l'objet de très nombreuses publications [références (2) à (14)]. Certaines sont même relatives au cas précis qui nous intéresse : celui de Rb et du gaz rare Hé- lium. Cependant, plusieurs raisons justifient pleinement que cette étude soit reprise de la manière envisagée plus haut.

1) Jusqu'à présent, l'étude expérimentale a été faite en choisissant des parois de verre nues, donc totale- ment désorientantes. Une seule expérience est relative à une cellule enduite de tétracontane mais l'auteur signale que l'enduit était contaminé(5).

D'autre part, les calculs théoriques publiés à l'heure actuelle supposent toujours qu'une seule collision sur la paroi suffit à désorienter l'atome. L'étude expérimentale que nous entreprenons concerne au contraire des parois très peu désorientantes et le calcul théorique doit tenir compte des propriétés de relaxation de la paroi en l'absence de gaz : les résultats pourront ainsi montrer l'influence

.../...

de la qualité de la paroi sur la valeur des constantes de temps de relaxation dans la zone des faibles pressions.

En outre, nous avons vu plus haut, que les deux méthodes (enduit recouvrant la paroi ou gaz tampon) employées séparément ont provoqué des allongements notables du temps de relaxation; il serait intéressant de savoir si leur emploi simultané peut présenter un intérêt pratique.

2) Il règne à l'heure actuelle une très grande dispersion dans les valeurs de sections efficaces de désorientation Rb -gaz rare qui ont été proposées par divers expérimentateurs : d'une publication à l'autre, la valeur de σ est modifiée dans un rapport allant jusqu'à 20 (voir tableau I) donc bien supérieur à l'incertitude des mesures.

En lisant les mémoires correspondants, on remarque que certaines précautions essentielles ont été omises au cours des expériences, ce qui peut expliquer une telle dispersion.

Tout d'abord, la mesure d'une constante de temps n'a de sens que si elle se rapporte à une observable bien définie. En effet le calcul (1) de la relaxation causée par une interaction aléatoire magnétique faible montre que deux observables distinctes peuvent relaxer avec des constantes de temps très différentes. En outre, plusieurs constantes de temps peuvent intervenir dans la relaxation d'une observable donnée. Il y en a 2 par exemple pour $\langle S_z \rangle$, T_e et T_n qui sont dans un rapport $\frac{(2I+1)^2}{2}$ (8 pour ^{87}Rb , 18 pour ^{85}Rb , 32 pour Cs) lorsque le temps de corrélation est très court, (comme c'est le cas pour la relaxation lors des collisions contre un atome de gaz rare) . Pour que l'on puisse observer $\langle S_z \rangle$ à l'aide de mesures optiques, il faut que les caractéristiques du faisceau lumineux détecteur

.../...

Nom de l'auteur	Franzen-Little	Arditi-Carver	Bernheim	Herman (étude théorique)	Franz reprend l'étude de Franzen-Little en opérant dans un meilleur vide
Références	(5)	(6)	(7)	(8)	(10)
isotope	Rb naturel	⁸⁷ Rb	Rb naturel		Rb naturel
observable	non précisée	différence de population entre les niveaux : F=1 mF=0 F=2 mF=0	non précisée		non précisée
valeur donnée pour σ cm ²					
Rb-He			$6,2 \cdot 10^{-25}$	$3,8 \cdot 10^{-24}$	$3,3 \cdot 10^{-25}$
Rb-Ne	$5,2 \cdot 10^{-23}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$		$3,8 \cdot 10^{-23}$	$3,3 \cdot 10^{-24}$
Rb-Ar	$3,7 \cdot 10^{-22}$	$0 \cdot 10^{-22}$		$1,9 \cdot 10^{-21}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$
Rb-Kr	$5,9 \cdot 10^{-21}$			$4,8 \cdot 10^{-21}$	$7,3 \cdot 10^{-21}$
Rb-Xe	$1,3 \cdot 10^{-20}$			$1,0 \cdot 10^{-20}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$
valeur du coefficient de diffusion D ₀ cm/ s					
Rb-He		0,6	0,54		$0,68^{+0,20}$
Rb-Ne	0,31	0,31			$0,48^{+0,10}$
Rb-Ar	0,24	0,22			$0,37^{+0,08}$
Rb-Kr					
Rb-Xe					
Température	47°C	40°C	50°C		67°C
ordre de grandeur de k ₀ d'après (18) et (25)	25				60

TABLEAU 1.

satisfassent à des conditions bien précises .Faute de quoi, l'une des constantes de temps, soit T_e , soit T_n , peut devenir inobservable, et la mesure peut devenir sensible à l'observable $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ dont l'évolution est complexe (elle dépend de l'échange ... etc); en d'autres termes la mesure fournit une " pseudo-" section efficace dont la valeur dépend des caractéristiques du faisceau lumineux détecteur .

De plus, les mesures optiques sont parfois entachées d'une erreur systématique grave : toutes les expériences décrites utilisent pour " signal " la lumière transmise par la vapeur sur le faisceau détecteur . Or, la lumière absorbée à la fréquence de résonance optique ne peut s'exprimer en fonction des observables Q relatives au système atomique (15) que si l'on fait l'hypothèse qu'en tous les points de la vapeur les conditions d'excitation (profil spectral, polarisation) sont les mêmes . Bien entendu, il ne suffit pas que la lumière absorbée soit une faible fraction de la lumière incidente (ce qui est toujours le cas quand le profil spectral est très large) : il est indispensable de vérifier que l'épaisseur optique $k_0 l$ de la cellule est petite devant 1 . Certaines expériences ont été effectuées à 60°C sur des cellules de Rb de 4cm d'épaisseur, c'est à dire avec $k_0 l \approx 60$: dans de telles conditions, la lumière absorbée (à la fréquence de résonance k_0) proportionnelle à $1 - e^{-k_0 l}$ n'est pas fonction linéaire du nombre d'atomes dans la cellule . Lorsqu'on passe d'une vapeur très orientée (épaisseur optique $k'_0 l$) à une vapeur désorientée (épaisseur optique $k_0 l$) la variation de lumière absorbée $e^{-k_0 l} - e^{-k'_0 l}$ peut être très différente de $k'_0 l - k_0 l$, c'est à dire de la quantité que nous savons interpréter physiquement en terme des observables Q . Il s'ensuit une déformation de la courbe de relaxation d'autant plus grande que le système est préparé dans un état plus éloigné de l'équilibre de Boltzmann ($k'_0 l - k_0 l \gg 1$) .

.../...

Un certain nombre d'expérimentateurs ont opéré sur Rb naturel, mélange ^{87}Rb (25%), ^{85}Rb (75%), ce qui présente un grave inconvénient : pour des isotopes purs, les constantes de temps T_n associées à $\langle S_z \rangle$ pour ^{87}Rb au ^{85}Rb sont différentes. Or, dans le mélange les polarisations électroniques des 2 isotopes sont couplées par collisions d'échange $^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$, ce qui introduit dans l'interprétation des résultats une difficulté qui disparaît totalement lorsqu'on opère sur un isotope pur.

3) Une dernière raison justifie à elle seule que soit reprise l'étude de la relaxation en présence d'un gaz : on ne dispose à l'heure actuelle d'aucun fait expérimental permettant d'affirmer la nature de l'interaction désorientatrice en phase gazeuse. Nous avons dit que le calcul théorique est mené en supposant qu'il s'agit d'une interaction aléatoire faible de type magnétique. S'il en est ainsi, on peut prévoir l'existence de deux constantes de temps T_e et T_n pour la relaxation de $\langle S_z \rangle$ et calculer la valeur du rapport T_e/T_n pour divers isotopes. La vérification expérimentale de ces faits doit permettre de tester la validité des hypothèses de départ. Il faudrait ~~ensuite~~ chercher à élucider la nature de la perturbation magnétique qui agit sur l'atome de Rb au cours d'une collision. Le moment magnétique nucléaire du gaz, s'il n'est pas nul, peut apporter une contribution appréciable qu'il serait intéressant d'évaluer: la comparaison des études expérimentales de la relaxation en présence de ^3He et de ^4He devrait nous permettre de le faire.

Pour décrire notre travail, nous procédons de la manière suivante :

Dans une première partie théorique, nous décrivons le

.../...

calcul de l'évolution d'une observable sous l'effet simultané de la relaxation par collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz et par collisions sur le gaz.

Dans une deuxième partie expérimentale, nous indiquons le principe de l'expérience et nous décrivons les transformations qui ont dû être apportées au montage avec lequel Madame Bouchiat avait fait l'étude de la relaxation sur la paroi en l'absence de gaz :

- introduction d'un dispositif de mesure de la pression du gaz.
- modification des méthodes optiques de mesure des temps de relaxation.

Dans une troisième partie nous donnons les résultats expérimentaux obtenus sur des cellules de Rb remplies de néon à des pressions de l'ordre de 100 Torr et nous les interprétons.

ETUDE THEORIQUE DE LA RELAXATION DU
RUBIDIUM DANS UNE CELLULE CONTENANT UN GAZ ETRANGER
ET DONT LES PAROIS SONT RECOUVERTES D' UN ENDUIT -

Ce chapitre comprend cinq parties .

Dans une première partie A, nous cherchons l'équation d'évolution d'une observable donnée sous l'effet simultané de la diffusion des atomes de rubidium dans le gaz étranger, des collisions sur le gaz et des collisions sur la paroi .

Dans une deuxième partie B, nous donnons les valeurs numériques qui nous serviront à résoudre l'équation trouvée .

En C, nous calculons, pour différentes qualités de parois, les variations du temps de relaxation d'une observable donnée en fonction de la pression de gaz étranger dans le cas particulier d'une cellule où une dimension serait très petite devant les autres .

En D, nous reprenons le même calcul pour une cellule sphérique .

Enfin, nous donnons en E une conclusion à cette étude théorique .

.../...

A- MISE EN EQUATION DU PROBLEME .

Nous nous proposons d'écrire l'équation d'évolution d'une observable donnée en un point de la cellule sous l'effet des 4 causes suivantes :

- 1- hamiltonien statique \mathcal{H}_0 : couplage hyperfin entre le spin électronique et le spin nucléaire $a \vec{S} \cdot \vec{I}$ et interaction Zeeman.
- 2- Diffusion dans le gaz étranger.
- 3- Relaxation par collisions sur la paroi.
- 4- Relaxation par collisions sur le gaz.

Nous ne tenons compte ni de l'effet du faisceau lumineux ni de l'effet des collisions d'échange des atomes Rb entre eux. (Les valeurs expérimentales des temps de relaxation qui nous intéressent sont déduites des mesures effectuées " dans le noir " après extrapolation à la valeur nulle de la tension de vapeur d'alcalin).

Nous allons considérer séparément l'effet de chacun de ces processus puis l'effet global.

A I - Evolution sous l'effet de \mathcal{H}_0

Nous supposons que \mathcal{H}_0 est le même en tous les points du volume où sont confinés les atomes : nous négligeons les effets liés à l'inhomogénéité du champ H_0 . Dans ces conditions, une observable évolue sous l'effet de \mathcal{H}_0 d'une part, et sous l'effet du mouvement des atomes d'autre part, de manière indépendante. Nous pouvons passer en représentation interaction de manière à éliminer l'évolution rapide liée à \mathcal{H}_0 pour les éléments de la matrice densité de l'ensemble de tous les atomes $\sigma(t)$. Le passage de cette représentation à celle du laboratoire se fait au moyen des formules :

.../...

$$\sigma(t) = e^{-i\mathcal{H}_0 t} \sigma^*(t) e^{i\mathcal{H}_0 t}$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = e^{-i\mathcal{H}_0 t} \frac{d\sigma^*}{dt} e^{i\mathcal{H}_0 t} - i[\mathcal{H}_0, \sigma]$$

On montre que l'évolution de σ^* se calcule simplement en omettant \mathcal{H}_0 parmi les 4 causes d'évolution citées ci-dessus.

A II - Processus de diffusion.

Tout d'abord, nous nous intéressons à la diffusion des atomes dans une seule direction prise pour axe Cx. La densité d'atomes de rubidium en un point est donc une fonction de x et de t : n(x, t), dont l'évolution dans le temps obéit à l'équation de diffusion :

$$\frac{d}{dt} n(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t) \quad (A 1)$$

Nous nous intéressons plus généralement à l'effet du mouvement sur l'évolution d'une grandeur physique quelconque. Considérons l'élément de volume Sdx délimité par 2 plans d'abscisses x et x+ dx et l'ensemble des p atomes (p = nSdx \gg 1) de cet élément ayant pour matrices densité individuelles $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_p$ ($\sigma_1^*, \sigma_2^*, \dots, \sigma_p^*$ en représentation interaction). Nous pouvons définir une matrice densité relative à cet ensemble d'atomes :

$$\sigma^*(x, t) Sdx = \frac{1}{N} (\sigma_1^* + \sigma_2^* + \dots + \sigma_p^*)$$

Nous connaissons à l'instant t le flux d'atomes traversant les plans d'abscisses x et x+dx et entrant dans l'élément de volume considéré :

$$-DS \frac{\partial}{\partial x} n(x) \quad \text{et} \quad +DS \frac{\partial}{\partial x} n(x+dx)$$

Il s'ensuit une certaine modification de la matrice densité (calculée sur l'ensemble des atomes de l'élément de volume Sdx) ; celle-ci se calcule simplement parce que dans les hypothèses où nous nous

.../...

plaçons la contribution de chaque atome ne dépend que de sa matrice densité à l'instant t , elle est indépendante de l'histoire qui lui est advenue à des instants antérieurs (nous sommes en représentation interaction et les collisions sur le gaz sont des collisions faibles) . On obtient ainsi l'équation d'évolution de $\sigma^*(x, t)$ sous le seul effet de la diffusion :

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma^*(x, t) S dx = D S \frac{d}{dx} \left[\sigma^*(x+dx, t) - \sigma^*(x, t) \right]$$

ou encore

$$\frac{\partial}{\partial t} \sigma^*(x, t) = D \frac{d^2}{dx^2} \sigma^*(x, t) \quad (A 2)$$

Cette équation est, de même que (A 1) facilement généralisable au cas où l'on s'intéresse à la diffusion dans les trois directions de l'espace. On obtient :

$$\frac{d}{dt} \sigma^*(r, \theta, \varphi, t) = D \nabla^2 \sigma^*(r, \theta, \varphi, t) \quad (A 3)$$

La valeur moyenne d'une observable Q en un point de la cellule à l'instant t est

$$\langle Q(r, \theta, \varphi, t) \rangle^* = \text{Tr} \left\{ Q \sigma^*(r, \theta, \varphi, t) \right\}$$

et son évolution dans le temps sous l'effet de la diffusion

$$\frac{d}{dt} \langle Q(r, \theta, \varphi, t) \rangle^* = D \nabla^2 \langle Q(r, \theta, \varphi, t) \rangle^*$$

D est le coefficient de diffusion de Rb dans le gaz étranger :

Si la masse moléculaire (M_2) du gaz est voisine de celle de Rb (M_1),

D est donné par l'expression classique (16).

$$D_{cl} = \frac{\lambda \bar{v}}{3}$$

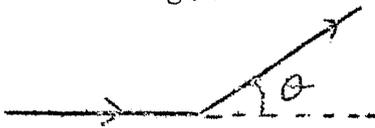
(λ libre parcours moyen de Rb dans le gaz, \bar{v} vitesse moyenne de Rb)

Dans le cas contraire (Rb dans l'hélium) la grande différence de masse entre les particules diffusantes et celles du milieu diffuseur rend le processus anisotrope : on peut montrer (17) que la valeur

.../...

moyenne du cosinus de l'angle θ entre les directions de la trajectoire de la particule avant et après la collision n'est pas nulle (fig.1) . On suppose la diffusion isotrope dans le système du centre de masse, l'anisotropie apparaît lorsqu'on passe de ce système à celui du laboratoire et elle est d'autant plus grande que le rapport M_1/M_2 est grand devant 1. Fermi a montré que le mouvement des particules diffusantes peut être dans ce cas encore décrit par une équation de diffusion et un coefficient

Fig.1



$$D = \frac{D_0 \bar{v}}{1 - \overline{\cos \theta}} = \frac{\lambda_t \bar{v}}{3}$$

Ceci revient à dire qu'au bout de $\frac{1}{1 - \overline{\cos \theta}}$ collisions, on peut considérer que le processus de diffusion devient isotrope. $\frac{1}{1 - \overline{\cos \theta}}$ représente le nombre de collisions que doit subir un atome de Rb pour être dévié dans une direction non corrélée avec sa direction initiale. Le libre parcours moyen de transport λ_t :

$$\lambda_t = \frac{\lambda}{1 - \overline{\cos \theta}}$$

s'interprète comme la distance moyenne que doit parcourir un atome de Rb pour être dévié de sa trajectoire d'un angle arbitraire. Le calcul de $\overline{\cos \theta}$ a été fait par Cohen Tannoudji (2) dans le cas où les particules diffusantes et celles du milieu diffuseur sont animées de vitesses obéissant à la distribution maxwellienne de la théorie cinétique des gaz. Nous utiliserons ses résultats dans la partie B pour évaluer numériquement D et λ_t .

IL EST IMPORTANT DE NOTER QUE L'EQUATION DE DIFFUSION(A1) N'A DE SENS QUE SI LE LIBRE PARCOURS MOYEN DE TRANSPORT λ_t EST TRES PETIT DEVANT LES DIMENSIONS DE LA CELLULE

$$\lambda_t \ll R$$

.../...

A. III- Relaxation par collisions sur la paroi

A III a - Relaxation par collisions sur la paroi en l'absence de gaz.

L'étude théorique et expérimentale (1) de la relaxation sur la paroi en l'absence de gaz a fourni les résultats suivants :

- Pour une paroi de verre nue ou recouverte d'un enduit très contaminé, les atomes qui heurtent la paroi ont une probabilité $\alpha \approx 1$

de disparaître de la phase vapeur soit par réaction chimique soit par condensation. Ils sont alors remplacés en phase vapeur par d'autres atomes à l'équilibre de Boltzmann (matrice densité σ_B , valeur moyenne d'une observable Q , $\langle Q \rangle_B = \text{Tr} \{ Q \sigma_B \}$).

Si $1/\tau_v$ représente la fréquence des collisions sur la paroi pour un atome donné, l'équation d'évolution de la matrice densité de n'importe quelle observable est

$$\frac{d}{dt} \sigma^* = - \frac{1}{\tau_v} (\sigma^* - \sigma_B) \quad (A4)$$

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle^* = - \frac{1}{\tau_v} (\langle Q \rangle^* - \langle Q \rangle_B)$$

Pour un enduit paraffiné non contaminé l'interaction désorientatrice est une interaction aléatoire faible et de type magnétique :

le hamiltonien traduisant l'effet de la collision peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H}_I(t) = \vec{S} \cdot \vec{H}(t)$$

$\vec{H}(t)$ est un champ magnétique aléatoire satisfaisant au critère de moyennage par le mouvement.

$\vec{H}(t)$ a essentiellement deux origines différentes :

- il est créé par les moments magnétiques nucléaires K des protons ou deutons de l'enduit - interaction \vec{S}, \vec{K}

- il résulte des courants électriques induits au cours de la collision de Rb sur l'enduit (interaction \vec{S}, \vec{N}).

.../...

La théorie fournit l'équation d'évolution de σ , équation complexe si l'on tient compte du spin nucléaire I de l'alcalin. Mais certaines observables Q_i évoluent avec une constante de temps T_i unique quel que soit l'état initial à partir duquel s'effectue la relaxation :

$$\frac{d}{dt} \langle Q_i \rangle = - \frac{1}{T_i} \left(\langle Q_i \rangle - \langle Q_i \rangle_B \right) \quad (A5)$$

C'est par exemple le cas des observables $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ (écart par rapport à l'équilibre de Boltzmann de la différence de population entre niveaux hyperfins), I_z polarisation nucléaire longitudinale.

Notons qu'il y a en tout $4I+1$ observables Q_i si on se limite aux grandeurs longitudinales et que n'importe quelle grandeur longitudinale représentée par une observable Q peut se mettre de manière unique sous la forme

$$Q = \sum_{i=1}^{4I+1} a_i Q_i \quad (A6)$$

Pour les observables Q_i qui obéissent à l'équation d'évolution (A5), nous pouvons définir une probabilité de "désorientation" par collision sur la paroi :

$$\alpha_i = \frac{\tau_i}{T_i}$$

α_i représente exactement l'inverse du nombre de collisions nécessaires pour que l'écart à l'équilibre de Boltzmann $\langle Q_i \rangle^* - \langle Q_i \rangle_B$ soit divisé par e . α_i dépend en général de l'observable Q_i .

Pour les observables $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ et $\langle I_z \rangle$ qui nous intéressent particulièrement, nous parlerons des probabilités de "désorientation" par collision α_H et α_n .

A III b - Relaxation par collision sur la paroi en présence de gaz

Par rapport au cas précédent, seul le mouvement de l'atome entre 2 collisions sur la paroi change mais nous supposons que tous les caractères de l'interaction lors d'une collision restent les mêmes.

.../...

L'atome frappe la paroi après avoir diffusé dans le gaz : les processus 1 et 2 de diffusion et de relaxation sur la paroi sont corrélés. L'effet des collisions sur la paroi se traduit par une condition aux limites de l'équation de diffusion que nous allons écrire dans le cas d'une cellule sphérique de rayon R, l'origine des coordonnées étant au centre de la cellule.

1°) par unité de temps, un certain nombre d'atomes de rubidium frappent la paroi, restent adsorbés pendant le temps moyen τ_s , puis retournent en phase vapeur. On exprime ce fait en parlant d'un nombre de particules sortant, par unité de surface, de la cellule: c'est le flux J_+ et d'un nombre de particules entrant, J_- .

L'expression de ces flux est bien connue en théorie classique de la diffusion. Nous montrons dans l'appendice I, en nous aidant de la référence (17) comment cette expression se généralise au cas où les particules diffusantes et celles du milieu diffuseur ont une masse très différente ($\frac{M_1}{M_2} \gg 1$)

$$J_-^n(R) = \bar{v} \left[\frac{n(R, t)}{4} + \frac{\lambda_t}{6} \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right]_{(r=R)} \quad (A7)$$

$$J_+^n(R) = \bar{v} \left[\frac{n(R, t)}{4} - \frac{\lambda_t}{6} \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right]_{(r=R)} \quad (A8)$$

La tension de vapeur dans la cellule reste constante, d'où la relation :

$$J_-^n(R, t) = J_+^n(R, t)$$

2°) Nous nous proposons maintenant d'écrire une relation entre l'état physique des atomes qui frappent la paroi et celui des atomes qui retournent en phase vapeur, ce qui nous conduit à définir un flux entrant et un flux sortant pour la matrice densité $\sigma^*(r, \theta, \varphi, t)$: σ^* évolue selon l'équation de diffusion (A3) et par analogie avec (A, 7, 8) on peut écrire :

.../...

$$J_{-}^{\sigma^{*}}(R, t) = \bar{v} \left[\frac{1}{4} \sigma^{*}(R, t) + \frac{\lambda_t}{6} \left(\frac{\partial}{\partial r} \sigma^{*}(r, t) \right) \right]_{r=R} \quad (A9)$$

$$J_{+}^{\sigma^{*}}(R, t) = \bar{v} \left[\frac{1}{4} \sigma^{*}(R, t) - \frac{\lambda_t}{6} \left(\frac{\partial}{\partial r} \sigma^{*}(r, t) \right) \right]_{r=R} \quad (A10)$$

Si on effectue à l'instant t une mesure de la grandeur physique Q sur les atomes qui vont frapper la paroi et sur ceux qui, après un temps de séjour τ_s sur la paroi, retournent en phase vapeur, le résultat est respectivement

$$J_{+}^{Q^{*}}(R, t) = \bar{v} \left[\frac{1}{4} \langle Q^{*}(R, t) \rangle + \frac{\lambda_t}{6} \left(\frac{\partial}{\partial r} \langle Q(r, t) \rangle \right) \right]_{r=R} \quad (A11)$$

$$J_{-}^{Q^{*}}(R, t) = \bar{v} \left[\frac{1}{4} \langle Q^{*}(R, t) \rangle - \frac{\lambda_t}{6} \left(\frac{\partial}{\partial r} \langle Q^{*}(r, t) \rangle \right) \right]_{r=R} \quad (A12)$$

Nous avons vu qu'une connaissance précise de la nature de l'interaction entre l'atome et la paroi fournit une prévision statistique de la manière dont Q est affectée par une collision élémentaire. L'effet sur la matrice densité (ou sur une observable) des collisions sur la paroi peut donc être décrit par une relation entre

$$J_{-}^{\sigma^{*}}(R, t + \tau_s) \text{ et } J_{+}^{\sigma^{*}}(R, t) \quad \left[\text{ou entre } J_{-}^{Q^{*}}(R, t + \tau_s) \text{ et } J_{+}^{Q^{*}}(R, t) \right]$$

Dans le cas d'une paroi de verre nue ou d'un enduit contaminé, cette relation est très simple : après une collision, une fraction $1 - \alpha$ des atomes n'ont pas été affectés par l'interaction, tandis qu'une fraction α retourne en phase vapeur à l'équilibre de Boltzmann :

$$J_{-}^{\sigma^{*}}(R, t + \tau_s) = (1 - \alpha) J_{+}^{\sigma^{*}}(R, t) \quad (A13)$$

$$J_{-}^{Q^{*}}(R, t + \tau_s) = (1 - \alpha) J_{+}^{Q^{*}}(R, t) \quad (A14)$$

Dans le cas d'un enduit paraffiné non contaminé, une collision provoque un couplage entre les divers éléments de la matrice densité : la relation cherchée est en général très complexe.

.../...

Cependant, il existe, nous l'avons vu, des grandeurs Q_i qui, lors des collisions, sur la paroi ne sont couplées à aucune autre : ce sont les observables auxquelles il est possible d'associer une constante de temps unique $T_i = \frac{\tau_v}{\alpha_i}$.

Pour ces grandeurs, nous savons écrire la relation cherchée :

$$J_-^{Q_i^*}(R, t + \tau_S) = (1 - \alpha_i) J_+^{Q_i^*}(R, t) \quad (A 15)$$

En explicitant $J_-^{Q_i^*}$ et $J_+^{Q_i^*}$ à l'aide de (A 11) et (A 12) nous obtenons pour $\langle Q_i^*(r, t) \rangle$ la condition aux limites suivantes :

$$\frac{1}{4} \langle Q_i^*(R, t + \tau_S) \rangle + \frac{\lambda_t}{6} \left(\frac{\partial}{\partial r} \langle Q_i^*(r, t + \tau_S) \rangle \right)_{r=R} = (1 - \alpha_i) \left[\frac{1}{4} \langle Q_i^*(R, t) \rangle - \frac{\lambda_t}{6} \left(\frac{\partial}{\partial r} \langle Q_i^*(r, t) \rangle \right)_{r=R} \right] \quad (A 16)$$

Le temps d'adsorption τ_S , inférieur à 10^{-9} s, (1), étant très court devant les diverses constantes de temps d'évolution de σ , (A 16) se simplifie selon (A 17)

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} \langle Q_i^*(r, t) \rangle \right)_{r=R} = - \frac{3\alpha_i}{2\lambda_t(2 - \alpha_i)} \langle Q_i^*(R, t) \rangle \quad (A 17)$$

A IV- Réflexion par collisions sur le gaz.

Nous faisons l'hypothèse que lors d'une collision entre un atome Rb et un atome de gaz rare, l'interaction désorientatrice est aléatoire, faible, et de type magnétique. Les études expérimentales (7) et théoriques (8) de divers auteurs permettent de justifier cette hypothèse. Le temps de corrélation de cette interaction est la durée de la collision et il semble légitime de penser que sa nature physique est la même que lors des collisions sur la paroi :

- interaction spin-orbite $\vec{S} \cdot \vec{N}$
- interaction de \vec{S} avec le moment magnétique nucléaire du gaz rare s'il existe (\vec{S}, \vec{K}) .

.../...

En revanche, l'importance relative de ces 2 effets est très différente sur la paroi et en phase gazeuse. La raison en est que l'interaction $(\vec{S} \cdot \vec{K})$ a un temps de corrélation beaucoup plus long sur la paroi ($4 \cdot 10^{-10}$ s. temps de séjour en un site) qu'en phase gazeuse (10^{-12} s. temps de collision classique) (réf.1 § I D 4)

L'étude théorique de la relaxation provoquée par une ou plusieurs interactions aléatoires faibles de type magnétique a montré que pour un champ H_0 faible (écarts Zeeman petits devant l'écart hyperfin), quels que soient les temps de corrélation τ_c , ce sont les mêmes observables Q_i qui ont la propriété d'évoluer avec une constante de temps unique. L'équation d'évolution sous le seul effet des collisions sur le gaz est donc

$$\frac{d}{dt} \langle Q_i \rangle^* = -\frac{1}{T_i} \left(\langle Q_i \rangle^* - \langle Q_i \rangle_B \right) \quad (A 18)$$

La théorie fournit le rapport des diverses constantes de temps T'_i

Nous poserons

$$\frac{1}{T'_i} = \frac{\beta_i}{T'_{1S}} \quad (A 19)$$

T'_{1S} étant le temps de relaxation longitudinal d'un spin S isolé (atome Rb supposé sans spin nucléaire). Entre les coefficients β_H et β_n associés aux observables $S \cdot I$ et I_Z , il y a par exemple le facteur $\frac{(2I+1)^2}{2}$ c'est à dire 8 pour ^{87}Rb , 18 pour ^{85}Rb . (et 32 pour Cs)

Nous choisirons de définir la section efficace de désorientation alcalin gaz rare σ à partir de T'_{1S} par la relation suivante :

$$\frac{1}{T'_{1S}} = N_0 \frac{P}{P_0} \sigma \times 4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (A 20)$$

.../...

où N_0 est le nombre d'atomes d'hélium par unité de volume à la pression P_0 , M_1 et M_2 les masses atomiques de Rb et He.

$4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$ est la vitesse moyenne relative à la température T des atomes de Rb et He (au sens où l'entendent les auteurs cités [(3) à (14)] qui définissent σ par

$$\frac{1}{T} = N_0 \frac{P}{P_0} \sigma \bar{v} \text{ rel)}$$

Ainsi définie, la section efficace est indépendante de la multiplicité de l'état fondamental, elle est la même pour divers isotopes si comme nous le supposons l'interaction désorientatrice n'agit que sur S .

A V - Equation d'évolution globale d'une observable.

A V a - L'évolution globale d'une observable peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \frac{d^{(1)}}{dt} \langle Q \rangle + \frac{d^{(2,3)}}{dt} \langle Q \rangle + \frac{d^{(4)}}{dt} \langle Q \rangle \quad (\text{A 21})$$

Le premier terme traduit l'évolution de $\langle Q \rangle$ sous l'effet du hamiltonien statique \mathcal{H}_0 . Il s'écrit $\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = -i \text{Tr}_0 \{ Q [\mathcal{H}_0, \rho] \}$

Nous avons vu qu'on l'élimine en passant en représentation interaction

$$\frac{d\langle Q \rangle^*}{dt} = \frac{d^{(2,3)}}{dt} \langle Q \rangle^* + \frac{d^{(4)}}{dt} \langle Q \rangle^* \quad (\text{A 21 bis})$$

Le deuxième terme traduit l'effet de la relaxation par collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz (processus 2 et 3 corrélés), le troisième terme traduit l'effet de la relaxation par collisions sur le gaz (processus 4). Les processus 2 et 3 d'une part, 4 d'autre part sont incorrélés. Leur étude menée de manière indépendante (paragraphes A II et A III) a abouti à un résultat particulièrement simple.

.../...

pour les $4I + 1$ observables Q_i^* :

$$\frac{d}{dt} \langle Q_i^*(r, \theta, \varphi, t) \rangle = D \nabla^2 \langle Q_i^*(r, \theta, \varphi, t) \rangle - \frac{1}{T_i} \langle Q_i^*(r, \theta, \varphi, t) \rangle \quad (A 21)$$

avec la condition aux limites (A 17)

En particulier, dans le cas d'une grandeur longitudinale, le terme $\frac{d^{(1)}}{dt} \langle Q \rangle$ est nul, $\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^*$. A toute grandeur longitudinale correspond un opérateur Q , qui s'exprime en fonction des Q_i (A 6)

L'évolution globale de $\langle Q \rangle$ peut donc se calculer complètement à partir des $4I + 1$ équations analogues à (A 21) et (A 17) relatives aux diverses observables Q_i .

Pour décrire totalement l'évolution du système il faut en outre connaître son état à un instant donné. Nous admettrons pour simplifier qu'à l'instant 0 à partir duquel nous étudions la relaxation chaque fonction $\langle Q_i(r, \theta, \varphi, 0) \rangle$ s'exprime par

$$\langle Q_i(r, \theta, \varphi, 0) \rangle = \gamma_0 \quad \forall r \leq R, \theta, \varphi \quad (A 22)$$

Il ne s'agit là que d'une première approximation.

En pratique, cet état initial est un état d'équilibre résultant de l'action simultanée de la relaxation et du pompage optique. Ces 2 processus ont des caractéristiques différentes en divers points de la cellule.

- l'éclairement de la cellule n'est pas uniforme donc le pompage optique n'a pas la même efficacité en tous les points.
- suivant la qualité de la paroi la relaxation peut être plus forte pour les atomes situés près de la paroi que pour ceux qui sont au centre.

Nous verrons dans la discussion les inconvénients de l'hypothèse que nous choisissons.

A V b - Remarque :

- Si nous comparons notre étude aux publications antérieures, nous voyons qu'elle en diffère par les trois points suivants :

...../....

- Nous avons employé le formalisme de la matrice densité : il permet de calculer l'évolution de différentes observables et de ne plus se limiter au " nombre d'atomes orientés " , notion mal définie et qui ne correspond pas aux grandeurs physiques sur lesquelles portent les mesures .

- La mise en équation du problème est valable quelle que soit la qualité de la paroi . Jusqu'à présent, en effet, le problème était envisagé en supposant la paroi très désorientante : $Q_i \approx 1$.

La condition aux limites dans ce cas particulier devient :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial r} \right)_{r=R} = -\frac{3}{2\lambda_t} y(R) \quad (A\ 23)$$

en posant $y(r) = \langle Q_i(r) \rangle$

et si, comme nous l'avons supposé, λ_t est très petit devant le diamètre de la cellule, on peut écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} y(R') = y(R) + \frac{2\lambda_t}{3} \frac{\partial y}{\partial r}(R) = 0 \\ \text{si } R' = R + \frac{2\lambda_t}{3} \end{array} \right. \quad (A\ 24)$$

ce qui revient à annuler la fonction considérée sur une sphère de rayon légèrement supérieur à celui de la cellule .

La plupart des auteurs opèrent à des pressions de gaz étranger suffisamment fortes pour que λ_t soit complètement négligeable devant le rayon . Ainsi, à 10 mm d'He, le libre parcours moyen de transport d'un atome de Rubidium entre deux chocs sur l'hélium est, à la température ordinaire, inférieur à 20 microns, ce qui est bien négligeable devant un rayon de cellule de 3 ou 4 cm . La condition aux limites s'écrit alors, tout simplement :

$$y(R) = 0$$

Physiquement, elle signifie que l'ensemble des atomes situés au voisinage de la paroi sont à l'équilibre de Boltzmann, ce qui se comprend intuitivement .

.../...

Nous avons tenu compte de ce que l'effet de la relaxation en phase gazeuse (comme celui de la relaxation sur la paroi) dépend de l'observable envisagée, ce qui nous a conduit à définir de manière précise la notion de section efficace de désorientation. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, cette précaution a été omise dans les mémoires antérieurs, ce qui peut expliquer en partie la très grande dispersion des résultats de la détermination expérimentale de la section efficace : les expériences décrites par les divers auteurs ne portent pas sur la même observable.

A V c - Les équations d'évolution globale d'une observable - Leur interprétation physique.

En résumé, l'évolution de l'observable $\langle Q_i \rangle$ sera décrite par le système d'équations.

$$(A 25) \quad \frac{dy}{dt} = D \Delta y - \frac{1}{T_i} y$$

$$(A 26) \quad \frac{\partial}{\partial r} (y)_{r=R} = \frac{3}{2\lambda_t} \left(\frac{\alpha_i}{2-\alpha_i} \right) y(R) = -\mu_i y(R)$$

$$(A 27) \quad y(r, \theta, \varphi, 0) = y_0 \quad \forall r \ll R$$

$$\text{où } y = \langle Q_i (r, \theta, \varphi, t) \rangle$$

Le résultat de la mesure d'une grandeur Q_i , à l'instant t dans la cellule est

$$(A 28) \quad \langle Q(t) \rangle = \iiint_{\text{sphère}} y(r, \theta, \varphi, t) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

Dans A 25, D traduit l'effet de la diffusion de l'alcalin dans le gaz rare. Le temps que met un atome pour aller du centre de la cellule à la paroi est proportionnel à $\frac{R^2}{D}$. (Rappelons que D est inversement proportionnel à la pression).

$\frac{1}{T_i}$ traduit l'effet des collisions sur le gaz pour l'observable Q_i .

Dans A 26, α_i représente l'inverse du nombre de collisions successives sur la paroi nécessaires pour que l'écart à .../...

l'équilibre de Boltzmann $\langle Q_i \rangle - \langle Q_i \rangle$ soit divisé par e .
 λ_t est le libre parcours moyen de transport d'un atome de rubidium entre deux collisions sur des atomes d'hélium. Il est évident que le nombre de collisions sur la paroi va dépendre de ce libre parcours moyen et aussi, comme le montre (A 26) du rayon R de la cellule.
 $\frac{1}{\mu}$, proportionnel à $\frac{2\lambda_t}{\alpha_i}$ peut être interprété comme la distance minimum que doit parcourir un atome de Rb pour être désorienté par collisions sur la paroi. En effet, il parcourt au moins λ_t entre 2 collisions sur la paroi, et il faut $\frac{1}{\alpha_i}$ collisions pour le désorienter (figure 2)

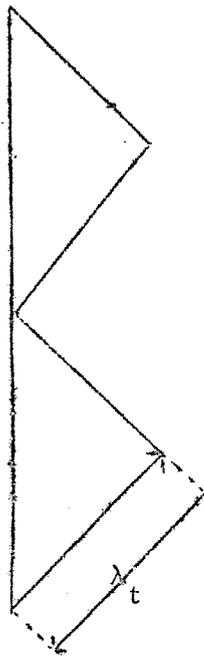


Fig.2

Dans tous les calculs qui suivront, nous serons amenés à comparer la longueur $\frac{1}{\mu}$ aux dimensions de la cellule.

Dans (A 27) y_0 traduit l'efficacité du pompage ou plus généralement, du mode d'orientation utilisé.

Avant d'aborder la résolution générale, nous allons donner les ordres de grandeurs de ces différents paramètres.

B-VALEUR DES DIFFERENTS PARAMETRES

B I.- Paramètres liés à la diffusion.

BI a - Libre parcours moyen d'un atome de Rb entre 2 chocs sur des atomes de gaz étranger.

La tension de vapeur saturante du Rb, à 300°K est de $4 \cdot 10^{-7}$ mm Hg (18). Si nous supposons la pression d'hélium supérieure à 10^{-4} mm Hg, le libre parcours moyen d'un atome de rubidium est déterminé uniquement par les chocs sur l'hélium, les chocs sur les autres atomes de rubidium étant négligeables.

En ce cas, le libre parcours moyen est
$$\lambda = \frac{1}{\pi \sum n \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}}}$$

n , nombre d'atomes d'hélium par cm^3 .

$\pi \sum^2$ section efficace de collision cinétique Rb-He.

M_1 et M_2 masses moléculaires de Rb et He.

à 300° K $n = 3,214 \cdot 10^6 p_{\text{mm}}$ (gaz parfait)

Nous prendrons pour rayon de l'atome d'hélium $1,07 \cdot 10^{-8}$ cm (valeur donnée par Jeans (21)) et pour rayon de l'atome de Rb $2,35 \cdot 10^{-8}$ cm (valeur donnée par Slater (22)). On en déduit :

$$\sum = 3,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{à } 300^\circ \text{K} \quad \lambda_{\text{cm}} = \frac{1}{568,4 p_{\text{mm}}} \quad \text{pour } {}^{87}\text{Rb} - {}^4\text{He}$$

$$\lambda_{\text{cm}} = \frac{1}{564,8 p_{\text{mm}}} \quad \text{pour } {}^{85}\text{Rb} - {}^4\text{He}$$

$$\lambda_{\text{cm}} = \frac{1}{751,2 p_{\text{mm}}} \quad \text{pour } {}^{87}\text{Rb} - {}^3\text{He}$$

$$\lambda_{\text{cm}} = \frac{1}{745,4 p_{\text{mm}}} \quad \text{pour } {}^{85}\text{Rb} - {}^3\text{He}$$

p exprime la pression d'hélium en mm de mercure.

.../...

B I b - Coefficient de diffusion

1°) Théorie classique

$$D_{cl} = \frac{\lambda \bar{v}}{3} \quad \text{où } \bar{v} = \sqrt{2,54 \frac{RT}{M}}$$

soit $2,67 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ pour ^{87}Rb
 $2,73 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ pour ^{85}Rb

A une pression d'hélium de 1 atmosphère, le coefficient $D_{0,cl}$ est

$D_{0,cl}$	^3He	^4He
^{85}Rb	$1,606 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1,570 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
^{87}Rb	$2,12 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$2,076 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$

2°) Correction de Fermi

Comme nous l'avons vu au paragraphe AI, si la condition $\mu = \frac{M_2}{M_1} \ll 1$ est réalisée, D est donné par $D = \frac{D_{cl}}{1 - \cos^2 \theta}$

Nous avons utilisé le résultat du calcul fait par Cohen-Tannoudji(2)

$$1 - \cos^2 \theta = 2\mu - \frac{8}{\pi} \frac{16}{15} \mu^2 + \frac{5}{3} \mu^3 + \dots \quad \text{avec } \mu \ll 1$$

De cette expression, on déduit $\frac{1}{1 - \cos^2 \theta}$:

	^3He	^4He
^{85}Rb	18,2	14,3
^{87}Rb	18,6	14,7

La correction de Fermi est très importante : l'atome de rubidium, beaucoup plus lourd que l'atome d'hélium, n'est presque pas dévié de sa trajectoire par les chocs sur l'hélium, donc diffuse beaucoup plus vite que ne le prévoit la théorie classique.

.../...

La correction faite, nous trouvons, à 300°K, pour une pression d'hélium de 1 atm.

D_0	^3He	^4He
^{85}Rb	0,272 cm ² /s	0,303 cm ² /s
^{87}Rb	0,272 cm ² /s	0,305 cm ² /s

3°) Discussion.

Berheim(7) trouve, à 50°C, une valeur expérimentale de 0,54 cm²/s.

La théorie précédente donnerait : 0,33 à 50°C

Dans la suite des calculs, nous prendrons 0,3 cm²/s pour D_0 , en remarquant que, toutes les constantes de temps de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz étant proportionnelles à $\frac{1}{D_0}$, la correction se ferait immédiatement pour une autre valeur de ce coefficient.

B I c - Libre parcours moyen de transport $\lambda_t = \frac{\lambda}{1 - \cos \theta}$

A l'aide des valeurs numériques ci-dessus, on obtient

λ_t cm =	^3He	^4He
^{85}Rb	$\frac{1}{40,76 \text{ p mm}}$	$\frac{1}{37,50 \text{ p mm}}$
^{87}Rb	$\frac{1}{40,37 \text{ p mm}}$	$\frac{1}{38,67 \text{ p mm}}$

Remarque : La cellule a 3 cm de rayon, le libre parcours moyen de transport est de l'ordre du mm pour une pression d'hélium de 0,25 mm Hg.

Nous ne pourrions appliquer la théorie de la diffusion que pour des pressions supérieures à 0,25 mm Hg. .../...

B II- Paramètres liés à la relaxation sur la paroi.

Nous connaissons le comportement de la cellule en l'absence de gaz étranger : pour les observables considérées, à la température ordinaire, dans une cellule de 6 cm de diamètre, les temps de relaxation sont compris entre le 1/100 de seconde et 2s pour $\langle I_z \rangle$ sur les meilleurs enduits, ⁽¹⁾ ce qui correspond à α_i variant entre $1,5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-4} .

Dans une cellule sans enduit, $\alpha = 1$ quelle que soit l'observable.

B III- Collisions sur le gaz.

B III a - Section efficace.

Nous avons choisi de définir la section efficace par

$$(A 20) \quad \frac{1}{T'_{1S}} = N_0 \sigma \bar{v}_{rel} \frac{P}{P_0} = N \sigma 4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$$(A 19) \quad \frac{1}{T'_i} = \frac{\beta_i}{T'_{1S}}$$

On a démontré (réf 1) que, dans le cas des collisions alcalin-gaz rare, le temps de corrélation étant très court, si T'_e, T'_n, T'_H sont les constantes de temps associées aux observables $\langle Q_e \rangle, \langle I_z \rangle$ et

$$\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle \text{ respectivement, } T'_e = T'_{1S} \text{ donc } \beta_e = 1$$

$$T'_n = \frac{(2I+1)^2}{2} T'_{1S} \text{ donc } \begin{cases} \beta_n(^{85}\text{Rb}) = \frac{1}{18} \\ \beta_n(^{87}\text{Rb}) = \frac{1}{8} \end{cases}$$

$$T'_H = T'_{1S} \text{ donc } \beta_H = 1$$

.../...

Bernheim(7) et Franz(10) prennent comme définition $\frac{1}{T_1} = N_0 \sigma'_{\text{rel}} \frac{P}{p_0}$

Donc, entre leur valeur σ et la notre existe la relation $\sigma' = \beta_i \sigma$ (B 1)

Comme ils n'ont pas précisé quelle est l'observable qu'ils considèrent, nous ne savons pas la valeur du coefficient β_i qui entre dans l'équation (B 1)

B III b - Valeurs expérimentales.

Des expériences sur les cellules à Rb Ne (voir partie expérimentale III) nous conduisent à penser que l'observable mesurée par Franz se rapprocherait de $\langle I_Z \rangle$.

1) En supposant que les mesures de Bernheim et Franz sur Rb dans He sont aussi relatives à $\langle I_Z \rangle$, on obtient 2 valeurs pour σ .

Ces deux auteurs ont opéré sur un mélange naturel :

- si leur mesure porte sur ^{85}Rb

$$\sigma = 18 \times 6,2 \cdot 10^{-25} = 1,12 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ d'après Bernheim}$$

$$\sigma = 18 \times 3,3 \cdot 10^{-25} = 5,95 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ d'après Franz}$$

- si leur mesure porte sur ^{87}Rb

$$\sigma = 8 \times 6,2 \cdot 10^{-25} = 4,96 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ d'après Bernheim}$$

$$\sigma = 8 \times 3,3 \cdot 10^{-25} = 2,64 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ d'après Franz}$$

Dans l'hypothèse contraire, soit en supposant que les auteurs ont mesuré $\langle Q_e \rangle$ (mais est-il vraisemblable que, $\langle S_Z \rangle$ relaxant avec deux constantes de temps, on mesure uniquement la courte sans tenir compte de la longue ?)

$$\sigma = 6,2 \cdot 10^{-25} \text{ d'après Bernheim}$$

$$\sigma = 3,3 \cdot 10^{-25} \text{ d'après Franz}$$

.../...

2) Valeur théorique : Herman donne

$\sigma = 3,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ pour Rb - ^4He (l'interaction $\vec{S} \cdot \vec{N}$ pour le spin isolé) (réf 8)

$\sigma = 1,1 \cdot 10^{-24} + 1,7 \cdot 10^{-27} \neq 1,1 \cdot 10^{-24}$ pour la désorientation Rb ^3He due au terme de contact de l'interaction entre les moments magnétiques électronique de Rb et nucléaire de ^3He , soit
 $\sigma \text{ Rb-}^3\text{He} = 3,8 + 1,1 \cdot 10^{-24} = 4,9 \cdot 10^{-24}$

3) Dans nos calculs, nous prendrons différentes valeurs de σ ,

$$10^{-24} < \sigma < 10^{-23} \text{ cm}^2$$

et chercherons les résultats qualitatifs que donne la seconde hypothèse.

valeur de $\frac{1}{T}$

à 300°K n_0 , nombre d'atomes d'hélium par cm^3 pour

$$p = 1 \text{ atm.}$$

$$n_0 = 2,44 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

\bar{v}_{rel} , vitesse moyenne relative des atomes Rb-He

$$4 \sqrt{\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \begin{cases} 1,29 \cdot 10^5 \text{ cm/s} & ^{87}\text{Rb} - ^4\text{He} \\ 1,475 \cdot 10^5 \text{ cm/s} & ^{87}\text{Rb} - ^3\text{He} \\ 1,29 \cdot 10^5 \text{ cm/s} & ^{85}\text{Rb} - ^4\text{He} \\ 1,480 \cdot 10^5 \text{ cm/s} & ^{85}\text{Rb} - ^3\text{He} \end{cases}$$

$$\frac{1}{T_1} \text{ s}^{-1} = \frac{1}{\sigma_1} \text{ cm}^2 \times 3,16 \cdot 10^{24} \frac{p}{p_0} \text{ pour } ^4\text{He}$$

Les courbes représentant $\frac{1}{T_e}$ en fonction du rapport $\frac{p}{p_0}$ seront des droites dont le coefficient angulaire sera compris entre 3 et 30 s^{-1} .

.../...

Les courbes représentant les variations de $\frac{1}{T_n}$ en fonction du rapport $\frac{P}{P_0}$ seront des droites dont le coefficient angulaire variera entre

0,38 et 3,8 E^{-1}	pour ^{87}Rb
0,16 et 1,6 E^{-1}	pour ^{85}Rb

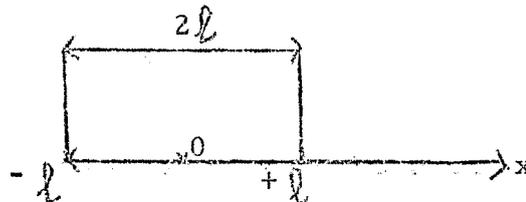
C- TEMPS DE RELAXATION SUR LA PAROI APRES DIFFUSION
DANS LE GAZ . PROBLEME A UNE DIMENSION -

N.B : avant d'aborder la résolution générale, nous avons traité un problème plus simple, qui n'est pas conforme à la réalité mais qui permet d'obtenir très facilement les principaux résultats et d'en trouver la signification physique .

CI.- Mise en équation .

C I a - Nous supposons la cellule constituée de deux parois planes, identiques, séparées par une distance 2ℓ : c'est le cas limite d'une cellule où une dimension est très petite devant les autres (cellule cylindrique de faible hauteur) .

Prenons l'axe Ox dirigé perpendiculairement aux deux parois .



Les atomes relaxent sur la paroi après diffusion suivant Ox ; par contre, la diffusion suivant Oy ou Oz ne produit pas d'évolution dans le temps de la matrice densité de l'ensemble des atomes .

L'équation d'évolution globale (A 26) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} y = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} y - \frac{1}{T_i} y \quad (C 1)$$

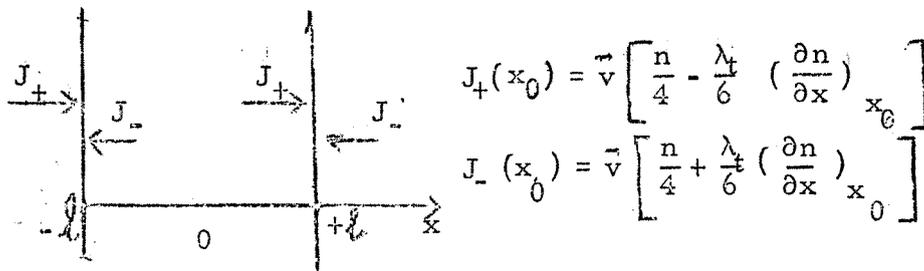
en posant $y = \langle Q_i(x, t) \rangle$

C I b - Conditions aux limites .

La condition aux limites va être légèrement modifiée .

Nous parlerons comme précédemment du flux J_+ des particules se dirigeant vers les $x > 0$, du flux J_- des particules se dirigeant vers les $x < 0$.

.../...



Nous introduirons de la même manière qu'en AIII b, le flux de la matrice densité et le flux d'une observable $\langle Q_i \rangle$, ce qui permet d'aboutir à une condition aux limites du type :

$$J^{Q_i}(\ell) = (1 - \alpha_i) J_+^{Q_i}(\ell)$$

$$J_+^{Q_i}(-\ell) = (1 - \alpha_i) J_-^{Q_i}(-\ell)$$

si α_i est la probabilité de désorientation sur la paroi pour l'observable Q_i

$$\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=\ell} = \frac{-\alpha_i}{2-\alpha_i} \cdot \frac{3}{2\lambda_t} y(\ell) \quad (C 2)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=-\ell} = \frac{\alpha_i}{2-\alpha_i} \cdot \frac{3}{2\lambda_t} y(-\ell)$$

nous poserons $\mu_i = \frac{\alpha_i}{2-\alpha_i} \cdot \frac{3}{2\lambda_t}$

C I c - Condition initiale.

La condition initiale s'écrira tout simplement

$$y(x, 0) = y_0 \quad \forall -\ell < x < \ell \quad (C 3)$$

C I d) Le système devient alors

.../...

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{T'_i} y \quad (C 1)$$

$$y(x, 0) = y_0 \quad \forall x \in [-l, +l] \quad (C 2)$$

$$\begin{cases} x = l & \frac{\partial y}{\partial x} = -\mu_i y \\ x = -l & \frac{\partial y}{\partial x} = \mu_i y \end{cases} \quad (C 3)$$

C II - Résolution

Le principe de la résolution est donné dans Courant et Hilbert

" methods of mathematical physics " (I ch 5, p 313)

C II a - Posons $y = u(x)v(t)$

$$(C1) \rightarrow \frac{v'}{v} = D \frac{u''}{u} - \frac{1}{T'_i}$$

Posons $\frac{u''}{u} = -\omega^2$

($\frac{u''}{u} + \omega^2$ conduirait à un résultat sans signification physique)

il vient $v = v_0 e^{-(D\omega^2 + \frac{1}{T'_i})t}$

et $y = e^{-(D\omega^2 + \frac{1}{T'_i})t} (A \cos(\omega x) + B \sin(\omega x))$ (C 4)

Nous imposons $\omega > 0$. Prendre $\omega < 0$ reviendrait à changer le signe de B, donc ne fournirait pas une nouvelle solution. Parmi les solutions de l'équation $\frac{u''}{u} = -\omega^2$, nous ne retenons que celles qui satisfont les conditions aux limites. Nous allons voir qu'il en existe plusieurs, pour lesquelles $\frac{u''}{u}$ prend les valeurs $-(\omega_i^n)^2$. Nous parvenons ainsi au résultat suivant : la relaxation de $\langle Q_i \rangle$ se fait avec les constantes de temps $\zeta_i^{(n)}$ de la forme :

$$\frac{1}{\zeta_i^n} = D(\omega_i^n)^2 + \frac{1}{T'_i} \quad (C 5)$$

.../...

$$\text{ou } \frac{1}{\tau_i^n} = \frac{1}{T_i^n} + \frac{1}{T_i^i}$$

$\frac{1}{T_i^n} = D(\omega_i^n)^2$ traduit l'effet de la relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz.

D exprime la manière dont se fait cette diffusion

$(\omega_i^n)^2$ dépend de la pression du gaz (par l'intermédiaire de λ_g) et de la qualité de la paroi (par l'intermédiaire de γ_i)

$\frac{1}{T_i^i}$ traduit la relaxation par collisions Rb - He.

C II b - Equation aux valeurs propres. Etude des différents modes de diffusion.

Nous cherchons les solutions de l'équation spatiale

$$\frac{u''}{u(x)} = -\omega^2 \quad (\text{C } 6)$$

avec la condition aux limites :

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=l} = -\mu_i u(l) \quad (\text{C } 7)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=-l} = +\mu_i u(-l)$$

Nous avons un problème analogue à la propagation d'une vibration, dans un tuyau sonore par exemple.

1) Propriété : les différentes solutions des équations (C, 6, 7) sont orthogonales.

On démontre facilement que les solutions de (C6) qui vérifient la condition (C 7) forment un système complet de fonctions orthogonales sur le segment $[-l, +l]$ (23)

2) Equation aux valeurs propres ; Symétrie du problème.

Toute solution de (C 6) est de la forme $A \cos \omega x + B \sin \omega x$ et doit vérifier la condition aux limites (C 7) quelles que soient les conditions initiales; donc quels que soient A et B, ce qui impose

.../...

$$\begin{cases} -A\omega \sin \omega l + B\omega \cos \omega l = -\mu (A \cos \omega l + B \sin \omega l) \\ A\omega \sin \omega l + B\omega \cos \omega l = +\mu (A \cos \omega l - B \sin \omega l) \end{cases}$$

ou encore

$$\begin{cases} A(-\omega \sin \omega l + \mu \cos \omega l) = B(-\omega \cos \omega l - \mu \sin \omega l) \\ A(\omega \sin \omega l - \mu \cos \omega l) = B(-\omega \cos \omega l - \mu \sin \omega l) \end{cases}$$

soit en ajoutant et retranchant membre à membre

$$\begin{cases} 2A (\omega \sin \omega l - \mu \cos \omega l) = 0 \\ 0 = 2B (\omega \cos \omega l + \mu \sin \omega l) \end{cases}$$

Nous voyons qu'un tel système, si $AB \neq 0$, n'a d'autre solution que la solution triviale $\omega = 0$. Il n'existe aucune valeur de ω non nulle pour laquelle $\cos \omega x$ et $\sin \omega x$ soient simultanément

solution de (C6) avec la condition aux limites (C7) : pour un mode donné, la solution est soit symétrique ($\cos \omega x$) soit antisymétrique ($\sin \omega x$) par rapport à l'origine.

Le problème admet deux ensembles de solutions :

- les solutions paires, de la forme $A \cos \omega x$, ω étant solution de l'équation aux valeurs propres.

$$\omega \cos \omega l + \mu \sin \omega l = 0 \quad \text{soit } \operatorname{tg} \omega l = -\frac{\omega}{\mu} \quad (\text{C 8})$$

- les solutions impaires, de la forme $B \sin \omega' x$, ω' étant solution de l'équation

$$\omega' \sin \omega' l - \mu \cos \omega' l = 0 \quad \text{soit } \operatorname{tg} \omega' l = +\frac{\mu}{\omega'} \quad (\text{C 8 bis})$$

Les équations (C 8) et (C 8 bis) n'ont pas de solution commune autre que $\omega = 0$.

Mais la condition initiale s'écrit

$$y_0(x) = \sum_n A_i^n \cos \omega_i^n x + B_i^n \sin (\omega_i^n)' x$$

la sommation portant sur les racines des équations aux valeurs propres.

L'ensemble des solutions de (C6, C7) formant une base, on peut déterminer les coefficients A_i^n et B_i^n d'une manière unique par

.../...

$$A_i^n = \frac{\int_{-l}^{+l} y_0(x) [\cos(\omega_i^n x)] dx}{\int_{-l}^{+l} [\cos^2(\omega_i^n x)] dx} \quad B_i^n = \frac{\int_{-l}^{+l} y_0(x) [\sin(\omega_i^n x)] dx}{\int_{-l}^{+l} [\sin^2(\omega_i^n x)] dx}$$

dans l'hypothèse $y_0(x) = y_0 \forall x \in [-l, +l]$, nous vérifions aisément que $B_i^n = 0$ (le dénominateur de l'expression n'est pas nul si $\omega_i^n \neq 0$ et le numérateur est nul).

Il suffit, pour obtenir ce résultat, de supposer que $y_0(x)$ est une fonction paire de x .

Signification physique de cette condition : la mesure d'une observable sur des atomes situés à une distance $l-x_0$ d'une paroi donnera le même résultat qu'il s'agisse de l'une ou l'autre des deux parois. En effet, les deux parois sont identiques, et symétriques par rapport à l'origine. Le processus de diffusion est le même en tous points : donc, si l'on n'introduit pas d'asymétrie dans la répartition géométrique des atomes orientés à l'instant initial (condition: $y_0(x)$ est une fonction paire de x), la condition

$$y(x) = y(-x)$$

sera vérifiée à chaque instant. Toute solution de (C 6), (C 7) est ainsi, dans le cas de notre problème, de la forme $A \cos \omega x$.

Equation aux valeurs propres.

En écrivant que cette solution satisfait (C 7), il vient; $\omega \sin \omega l = + \mu \cos \omega l$ soit :

$$\boxed{\operatorname{tg} \omega l = \frac{\mu_i}{\omega}} \quad (C 8)$$

3) Résolution graphique :

Posons $\frac{\omega}{\mu_i} = \operatorname{tg} \theta \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$

$$\operatorname{tg} \omega l = \cot g \theta \Rightarrow \omega l = \frac{\pi}{2} - \theta + m \pi = -\theta + (2n-1) \frac{\pi}{2}$$

où n est un entier positif (puisque $\omega > 0$)

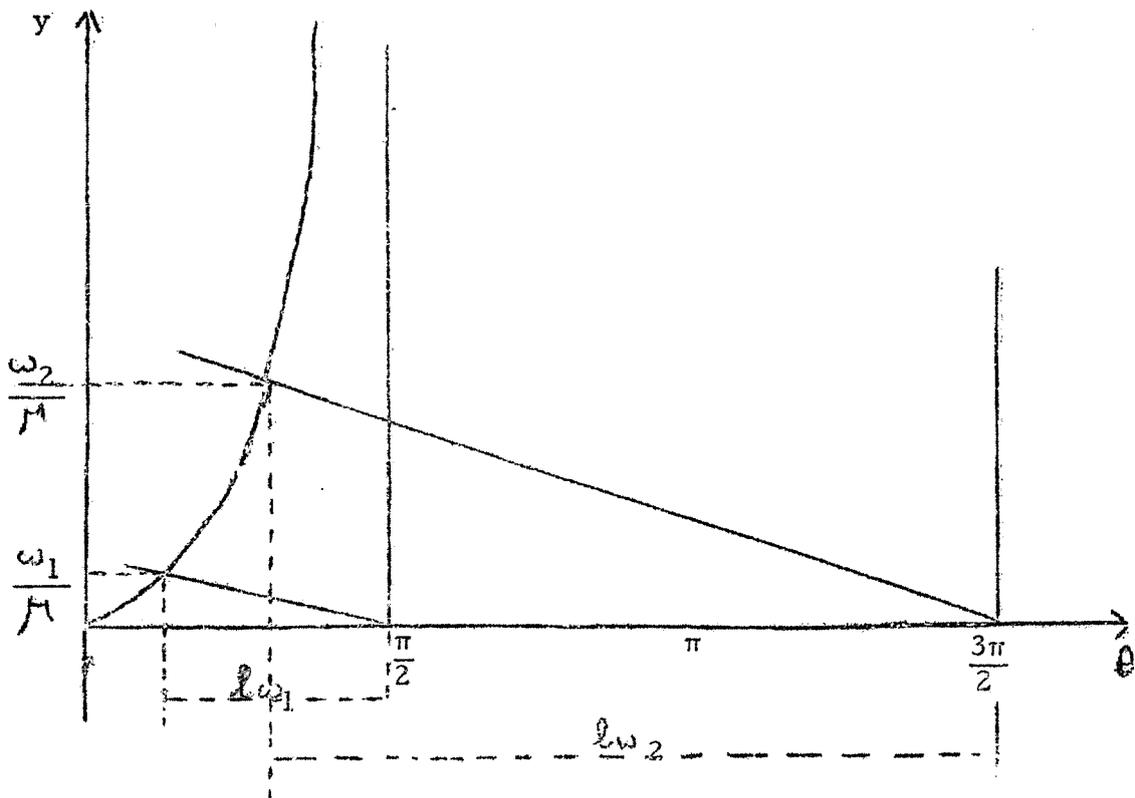
Les valeurs propres de ω seront donc obtenues en cherchant l'intersection des courbes représentatives des 2 fonctions ;

.../...

$$\begin{cases} y_1 = \operatorname{tg} \vartheta & 0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2} \\ y_2 = \frac{1}{\mu_i} \left(-\vartheta + (2n-1)\frac{\pi}{2} \right) \end{cases}$$

$\omega_i^{(1)}$ correspond au premier mode ($n = 1$)

$\omega_i^{(2)}$ correspond au deuxième mode ($n = 2$)



Conclusion : A une pression donnée, pour une cellule donnée, il existe une infinité de solutions à l'équation de diffusion. A chaque mode n de diffusion dans le gaz correspond une constante de temps $T_i^{(n)}$ de relaxation sur la paroi différente, la plus longue étant associée au premier mode.

Pour le mode n , elle est donnée par l'équation suivante :

.../...

$$\boxed{\frac{1}{T_i^{(n)}} = D(\omega_i^{(n)})^2 = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{1}{l^2} l^2 (\omega_i^{(n)})^2} \quad (C 7)$$

$l^2 (\omega_i^{(n)})^2$ se déduit de l'abscisse θ_n du point d'intersection des courbes

$$\begin{cases} y_1 = \text{tg } \theta \\ y_2 = \frac{1}{l\mu_i} \left(-\theta + (2n-1) \frac{\pi}{2} \right) \end{cases} \quad \text{par } l^2 (\omega_i^{(n)})^2 = (2n-1) \frac{\pi}{2} - \theta$$

où $n = 1, 2, 3, 4,$

4) Interprétation physique

Ces différents modes s'interprètent comme correspondant à diverses répartitions géométriques de $\langle Q_i \rangle - \langle Q_i \rangle_B$, (écart de la valeur moyenne d'une observable par rapport à ce qui correspondrait à la répartition boltzmanienne). Ils sont orthogonaux : si, par un moyen quelconque, on crée à l'instant initial une répartition de $\langle Q_i \rangle - \langle Q_i \rangle_B$ dans le volume de la cellule correspondant au mode n ($y_0 = A_i^n \cos \omega_i^{(n)} x$), aucun autre mode n'apparaîtra au cours de la relaxation, qui se fera pour l'observable considérée, avec une seule constante de temps $\tau_i^n = \left(D_0 \frac{P_0}{P} (\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i^n} \right)^{-1}$

5) Etude aux limites

Rappelons que le coefficient μ_i est proportionnel à la pression. La pente $l\mu_i$ de la droite y_2 va donc varier de $+\infty$ (pression nulle) à 0 (pression très grande).

a) aux fortes pressions. ($l\mu_i \gg 1$) la droite y_2 a une pente très faible. Elle coupe la courbe y_1 en une région où celle-ci est assimilable à sa tangente.

$$\theta \rightarrow 0 \text{ donc } l\omega_i^n \rightarrow (2n-1) \frac{\pi}{2}$$

$$\boxed{\frac{1}{T_i^n} \rightarrow D_0 \frac{P_0}{P} \frac{\pi^2}{l^2} (2n-1)^2} \quad (C 10)$$

qui est indépendant de la paroi.

.../...

Les temps de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz sont indépendants de la qualité de la paroi. Ceci s'interprète physiquement :

La condition $l\mu_i \gg 1$ signifie que la distance minimum $\frac{l}{\mu_i}$ qu'un atome est susceptible de parcourir dans le gaz avant de perdre son orientation par collisions contre la paroi est très petite par rapport aux dimensions de la cellule. Considérons un atome au centre de la cellule : avant de subir une première collision sur la paroi, il doit diffuser du centre au bord ; comme la pression est forte, le temps correspondant est long. Après une première collision contre la paroi, l'atome diffuse à nouveau dans le gaz :

- s'il diffuse dans une direction normale à celle-ci, parcourant une distance de l'ordre de l , il échappe à l'influence de la paroi ; en revanche, s'il diffuse dans une direction parallèle à la paroi et parcourt une distance supérieure ou égale à $\frac{l}{\mu_i}$ il a une chance appréciable d'effectuer $\frac{1}{\mu_i}$ collisions contre la paroi et de perdre son orientation. Dans le cas que nous envisageons, $\frac{l}{\mu_i}$ est très petit devant l ; c'est donc le second processus qui l'emporte : l'atome est trappé près de la paroi assez longtemps pour perdre son orientation. Le temps de relaxation est alors pratiquement le temps que met un atome qui se trouve au centre de la cellule pour diffuser jusqu'au voisinage de la paroi : il ne dépend plus des qualités de cette dernière.

Remarque : meilleure est la paroi, plus il faut de collisions pour désorienter un atome, donc plus grande est la pression nécessaire pour que le temps $T_i^{(n)}$ de relaxation sur la paroi après diffusion sur le gaz soit indépendante de α_i .

2) aux faibles pressions . Nous cherchons les valeurs de $T_i^{(n)}$ lorsque la condition $l\mu_i \ll 1$ (C 11) est satisfaite. .../...

Remarquons que la théorie de la diffusion n'est valable que dans le domaine de pressions tel que

$$\lambda_t \ll l \quad (C 12)$$

Pour que la condition (C 11) (où $M_i \approx \frac{\alpha_i}{\lambda_t}$) soit compatible avec (C 12) il faut que l'on ait :

$$\alpha_i \ll 1 \quad (C 13)$$

$$l \alpha_i < \lambda_t < l \quad (C 14)$$

Le cas physique auquel nous nous intéressons dans ce paragraphe correspond donc à un bon enduit (condition C 13) et à une pression faible de gaz.

Le graphique montre que les courbes $y_2 = \frac{1}{2M_i} (-\sigma + (2n-1)\frac{\pi}{2})$ tendent vers des parallèles à l'axe Cy.

Elles coupent la courbe $y_1 = \text{tg} \frac{\omega}{M_i}$ dans une région où celle-ci est voisine de son asymptote, $x = \frac{\pi}{2}$

Cas du premier mode $\omega_i^{(1)}$
 $\omega \rightarrow 0 \quad \text{tg} \omega l \approx \omega l$

et d'après l'équation aux valeurs propres $\omega_i^{(1)} l \approx \frac{M_i}{\omega_i^{(1)}}$

donc $\left[\omega_i^{(1)} \right]^2 \rightarrow \frac{M_i}{l}$

Mais $M_i = M_i^0 \frac{p}{p_0}$ où M_i^0 est la valeur de M_i à la pression atm.

et $\frac{1}{T_i^{(1)}} = D (\omega_i^{(1)})^2$

donc $\frac{1}{T_i^{(1)}} \rightarrow \frac{D_0 M_i^0 (p_0)}{l}$

Nous désignons par τ_i^0 la limite de $T_i^{(1)}$ aux faibles pressions

$(l \alpha_i < \lambda_t < l)$

soit

$\frac{1}{\tau_i^0} = \frac{D_0 M_i^0}{l}$
--

(C 15)

.../...

Cas des modes supérieurs .

$$\omega_i^{(n)} l \rightarrow (2n-2) \frac{\pi}{2} = (n-1) \pi$$

$$\frac{1}{T_i^{(n)}} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(l^2 (\omega_i^{(n)})^2 \right) \longrightarrow \infty$$

Les constantes de temps relatives aux modes d'ordre supérieur à l tendent vers 0 quand la pression devient très faible .

Nous verrons dans un prochain paragraphe qu'il en est de même du poids de ces constantes .

Conclusion: aux très faibles pressions, un seul mode de diffusion subsiste , auquel est associée une constante de temps

$$\gamma_i^{(0)} \left(\frac{1}{\gamma_i^{(0)}} = \frac{D_0 \mu_i^0}{l} \right) \text{ de désorientation par collisions sur}$$

la paroi après diffusion sur le gaz .

Interprétation:

- Nous avons vu en A II a- qu'en l'absence de gaz, le temps de relaxation pour l'observable Q_i est $T_i = \frac{\gamma_v}{\alpha_i}$ où $\frac{1}{\gamma_v}$ a été défini comme fréquence de collision d'un atome de Rb sur la paroi.

Cherchons à calculer γ_v :

- On démontre que le nombre d'atomes de Rb frappant l'unité de surface d'une paroi pendant l'unité de temps est $\frac{n\bar{v}}{4}$, où n est le nombre d'atomes de Rb par unité de volume et \bar{v} leur vitesse moyenne .

Soit un cylindre de rayon R et de hauteur l contenant N atomes de rubidium, $\frac{N\bar{v}}{4} = \frac{1}{2l\pi R^2}$ atomes de Rb frappent 1 cm^2 de paroi par seconde . Le nombre total de collisions contre la paroi est, par seconde

$$\frac{N\bar{v}}{4} \frac{(2\pi R^2 + 4\pi R l)}{2\pi R^2 l} = \frac{N\bar{v}}{4} \left[\frac{1}{l} + \frac{2}{R} \right]$$

un atome subit en moyenne $\frac{\bar{v}}{4} \left[\frac{1}{l} + \frac{2}{R} \right]$ collisions par seconde

ou, si $l \ll R$, $\frac{\bar{v}}{4l}$ collisions .

.../...

$$\text{Donc } \tau_v = \frac{4\ell}{\bar{v}}$$

$$\frac{1}{\tau_i} = \alpha_i \frac{\bar{v}}{4\ell} \quad (\text{C } 16)$$

Comparons cette valeur à celle que nous a donnée l'équation de diffusion dans le domaine des faibles pressions $\left\{ \alpha_i < \lambda_t < \ell \right\}$ avec $\alpha_i \ll 1$.

$$\frac{1}{\tau_i^{(0)}} = D_0 \kappa_i^0 \frac{1}{\ell} = D_0 \frac{3\alpha_i}{2\alpha_i} \frac{1}{2\lambda_t^0} \frac{1}{\ell}$$

Rappelons l'expression que nous avons donnée du coefficient de diffusion $D_0 = \frac{\lambda_t^0 \bar{v}}{3}$ (ch B, paragraphe I a)

où λ_t^0 est à la pression atmosphérique normale, le libre parcours moyen de transport

Il vient

$$\frac{1}{\tau_i^{(0)}} = \frac{\alpha_i}{2\alpha_i} \frac{\bar{v}}{2\ell} \neq \frac{\alpha_i \bar{v}}{4\ell} \quad \text{puisque } \alpha_i \ll 1$$

$$\tau_i^{(0)} = \frac{\tau_v}{\alpha_i} \quad (\text{C } 17)$$

c'est à dire

La signification de ce résultat est la suivante : dans le cas d'une bonne paroi, le temps de relaxation par collisions sur la paroi après diffusion dans le gaz selon le premier mode de diffusion diffère très peu du temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz dans toute la zone de pression où le libre parcours moyen de transfert vérifie l'inégalité :

$$\frac{\ell}{\alpha_i} \leq \lambda_t < \ell$$

Autrement dit, l'allongement des temps de relaxation par " effet tampon " ne peut apparaître que si la pression du gaz est telle que la distance minimum parcourue par un atome avant de se désorienter

.../...

sur la paroi $\alpha_i \lambda_t \approx \frac{1}{M_i}$ est comparable ou inférieure à l .

Ce résultat peut surprendre : en première approximation, on n'attendrait à observer un allongement de T_i dès que l'atome a une certaine probabilité d'entrer en collision avec le gaz avant d'avoir subi les $\frac{1}{\alpha_i}$ collisions sur la paroi qui lui font perdre son orientation. Un calcul simple d'ordres de grandeur montre que dans le domaine des très faibles pressions, où la théorie de la diffusion n'est pas valable ($\lambda_t \gg l$) cet effet a une importance absolument négligeable.

Posons $\lambda = \frac{1}{\eta} l$ avec $\eta \ll 1$

Cherchons à évaluer comment, aux très faibles pressions, la présence de gaz peut modifier la fréquence des collisions sur la paroi $\frac{1}{\tau_v}$ et par suite les temps de relaxation $\frac{\alpha_i}{\tau_v}$

Un atome peut parcourir une distance de $\frac{1}{\eta} l$ avant de rencontrer un atome de gaz, et une distance l entre deux chocs contre la paroi : il a donc une probabilité η d'entrer en collision avec un atome He entre deux collisions successives contre la paroi. Chaque fois qu'un tel événement se produit, le temps qui sépare les deux chocs contre la paroi est au plus doublé : donc le temps de vol moyen τ_v se trouve au plus multiplié par un facteur de l'ordre de $1 + \eta$ et le temps de relaxation T_i par un facteur $(1 - \eta \approx 1)$, par suite de la présence de gaz.

Dans le cas d'une paroi très désorientante $\alpha_i \approx 1$, à toutes les pressions de gaz pour lesquelles la théorie de la diffusion est valable ($\lambda_t \ll l$), la résolution graphique de l'équation aux valeurs propres montre facilement que l'effet tampon est appréciable et que $T_i^{(1)}$ est considérablement plus long que $T_i \approx \tau_v$.

Remarque : estimation de l'effet tampon du gaz.

- dans le cas d'un bon enduit, la comparaison des équations (C 15), (C 16) et (C 17) conduit à

$$\frac{1}{T_i} = \frac{D_0 M_i^0}{l} \dots / \dots$$

Si nous comparons T_i à T_i^n (C 7), il vient

$$\frac{T_i^n}{T_i} = \frac{D_0 \mu_i^0}{l} \times \frac{l^2}{D_0 \frac{P_0}{P} (l \omega_i^n)^2}$$

soit, puisque $\mu_i = \mu_i^0 \frac{P}{P_0}$

$$\boxed{\frac{T_i^n}{T_i} = \frac{\mu_i l}{(l \omega_i^n)^2}}$$

Ce rapport caractérise l'effet tampon du gaz.

Dans le cas particulier des fortes pressions, où $l \omega_i^n = (2n-1) \frac{\pi}{2}$, l'effet tampon ne dépend de la pression que par le terme $\mu_i l$. Il est donc proportionnel à la pression.

Variations de T_i^n en fonction de la pression

La courbe C1 représente les variations de $\frac{1}{T_i(1)}$ en fonction de la pression pour différentes qualités de paroi. Les courbes pour lesquelles l'ordonnée à l'origine est petite correspondent aux meilleurs enduits. L'allure générale de toutes ces courbes est bien conforme aux remarques que nous avons faites précédemment : aux faibles pressions, toutes les courbes présentent une partie horizontale s'étendant sur un domaine de pression d'autant plus grand que l'enduit est meilleur et que l'ordonnée à l'origine est petite, aux fortes pressions elles tendent toutes vers une même courbe (celle qui correspond à $\alpha = 1$) et elles se confondent avec cette dernière à une pression d'autant plus forte que l'enduit est meilleur.

La courbe C 2 représente les variations de $\frac{1}{T_i(1)}, \frac{1}{T_i(2)}, \frac{1}{T_i(3)}, \frac{1}{T_i(4)}, \frac{1}{T_i(5)}$ en fonction de p pour un temps T_i^i de 0,5ⁱsec.

Pour tracer ces courbes, nous procédons de la manière suivante :

.../...

- Nous nous imposons le temps de relaxation en l'absence de gaz T_i (valeurs comprises entre 0,05 s. et 2 s.)

- Nous en déduisons le coefficient μ_i^0 par l'équation $\frac{1}{T_i} = D_0 \mu_i^0 \frac{1}{l}$ déduite de A II a, (C 15) et (C 17), en prenant $D_0 = 0,3 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ et $l = 3 \text{ cm.}$

- Nous résolvons alors graphiquement l'équation aux valeurs propres pour différentes valeurs de la pression donc du coefficient

$$\mu_i = \mu_i^0 \frac{P}{P_0} \quad \text{et en déduisons le paramètre } (\omega_i^n)$$

$$\text{- Enfin, nous calculons } \frac{1}{T_i(n)} = D_0 \frac{P_0}{P} (\omega_i^n)^2$$

La valeur du paramètre α_i caractérisant chaque courbe se déduit simplement de T_i à l'aide de la relation $\alpha_i = \frac{\tau_v}{T_i}$

$$\tau_v = \frac{4l}{\bar{v}}$$

$$\tau_v = \frac{4 \times 3}{2,710^4} = 4,4510^{-4} \text{ s}$$

.../...

Tableau II: voir Courbe C 1 - Cellule "à 1 dimension"

Temps de diffusion, pour le 1er mode, pour différentes parois.

Calculs faits avec $D_0 = 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}$, $l = 3 \text{ cm}$.

temps de relaxation paroi (s)	0,05	0,1	0,5	1	2,53	2
l/T (s)	20	10	2	1	0,75	0,5
P mm Hg						
0,1	15 15,7	9,32 8,12	2	1	0,75 0,75	0,5
1	4,7	4	1,7	0,932	0,75	0,5
10	0,617	0,54	1,565	0,812	0,66	0,455
100	0,062	0,062	0,47	0,40	0,35	0,28
1000			0,062	0,054	0,047	0,045
$M_0 = \frac{l}{D_0} \frac{1}{T_0}$	200	100	20	10	7,5	5
$\alpha_1 = \frac{c_v}{T_1}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$
domaine "forte pression" $M \gg \frac{l}{\lambda}$	$P \gg 1,27 \text{ mm}$	$P \gg 2,54 \text{ mm}$	$P \gg 12,7 \text{ mm}$	$P \gg 25,4 \text{ mm}$	$P \gg 33,4$	$P \gg 50,8$
domaine "faible pression" $M \ll \frac{l}{\lambda}$	$P \ll 1,27$	$P \ll 2,54$	$P \ll 12,7$	$P \ll 25,4$	$P \ll 33,4$	$P \ll 50,8$

Limite de validité de l'équation de diffusion $P \gg 8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$

soit $P > 0,1 \text{ mm}$

FIGURE C.1 VARIATION DE $\frac{1}{T_i^{(1)}}$ EN FONCTION DE LA PRESSION
 POUR DIFFERENTES VALEURS DE α_i

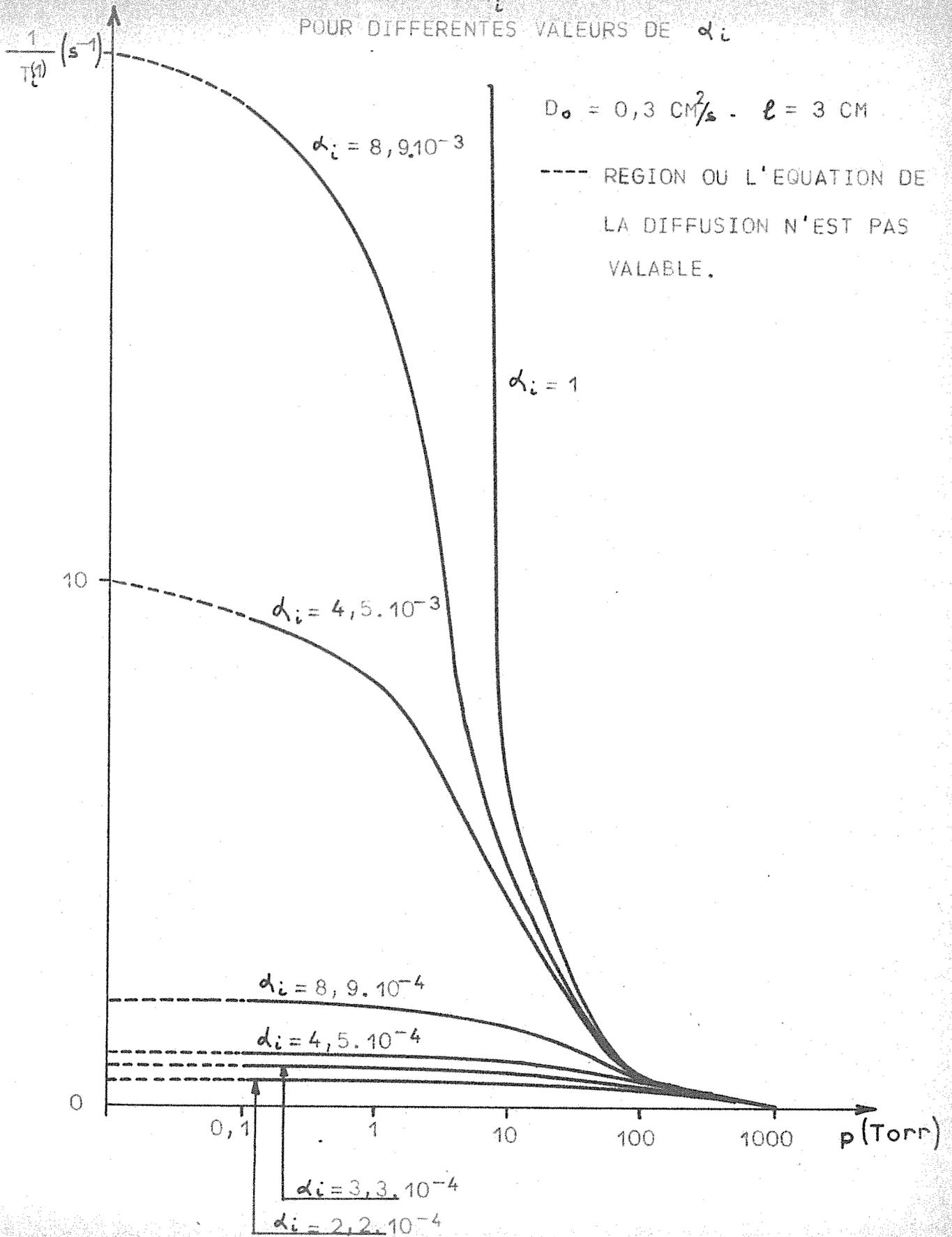


Tableau III - voir Courbe C 2 -

Valeurs de $\frac{1}{T}$ en s^{-1} .

Mode	1	2	3	4
Pression He				
1mm	1,9	$2,5 \cdot 10^2$	10^3	$2,25 \cdot 10^3$
10 mm	1,565	27,2	$1,045 \cdot 10^2$	$2,25 \cdot 10^2$
10^2 mm	0,468	4,44	12,8	25,62
10^3 mm	0,062	0,55	1,46	3

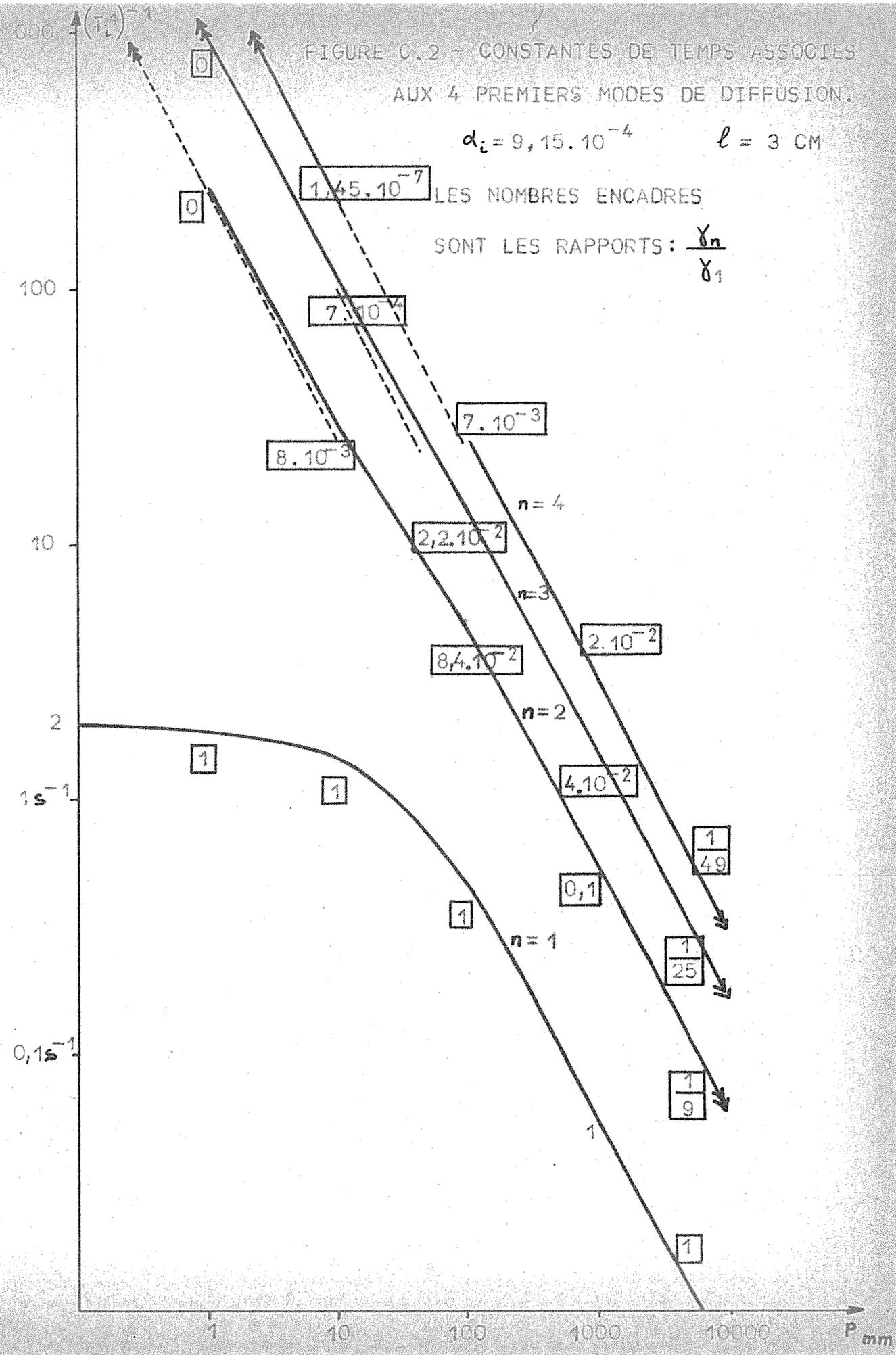
Importance relative des différents modes : coefficients δ_n

P	$\frac{\delta_2}{\delta_1}$	$\frac{\delta_3}{\delta_1}$	$\frac{\delta_4}{\delta_1}$
1mm	0	0	0
10mm	$8 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
10^2 mm	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
10^3 mm	0,1	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
10^4 mm	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{49}$

FIGURE 0.2 - CONSTANTES DE TEMPS ASSOCIEES
AUX 4 PREMIERS MODES DE DIFFUSION.

$\alpha_i = 9,15 \cdot 10^{-4}$ $l = 3 \text{ CM}$

LES NOMBRES ENCADRES
SONT LES RAPPORTS: $\frac{\gamma_n}{\gamma_1}$



C III - Importance relative des différents modes de diffusion.

C III a - Les différents modes.

La solution générale des équations (C1, 2, 3) peut se mettre (voir II b 2°) sous la forme

$$y(x, t) = y_0 \sum_{n=1}^{\infty} A_i^n \cos \omega_i^n x e^{-\left(D(\omega_i^n)^2 + \frac{1}{T_i'}\right) t}$$

$$(C 16) \cdot y(x, 0) = y_0 \sum_{n=1}^{\infty} A_i^n \cos \omega_i^n x$$

$$A_i^n = \frac{\int_{-l}^{+l} \cos \omega_i^n x dx}{\int_{-l}^{+l} \cos^2 \omega_i^n x dx}$$

$$= \frac{2 \sin \omega_i^n l}{\omega_i^n}$$

$$= \frac{1}{2} \left[2l + \frac{\sin \omega_i^n l}{\omega_i^n} \right]$$

soit encore, en posant $h = \omega_i^n l$

$$(C 17) \quad A_i^n = \frac{2 \frac{\sin h}{h}}{\left[1 + \frac{\sin 2h}{2h} \right]}$$

C III b- Poids d'une constante de temps

(C 4) décrit l'évolution de l'observable Q_i en un point de la cellule ($Q_i(x, t) = y(x, t)$) Si la mesure porte sur l'ensemble de tous les atomes, nous obtenons

$$\langle Q_i(t) \rangle = \int_{-l}^{+l} y(x, t) dx$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \left[\int_{-l}^{+l} A_i^{(n)} \cos \omega_i^{(n)} x dx \right] e^{-\left(D(\omega_i^n)^2 + \frac{1}{T_i'}\right) t}$$

.../...

$$\langle Q_i(t) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_i^{(n)} e^{-\left(D(\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i'}\right) t}$$

$$\text{où } \gamma_i^{(n)} = \frac{\left[\int_{-l}^l \cos \omega_i^{(n)} x \, dx \right]^2}{\int_{-l}^l \cos^2 \omega_i^{(n)} x \, dx}$$

$$(C 18) \quad \gamma_i^{(n)} = \frac{\left[2 \frac{\sin \omega_i^{(n)} l}{\omega_i^{(n)}} \right]^2}{l + \frac{\sin 2 \omega_i^{(n)} l}{2 \omega_i^{(n)}}} = \frac{\left[2 \frac{\sin h}{h} \right]^2}{1 + \frac{\sin 2 h}{2h}}$$

Sur la courbe C_2 , nous avons indiqué pour différentes pressions la valeur de $\frac{\gamma_i^{(n)}}{\gamma_1}$

Le résultat est le suivant :

- aux faibles pressions, seul le premier mode subsiste.
- aux très fortes pressions

$$\gamma_1^1 = 9\gamma_i^2 = 25\gamma_i^3 = 49\gamma_i^4$$

C III c - Valeurs limites de $\gamma_i^{(n)}$

1) faibles pressions.

$$\omega_i^{(1)} \rightarrow 0 \quad \gamma_i^1 = \frac{\left[\int_{-l}^l dx \right]^2}{\int_{-l}^l dx} \frac{1}{2l} = 1$$

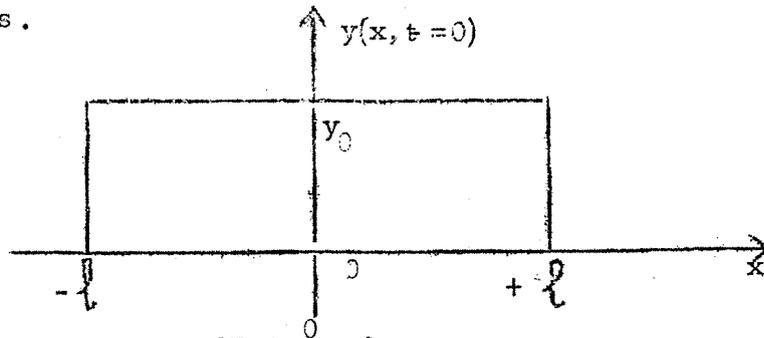
$$\omega_i^{(n)} l \rightarrow (n-1) \pi \quad \frac{\sin \omega_i^{(n)} l}{\omega_i^{(n)}} \rightarrow 0$$

$$A_i^n \rightarrow 0$$

$$\gamma_i^n \rightarrow 0$$

.../...

A faible pression, un seul mode de diffusion prédomine, qui correspond à une répartition uniforme, dans la cellule, de tous les atomes orientés.



$$y(x) = y_0 e^{-\left(\frac{D_0 \mu_i P_0}{l P_i}\right) t}$$

2) Fortes pressions.

$$\omega_i^{(n)} l = (2n-1) \frac{\pi}{2} \quad \cos \omega_i^{(n)} x = \cos(2n-1) \pi \frac{x}{2l}$$

$$A_i^n = \frac{2}{(2n-1)} \frac{(-1)^{n-1}}{l \pi}$$

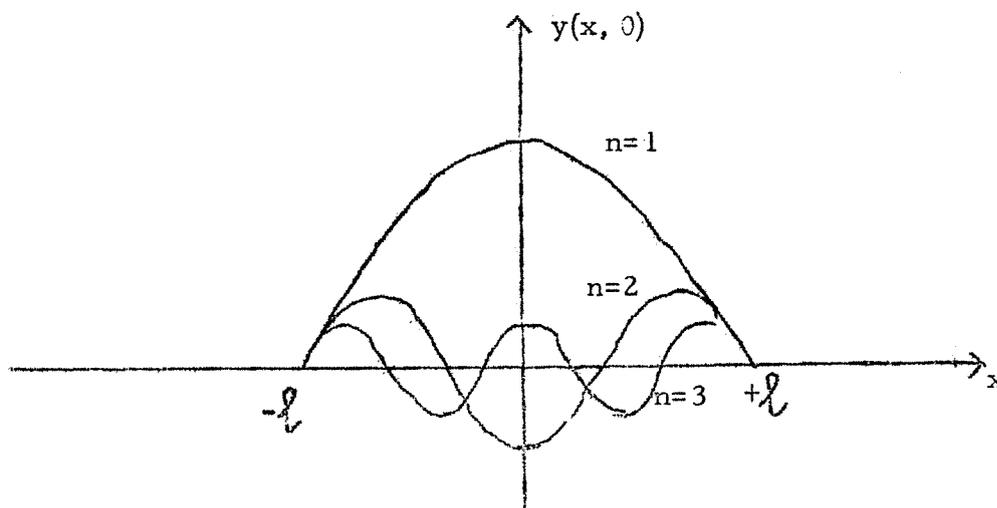
$$\gamma_i^n = \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2} \quad \gamma_i^1 = \frac{8}{\pi^2}$$

• Les constantes de temps ont des poids qui varient comme les carrés des entiers d'ordre impair.

- $y(x)$ est de la forme

$$\cos \frac{\pi x}{2l} = \frac{1}{3} \cos \frac{3\pi x}{2l} + \frac{1}{5} \cos \frac{5\pi x}{2l} \dots$$

Le premier mode, qui correspond à une répartition maximum au centre et nulle aux bords, est le plus important et disparaît le plus lentement.



La figure C 3 donne les trois premières fonctions.

C III d - Interprétation physique de la répartition des différents modes.

Rappelons que $y(x, t)$ représente le résultat de la mesure de $\langle Q_i \rangle$ sur les atomes qui, à l'instant t , sont situés à une distance de l'origine comprise entre x et $x + dx$.

Aux très faibles pressions, la distance que doit parcourir un atome avant d'être désorienté par collisions contre la paroi est très grande devant les dimensions de la cellule : un atome traverse de très nombreuses fois la cellule, allant rapidement d'une paroi à l'autre, avant d'être désorienté. Le temps de relaxation sera donc le même pour un atome qui, à l'instant initial, est au centre de la cellule, et pour un atome qui est sur le bord : donc la mesure de l'observable $\langle Q_i \rangle$ donnera les mêmes résultats en tous les points de la cellule, et, puisque tous les atomes ont la même évolution, il n'y a qu'un seul mode de diffusion.

Aus très fortes pressions, au contraire, nous avons vu (II b 3 α) que le processus de relaxation par collisions sur la paroi est d'autant plus rapide que les atomes se trouvent à l'instant initial près de la paroi.

Nous voyons donc apparaître plusieurs modes de diffusion.

- un premier mode qui correspond à une répartition

.../...

des atomes orientés maximale au centre et nulle aux bords : ce sont les atomes qui à l'instant initial se trouvent au centre de la cellule et qui diffusent ensuite vers les parois. On vérifie qu'à ce premier mode est associée la constante de temps la plus longue.

- un second mode, qui correspond à une répartition des atomes orientés minimale au centre et grande au voisinage de la paroi: ce sont les atomes qui à l'instant initial, se trouvent près de la paroi. Ils sont désorientés quatre fois plus vite.

Le troisième mode, beaucoup moins important, correspond à une petite fraction des atomes qui, se trouvant au centre à l'instant initial, diffusent très rapidement vers la paroi où ils sont immédiatement désorientés. On pourrait interpréter ainsi tous les modes supérieurs.

C'est à ce stade du calcul que nous voyons l'importance de l'hypothèse faite sur la condition initiale.

Si nous avons supposé $y(x, 0) = \cos \frac{\pi x}{\ell}$, il n'y aurait, à forte pression, qu'un seul mode de diffusion, le premier.

Plus généralement, dès que la répartition initiale présente un maximum au centre et s'annule seulement sur les bords, l'importance des modes d'ordre supérieur à 1 décroît.

En effet, χ_i^n est proportionnel à $\int_0^{\ell} y(x, 0) \cos \omega_i^n x dx$

C IV - Conclusion

Nous pouvons donc connaître avec précision la valeur de $\frac{1}{T_i^n}$ pour toute pression où l'équation de la diffusion est valable.

Il nous reste, pour terminer le calcul, à calculer $\frac{1}{\tau_i^n} = \frac{1}{T_i^n} + \frac{1}{T_i^1}$

Nous le ferons dans la partie E.

.../...

D- TEMPS DE RELAXATION SUR LA PAROI APRES DIFFUSION
DANS LE GAZ DANS LE CAS D'UNE CELLULE SPHERIQUE .
PROBLEME A TROIS DIMENSIONS .

Nous avons vu, en A , que, dans le cas d'une cellule sphérique, le système d'équations qui donne l'évolution de la valeur moyenne y d'une observable donnée en un point quelconque (r, θ, φ) de la cellule est

$$(D 1) \quad \frac{\partial y}{\partial t} = D \Delta y - \frac{1}{T'_i} y$$

$$(D 2) \quad \frac{\partial y}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\mu'_i y(R, t) \quad \text{avec } \mu'_i = \frac{3}{2\lambda'_t} \left(\frac{v'_i}{2-\alpha'_i} \right)$$

$$(D 3) \quad y(r, t=0) = y_0 \quad \forall r \leq R$$

D I - Résolution de l'équation générale .

Le principe en est donné dans Courant et Hilbert, methods of mathematical physics, p 314 et sq.

D I a - Résolution : on pose $y = u(r, \theta, \varphi) v(t)$ et on cherche les solutions de cette forme qui ont un sens physique .

Le système devient :

$$(D 1)' \quad v' u = Dv \Delta u - \frac{1}{T'_i} v u$$

$$\text{soit } \frac{v'}{v} = D \frac{\Delta u}{u} - \frac{1}{T'_i}$$

$$(D 2)' \quad \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\mu'_i u(R)$$

$$(D 3)' \quad u(r, \theta, \varphi) v(0) = y_0 \quad \forall r \leq R$$

$$\text{Posons } \frac{\Delta u}{u} = -\omega^2 \quad (D 4)$$

$\left(\frac{\Delta u}{u} = +\omega^2 \right)$ n'aurait aucun sens physique, cela correspondrait à une observable croissant en fonction du temps par suite des processus de relaxation) .

Parmi les solutions de D4 nous choisirons celles qui satisfont à la

.../...

condition aux limites (D 2)' et nous verrons qu'elle correspond à une suite discrète de valeurs $\omega_i^{(n)}$ du paramètre correspondant à différents modes de diffusion

Dans ces conditions, (D 4) entraîne

$$\frac{v'}{v} = - \left(D(\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i'} \right)$$

$$v = v_0 e^{- \left(D(\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i'} \right) t}$$

$$y = u(r, \theta, \varphi) v_0 e^{- \left(D(\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i'} \right) t}$$

Posons $\frac{1}{\tau_i^{(n)}} = D \omega_i^{(n)2} + \frac{1}{T_i'}$

La relaxation se fait avec une constante de temps $\tau_i^{(n)}$

$\frac{1}{T_i'}$ traduit la relaxation sur le gaz.

$D(\omega_i^{(n)})^2$ traduit la relaxation par collisions sur la paroi après diffusion.

D dépend du gaz étranger et traduit la manière dont se fait cette diffusion vers la paroi.

$\omega_i^{(n)}$ indique le mode de diffusion et dépend de la qualité de la paroi, des conditions géométriques et du gaz.

D I b - $\Delta u + (\omega_i^{(n)})^2 u = 0$

[C'est la généralisation, dans l'espace à trois dimensions, de l'équation des cordes vibrantes. Notre problème peut se comparer, géométriquement, à la propagation du son dans une cavité sphérique. Nous allons mettre en évidence différents modes de propagation.]

Nous cherchons les solutions de cette équation qui satisfont à

$$(D 2)' \quad \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=R} = - \mu_i u(R)$$

Posons $u = Y(\theta, \varphi) f(r)$ et écrivons l'expression du Laplacien en polaires

$$\Delta u = \frac{1}{r^2} Y(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{df}{dr} \right] + \frac{f(r)}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial Y}{\partial \theta} \sin \theta \right) \right]$$

.../...

L'équation $\frac{\Delta u}{u} = \omega^2$ devient

$$\omega^2 r^2 + \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 f') = - \frac{1}{\sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) \right]$$

1) Posons $\omega^2 r^2 + \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 f') = k$

il vient :

$$\frac{1}{\sin \theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) \right] + k Y = 0$$

On montre (voir Courant et Hilbert) qu'une telle équation n'a de solution ayant un sens physique que pour $k = \ell(\ell+1)$ où ℓ est un nombre entier positif. Les solutions $Y(\theta, \varphi)$ sont alors les harmoniques sphériques $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$.

On démontre en outre que ces fonctions constituent un système complet sur l'espace des θ, φ .

Nous connaissons la partie angulaire de la fonction u . Reste la partie radiale

2)
(D 4) $r^2 f'' + 2rf' + [r^2 \omega^2 - \ell(\ell+1)] f = 0$

L'équation radiale ressemble à l'équation de Bessel

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - m^2) y = 0$$

Posons $\omega r = \rho$: (D 4) se transforme en (D 5)

$$\rho^2 f'' + 2\rho f' + [\rho^2 - \ell(\ell+1)] f = 0$$

Posons $g = f \rho^{-1/2}$ (D 5) se transforme en (D 6)'

$$\rho^2 g'' + \rho g' + \left[\rho^2 - \left(\ell + \frac{1}{2}\right)^2 \right] g = 0$$

C'est l'équation de Bessel. On démontre que les solutions forment un système complet sur la droite réelle.

La partie radiale de la solution sera donc

$$f = g \rho^{-1/2} = (\omega r)^{-1/2} J_{\ell + 1/2}(\omega r)$$

où $J_{\ell + 1/2}$ est la fonction de Bessel d'ordre $\ell + 1/2$.

La solution générale du système proposé est donc

.../...

$$y(r, \theta; \varphi, t) = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{\omega_i^{(n)}} \sum_{m=0}^{\ell} A_{\ell, m, \omega_i^{(n)}} Y_{\ell, m}(\theta; \varphi) \frac{J_{\ell+1/2}(\omega_i^{(n)} r)}{\sqrt{\omega_i^{(n)} r}} e^{-(D(\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i} t)} \quad (D6)$$

La sommation sur $\omega_i^{(n)}$ étant une sommation sur les racines de l'équation aux valeurs propres, qui sera fournie par la condition aux limites.

D II - Condition initiale

Si à l'instant $t = 0$, nous supposons une répartition spatiale uniforme de l'orientation à l'intérieur de la cellule

$$y(r, \theta; \varphi, 0) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\omega_i^{(n)}} \sum_{m=0}^{\ell} A_{\ell, m, \omega_i^{(n)}} Y_{\ell, m}(\theta; \varphi) \frac{J_{\ell+1/2}(\omega_i^{(n)} r)}{\sqrt{\omega_i^{(n)} r}} = y_0$$

y_0 étant une constante sur l'espace des θ, φ , est proportionnel à l'harmonique sphérique d'ordre 0, donc orthogonal à tous les autres.

Il vient alors $A_{\ell, m, \omega_i^{(n)}} = 0 \quad \forall \ell \neq 0$

Interprétation physique : la diffusion est un processus isotrope. Si la répartition initiale de l'orientation est isotrope, le processus de diffusion ne peut introduire d'anisotropie.

Donc $\ell = 0$ et la partie radiale de la solution est

$$\frac{J_{1/2}(\omega_i^{(n)} r)}{\sqrt{\omega_i^{(n)} r}}$$

On sait que $J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x$.

Donc, pour une valeur propre donnée, la partie radiale de la solution sera de la forme

$$\frac{\sin(\omega_i^{(n)} r)}{\omega_i^{(n)} r}$$

Remarque : nous voyons ici que l'hypothèse d'une répartition uniforme à l'instant $t = 0$ simplifie énormément les calculs.

.../...

La solution la plus générale est donc, compte tenu de la condition initiale

$$y(r, \theta, \varphi, t) = \sum_{\omega_i^{(n)}} A_{\omega_i^{(n)}} \frac{\sin \omega_i^{(n)} r}{\omega_i^{(n)} r} e^{-(D(\omega_i^{(n)})^2 + \frac{1}{T_i}) t} \quad (D 7)$$

où la sommation sur $\omega_i^{(n)}$ est une sommation sur les racines de l'équation aux valeurs propres, qui dépend de la condition aux limites.

D III - Condition aux limites, équation aux valeurs propres.

Les solutions de (D4) $\Delta u + \omega^2 u = 0$ doivent satisfaire à

$$(D 2)' \quad \left[\frac{\partial u}{\partial r} \right]_{r=R} = -\lambda_i u(R)$$

D III a - Orthogonalité des solutions.

On démontre facilement, que, si deux solutions de (D4) et (D2)' correspondent à des valeurs distinctes ω_1 et ω_2 du paramètre ω , elles sont orthogonales. On montre en outre que l'ensemble des solutions de l'équation de diffusion qui satisfont une condition aux limites du type (D 2)' forme un système complet sur le segment $[0, R]$.

D III b - Forme de l'équation aux valeurs propres.

La condition aux limites (D2)' doit être vérifiée à chaque instant, donc en particulier par chaque fonction $\frac{\sin \omega_i^{(n)} r}{\omega_i^{(n)} r}$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\sin \omega_i^{(n)} r}{\omega_i^{(n)} r} \right) = \frac{\cos \omega_i^{(n)} r}{r} - \frac{\sin \omega_i^{(n)} r}{\omega_i^{(n)} r^2}$$

(D 2)' s'écrit alors

$$\frac{\cos \omega_i^{(n)} R}{R} - \frac{\sin \omega_i^{(n)} R}{\omega_i^{(n)} R^2} = -\mu_i \frac{\sin \omega_i^{(n)} R}{R}$$

L'équation aux valeurs propres est donc

$$\operatorname{tg} \omega_i^{(n)} R = \frac{\omega_i^{(n)} R}{1 - \mu_i R} \quad (D 8)$$

$$\text{où } \omega_i^{(n)} R > 0$$

qui s'écrit encore, si l'on pose $\omega_i^{(n)} R = h > 0$

$$\boxed{\operatorname{tg} h_n = \frac{h_n}{1 - \mu_i R}} \quad (D 9)$$

Nous voyons que, la fonction $\operatorname{tg} h$ étant périodique de période π , cette équation a une infinité dénombrable de solutions, qui correspondent à différents modes de diffusion dans la cellule.

DIII c - Résolution graphique de cette équation.

Il suffit de chercher l'intersection des courbes représentatives des fonctions

$$\begin{cases} y_1 = \operatorname{tg} h & h > 0 \\ y_2 = \frac{h}{1 - \mu_i R} \end{cases}$$

ou encore de

$$\begin{cases} y'_1 = \operatorname{tg} \theta & 0 \leq \theta \leq \pi \\ y'_2 = \frac{1}{1 - \mu_i R} (\theta + (n-1)\pi) \end{cases} \quad (D 10)$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$ correspond aux modes 1, 2, 3, ...

.../...

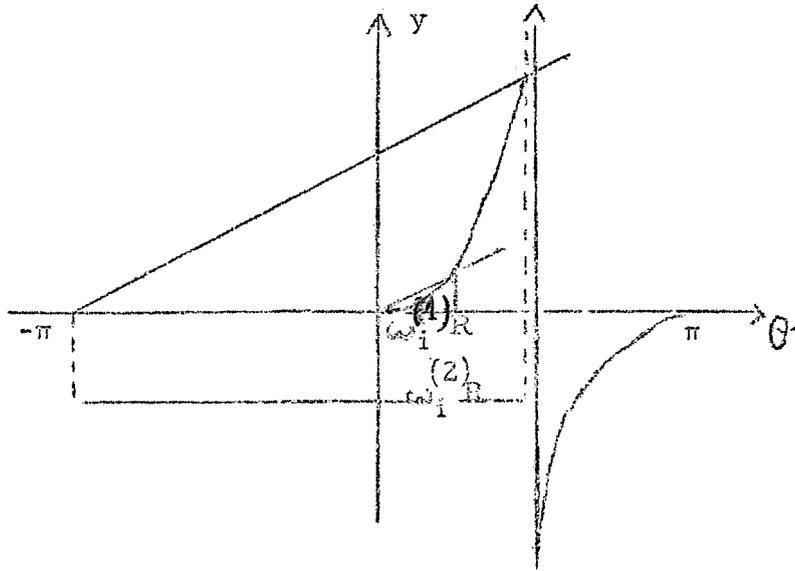


Figure D 1

$\omega_i^{(n)} R = h_n$ est relié à l'abscisse du point d'intersection de ces deux courbes par $h_n = [0 + (n-1) \pi]$

On en déduit la valeur de la constante de temps de relaxation $\tau_i^{(n)}$

$$\frac{1}{\tau_i^{(n)}} = \frac{1}{T_i^{(n)}} + \frac{1}{T_i'} \quad \text{avec} \quad T_i^{(n)} = \left(D_0 \frac{P_0}{P} (\omega_i^{(n)})^2 \right)^{-1} = \left(D_0 \frac{P_0}{P} \frac{h_n^2}{R^2} \right)^{-1}$$

D III d- Etude des cas limites.

- Rappelons que le coefficient M_i est proportionnel à la pression et que, plus précisément, comme nous l'avons montré en A5, $\frac{1}{M_i}$, proportionnel à $\frac{2\lambda_t}{\sigma_i}$, s'interprète physiquement comme la distance minimale que doit parcourir un atome de Rb pour être désorienté par collisions sur la paroi.

- Dans trois cas, la solution de l'équation aux valeurs propres sera facile à trouver

$$\text{tg } h = \frac{h}{1 - M_i R}$$

1) $M_i R \ll 1$: c'est le cas des faibles pressions.

2) $M_i R \gg 1$ l'abscisse θ du point d'intersection des deux courbes tend vers $\frac{\pi}{2}$.

.../...

3) $\mu_i R = 1$ la solution est immédiate : $Q = \frac{\pi}{2}$

$$h_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}$$

D III d 1°) limite des faibles pressions.

Nous allons chercher la limite de $\omega_i^{(n)} R$ dans le cas d'une pression faible ($\mu_i R \ll 1$), mais suffisamment grande pour que l'équation de diffusion ait encore un sens ($\lambda_t \ll R$). Nous avons vu dans CII d2°) que la compatibilité de ces deux conditions exige un très bon enduit ($\alpha_i \ll 1$)

$$\frac{3\alpha_i}{2-\alpha_i} \frac{1}{2\lambda_t} \ll \frac{1}{R}$$

$$\frac{1}{\lambda_t} \gg \frac{1}{R}$$

Le graphique montre que les droites y'_2 , de pente $\frac{1}{1-\mu_i R}$, viennent se confondre avec la tangente à l'origine de la courbe

y'_1 . $h_n \longrightarrow (n-1) \pi$

cas du premier mode $h_1 \longrightarrow 0$

Un développement limité des 2 membres de l'équation aux valeurs propres (D9) au voisinage de $h = 0$ et $1 - \mu_i R = 0$ permet d'obtenir :

$$h + \frac{h^3}{3} = h + \mu_i R h + (\mu_i R)^2 h$$

d'où $h_1^2 \simeq 3R \mu_i$ ou encore, puisque $\mu_i = \mu_i^0 \frac{p}{p_0}$

$$h_1^2 = 3R \mu_i \frac{p}{p_0}$$

$$\frac{1}{T_i^{(1)}} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{h_1^2}{R^2} \longrightarrow 3 D_0 \frac{\mu_i^0}{R} = \frac{1}{T_i^0}$$

cas des modes supérieurs $h_n \longrightarrow (n-1) \pi$

$$\frac{1}{T_i^n} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{h_n^2}{R^2} + \frac{1}{T_i^0}$$

le terme $\frac{1}{T_i^0}$ tend vers 0 aux faibles pressions (plus de collisions sur le gaz) .../...

le premier terme tend vers l'infini .

Les constantes de temps relatives aux modes d'ordre supérieur tendent vers 0 quand la pression devient très faible .

Nous verrons, comme dans le cas de l'approximation linéaire, que le poids de ces constantes de temps s'annule également aux faibles pressions ; il subsiste donc un seul mode de diffusion, auquel est associé la constante de temps τ_i^0

$$\tau_i^0 = \left(\frac{3D \mu_i^0}{R} \right)^{-1} \quad (D 11)$$

Interprétation : nous allons, comme précédemment, comparer ce résultat à la constante de temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz $\tau_i = \frac{\tau_v}{\alpha_i}$

calcul de τ_v ($\frac{1}{\tau_v}$ est la fréquence de collisions d'un atome de Rb sur la paroi)

La cellule est sphérique, de rayon R . Si N est le nombre total d'atomes de Rb qu'elle contient, \bar{v} leur vitesse moyenne, le nombre total d'atomes frappant la paroi par cm^2 et par seconde est

$$\frac{N}{\frac{4}{3} \pi R^3} \frac{\bar{v}}{4}$$

Le nombre total de collisions par unité de temps sur la paroi est

$$\text{alors} \quad \frac{N\bar{v}}{4} \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3} \pi R^3} = 3N \frac{\bar{v}}{4R}$$

Un atome subit en moyenne $\frac{3\bar{v}}{4R}$ collisions par seconde

$$\tau_v = \frac{4R}{3\bar{v}}$$

$$\boxed{\frac{1}{\tau_i} = \alpha_i \frac{3\bar{v}}{4R}} \quad (D 12)$$

Or, dans le domaine des faibles pressions, l'équation de diffusion nous a donné

$$\frac{1}{\tau_i} = D_0 \mu_i^0 \frac{3}{R} \quad (D 11)$$

où $D_0 = \frac{\lambda_t^0 \bar{v}}{3}$ λ_t^0 libre parcours moyen de transport à la pression atmosphérique normale de Rb dans He.

$$\text{et } M_i^0 = \frac{3\alpha_i}{2 - \alpha_i} \frac{1}{2\lambda_t^0}$$

En remplaçant dans (D 11), il vient: $\frac{1}{T_i^0} = \frac{\alpha_i}{(2 - \alpha_i)} \frac{\bar{v}}{2} \frac{3}{R}$ ce qui, dans l'hypothèse choisie d'un très bon enduit ($\alpha_i \ll 1$), est équivalent à (D 12)

Nous trouvons ainsi, comme précédemment dans l'approximation linéaire, que dans la zone des faibles pressions ($\alpha_i R \ll \lambda_t \ll R$) le temps de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz est égal au temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz. Ce résultat appellerait les mêmes commentaires qu'en C II d 2°).

Remarque :

$$\text{L'expression } T_i = T_i^0 = (D_0 M_i^0 \frac{3}{R})^{-1} \quad (\text{D 13})$$

va nous permettre de comparer les temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz (T_i) et en présence de gaz ($T_i^{(n)}$)

$$\text{Formons le rapport } \frac{T_i^{(n)}}{T_i}$$

$$\frac{D_0 M_i^0 \frac{3}{R}}{D_0 \frac{p_0}{p} \frac{h^2}{R^2}} = M_i^0 \frac{p}{p_0} \frac{3R}{h^2}$$

soit, d'après la définition de M_i^0

$$\frac{T_i^{(n)}}{T_i} = M_i^0 R \times \frac{3}{h^2} \quad (\text{D 14})$$

Cette formule nous permet de définir un pouvoir tampon du gaz étranger.

.../...

D'autre part, (D 13) permet d'écrire de manière plus simple l'équation aux valeurs propres :

$$M_i^0 \text{ s'exprime en fonction de } T_i \text{ par } M_i^0 = \frac{R}{3D_0 T_i}$$

et l'équation (D 10) devient

$$\operatorname{tg} h = \frac{h}{1 - \frac{R^2}{3D_0} \frac{1}{T_i} \frac{P}{P_0}}$$

ce qui permet de voir comment la pente de la droite $y'_2, (1 - \frac{R^2}{3D_0} \frac{1}{T_i} \frac{P}{P_0})^{-1}$ est reliée au temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz.

D III d 2°) Limite des fortes pressions

$$M_i R \gg 1 \quad P \gg \frac{P_0}{M_i^0 R}$$

Lorsque la pression devient grande, les solutions de l'équation aux valeurs propres tendent vers $n\pi$

$$\begin{aligned} \text{Posons } h_n &= n\pi - \xi_n \\ \operatorname{tg} h_n &= -\xi_n + \frac{\xi_n^3}{3} + \dots \end{aligned}$$

$$\frac{1}{1 - M_i R} = \frac{1}{M_i R} \left[\frac{-1}{1 - \frac{1}{M_i R}} \right]$$

$$\frac{1}{1 - M_i R} = -\frac{1}{M_i R} - \frac{1}{M_i^2 R^2} - \dots$$

En reportant ces développements limités dans les 2 membres de l'équation aux valeurs propres D7, on obtient :

$$\xi_n + \frac{\xi_n^3}{3} = (n\pi - \xi_n) \left[\frac{1}{M_i R} + \frac{1}{(M_i)^2 R^2} + \dots \right]$$

.../...

Soit, en se limitant au premier ordre

$$\begin{aligned} \xi_n &= \frac{n\pi}{M_i R} , \quad h = n\pi \left(1 - \frac{1}{M_i R} \right) \\ &= n\pi \left(1 - \frac{P_0}{P M_i^0 R} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\tau_i^{(n)}} = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{n^2 \pi^2}{R^2} \left[1 - \frac{2P_0}{P M_i^0 R} \right] + \frac{1}{T_i} \quad (D 15)$$

Aux fortes pressions, l'inverse du temps de relaxation sur la paroi après diffusion sur le gaz varie comme $\frac{1}{P}$, avec un facteur correctif en $\frac{1}{P^2}$ qui dépend, par l'intermédiaire de M_i^0 , des qualités de la paroi.

Dans le cas d'un très bon enduit, il est intéressant d'expliciter ce facteur correctif (à l'aide de l'équation D 13)

$$\frac{1}{\tau_i^{(n)}} = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{n^2 \pi^2}{R^2} \left[1 - \frac{6D_0 T_i P_0}{R^2 P} \right] + \frac{1}{T_i} \quad (D 15bis)$$

Aux très fortes pressions $\left(\frac{6D_0 T_i P_0}{R^2 P} \ll 1 \right)$ le temps de

relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz devient indépendant des qualités de la paroi : nous avons donné en C II b 3°) l'interprétation physique de ce fait, et montré pourquoi l'influence de la paroi se fait sentir d'autant plus longtemps que celle-ci est meilleure.

Observons aussi que les constantes de temps de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz $T_i^{(n)}$ sont alors inversement proportionnelles aux carrés des entiers successifs.

Effet tampon dans le cas des bons enduits

d'après (D 14)

$$\frac{T_i^{(n)}}{T_i} = M_i R \frac{3}{n^2 \pi^2 \left(1 - \frac{1}{M_i R} \right)^2}$$

$$\frac{T_i^{(n)}}{T_i} \sim \frac{3}{n^2} \frac{1}{\pi^2} (M_i R + 2)$$

Le pouvoir tampon du gaz est une fonction linéaire de $M_i R$, donc de la pression.

D III d 3° - Cas intermédiaire $M_i R = 1$

$$P = P_0 \frac{1}{M_i(P_0) R} = \frac{3D_0 T_i P_0}{R^2}$$

la solution de l'équation aux valeurs propres est alors évidente

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \quad h_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}$$

$$\frac{1}{\tau_i^n} = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{(2n-1)^2}{4R^2} \pi^2 + \frac{1}{T_i^n} \quad (D 16)$$

La signification physique de la condition $M_i R = 1$ est la suivante : la pression de gaz étranger est telle que la distance $\frac{\lambda_t}{\alpha_i}$ est de l'ordre des dimensions de la cellule.

En ce cas, la constante T_i^n est inversement proportionnelle à $(2n-1)^2$ (au lieu de n^2 dans le cas précédent)

Effet tampon d'après (D 14)

$$\frac{T_i^n}{T_i} = \frac{3}{(2n-1)^2} \frac{1}{\pi^2} M_i R$$

mais, puisque $M_i R = 1$

$$\frac{T_i^n}{T_i} (M_i R = 1) = \frac{12}{(2n-1)^2 \pi^2} = \frac{1,23}{(2n-1)^2}$$

Ce résultat est intéressant, en particulier pour le premier mode :

dans la région où $M_i R = 1$, la constante de temps $T_i^1 = \frac{12}{10} T_i$:

la présence de gaz provoque un allongement de 20% de la constante de temps de relaxation sur la paroi.

D III d4°) Variations de T_i^1 en fonction de la pression.

Nous avons tracé différentes courbes, en procédant comme en C II b4°) (nous fixons $\frac{1}{T_i}$, calculons $M_i^0 = \frac{R}{3D_0} \frac{1}{T_i}$ et résolvons graphiquement l'équation aux valeurs propres (D 9) avec les valeurs numériques $R = 3 \text{ cm}$, $D_0 = 0,3 \text{ cm}^2/\text{s}$. D'après (D 12),

$$\alpha_i = \frac{4R}{3\sqrt{v}} \frac{1}{T_i} = \frac{1,49 \cdot 10^{-4}}{T_i}$$

Courbe D1

Elle donne, pour différentes qualités de paroi, les variations de $\frac{1}{T_i^1}$ en fonction de la pression.

Courbe D 2

Elle donne, pour une paroi $\alpha_i = 1,5 \cdot 10^{-4}$, les variations de $\frac{1}{T_i^1}$, $\frac{1}{T_i^2}$, $\frac{1}{T_i^3}$, $\frac{1}{T_i^4}$ en fonction de la pression d'hélium.

Courbe D 3

Elle donne en coordonnées réduites les variations de $\frac{1}{T_i^1(p)}$ en fonction de p et permet d'obtenir directement $\frac{1}{T_i^1(p)}$ lorsqu'on se fixe un alcalin, un gaz rare, une qualité d'enduit, un rayon de cellule.

Rappelons en effet que (D 10)

$$\frac{1}{T_i^1} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{(h_i^1)^2}{R^2} = D_0 \frac{\lambda_t^0}{\lambda_t} \left(\frac{h_i^1}{R} \right)^2$$

où h_i^1 est la solution de $\text{tg } h = \frac{h}{1 - \sqrt{MR}}$ telle que $0 \ll h \ll \pi$

La courbe D₃ donne les variations de $\frac{(h_i^1)^2}{3M_i R}$ en fonction de

$M_i R$. La courbe $\frac{1}{T_i^1(p)}$ s'en déduit simplement par un changement d'unités sur les deux axes.

.../...

En effet
$$\frac{1}{T_i^1} = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{3\mu R}{R^2} \frac{(h_i^1)^2}{3\mu R}$$

$$= \frac{3D_0 \mu_0}{R} \frac{(h_i^1)^2}{3\mu R}$$

Donc, si y est l'ordonnée d'un point de la courbe D_3 , $\frac{1}{T_i^1}$ s'en déduit facilement par

$$\frac{1}{T_i^1} = \frac{3D_0 \mu_0}{R} y$$

ou, en explicitant, compte tenu de (D 2) et de D_0 .

$$\frac{1}{T_i^1} = \frac{3}{R} \frac{\alpha_i}{2(2-\alpha_i)} \bar{v} y$$

Dans le cas d'un bon enduit ($\alpha_i \ll 1$), cette formule peut s'écrire

$$\frac{1}{T_i^1} = \frac{1}{T_i} y$$

où T_i est le temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz pour l'observable considérée.

D'autre part, on sait que $\mu R = \mu_0 \frac{P}{P_0} R$ avec

$$\mu_0 = \frac{\alpha_i}{2-\alpha_i} \frac{3}{2\lambda_t(p_0)}$$

où $\lambda_t(p_0)$, libre parcours moyen de transport à la pression atmosphérique, peut s'écrire, en fonction du libre parcours moyen $\lambda(p_0)$:

$$\lambda_t = \frac{\lambda(p_0)}{1 - \cos \theta}$$

Donc, si x est l'abscisse d'un point de la courbe D_3 ,

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{\mu_0 R} x$$

$$= \frac{2-\alpha_i}{\alpha_i} \frac{2}{3R} \frac{\lambda(p_0)}{(1 - \cos \theta)} \dots / \dots$$

En résumé

$$\frac{1}{T_i} = \frac{3}{R} \frac{\alpha_i}{2(2-\alpha_i)} \bar{v} \quad y$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{3R} \frac{2(2-\alpha_i)}{\alpha_i} \frac{\lambda(p_0)}{1-\cos\theta} \quad x$$

$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_i} \quad y$ dans le cas d'un bon enduit.

avec $\bar{v} = \sqrt{2,54} \frac{RT}{M_A}$

vitesse moyenne de l'alcalin à la température considérée.

$\alpha_i = \frac{\tau v}{T_i} = \frac{4R}{\bar{v} T_i}$ est la probabilité pour qu'une collision

sur la paroi provoque une désorientation.

$\frac{1}{T_i}$, temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz.

$\lambda(p_0) = \frac{1}{\pi \sum^2 N_0 \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_G}}}$, libre parcours moyen à la pression p_0 .

$\sum = r_A + r_G$,

r_A , rayon atomique de l'alcalin

r_G , rayon atomique du gaz rare

N_0 = nombre d'atomes de gaz rare par unité de volume (si on exprime les longueurs en cm et les pressions en mmHg, $N_0 = 0,32 \cdot 10^{17} p_0$)

M_A masse atomique de l'alcalin

M_G masse atomique du gaz rare $p = \frac{M_G}{M_A}$

si $p \ll 1$
 $\frac{1}{\cos\theta} = 1 - 2p + \frac{8}{\pi} \frac{16}{15} p \sqrt{p} - \frac{5}{3} p^2$

si $p \gg 1$
 $\frac{1}{\cos\theta} = \frac{4}{3p}$ $\frac{1}{1-\cos\theta} \approx 1 + \frac{4}{3p}$

si $p = 1$
 $\frac{1}{\cos\theta} = 0,447$

.../...

FIGURE D.1 — VARIATIONS DE $\frac{1}{T_i^{(1)}}$ EN FONCTION DE LA
 PRESSION POUR DIFFERENTS TYPES D'ENDUITS.

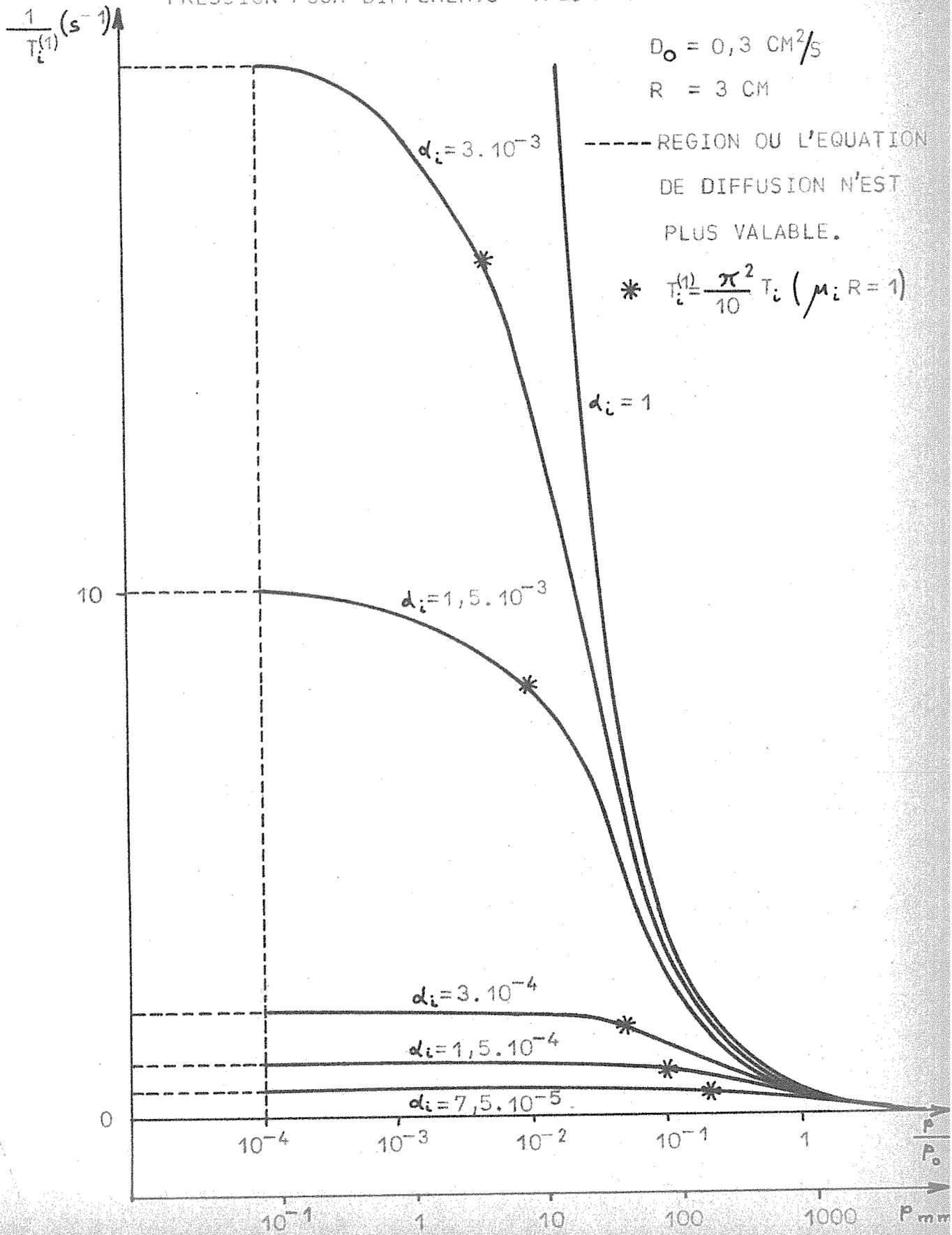


FIGURE D.2 - CONSTANTES DE TEMPS ASSOCIES AUX 4 PREMIERS MODES DE DIFFUSION

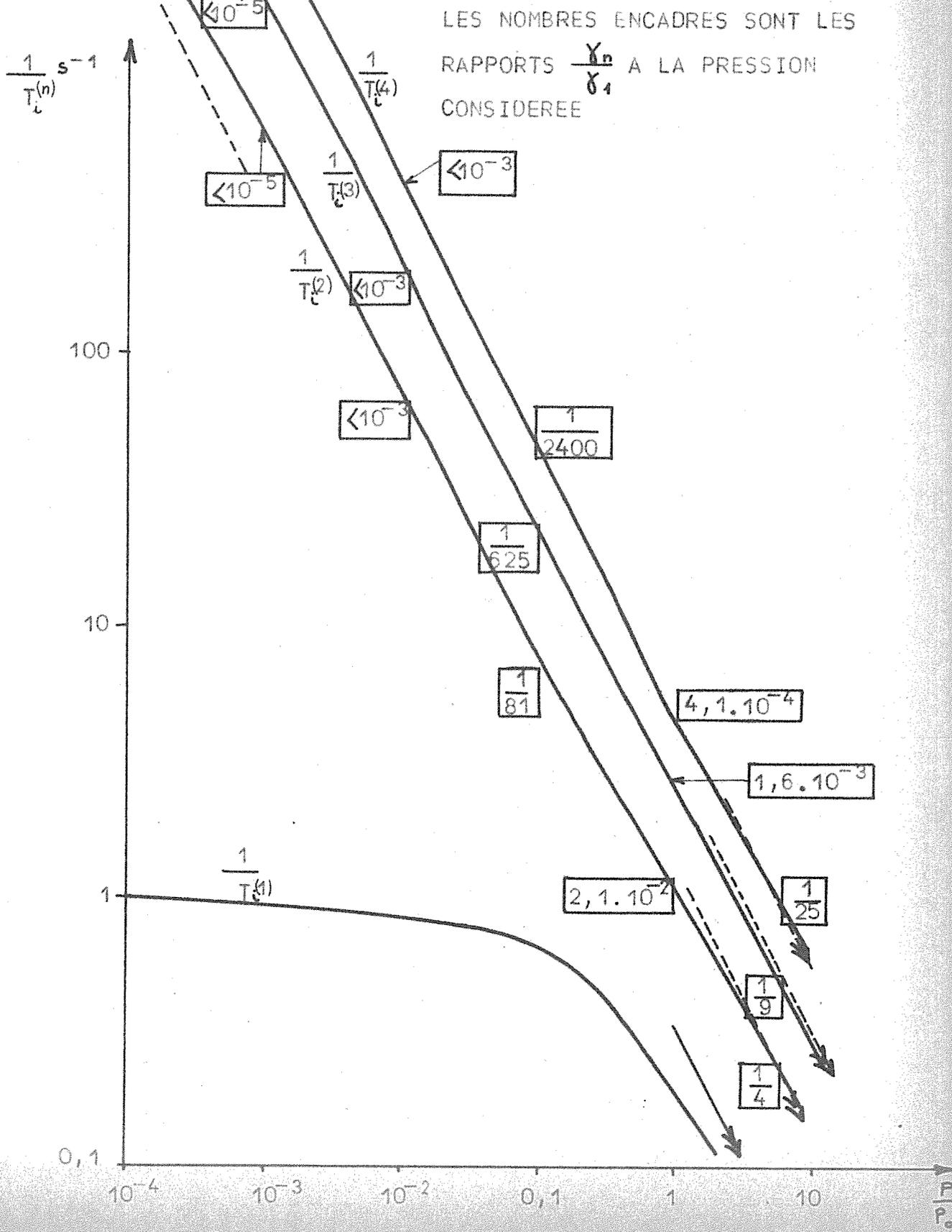
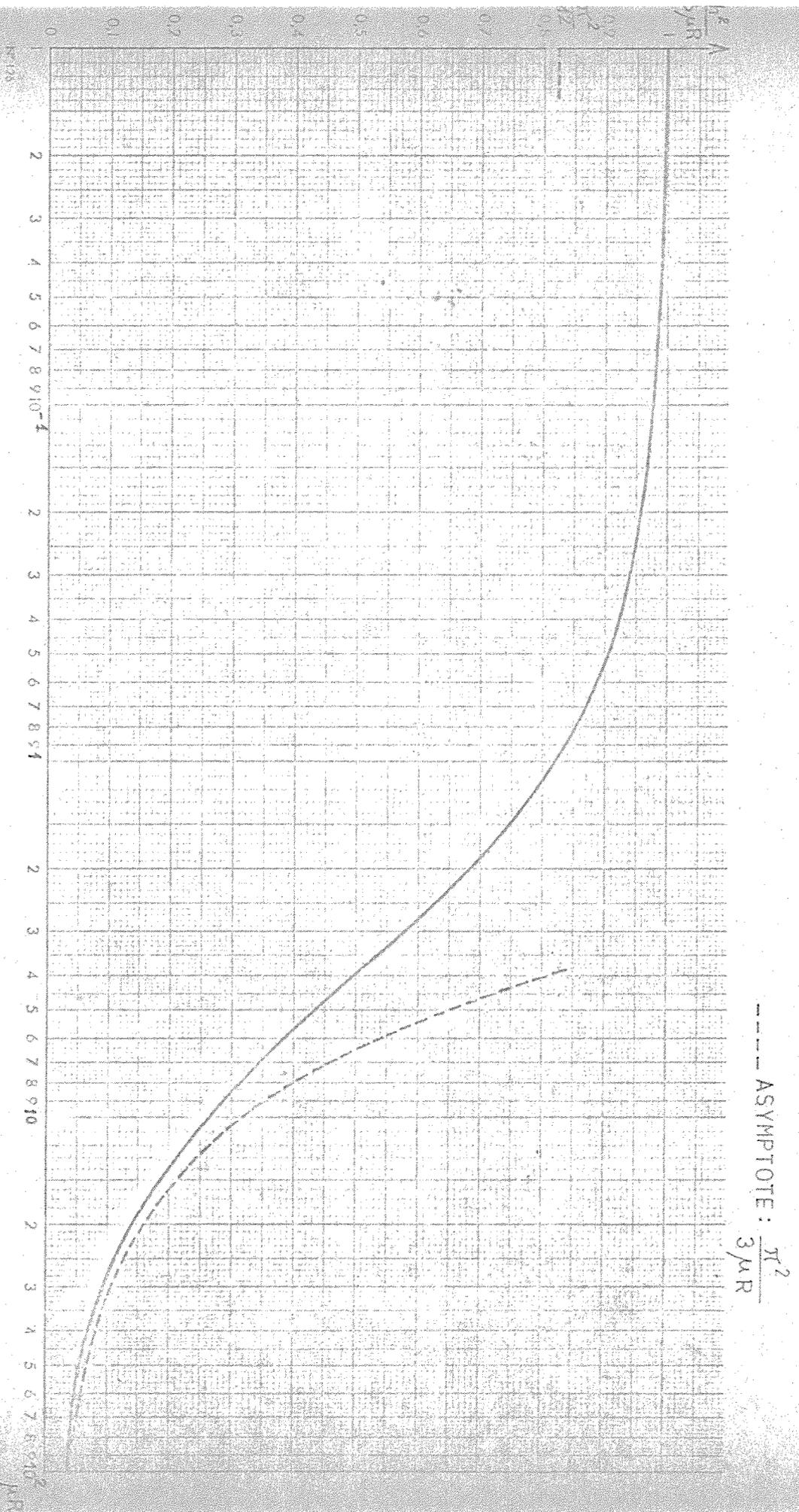


FIGURE D3 - VARIATIONS DE $\frac{h^2}{3\mu R}$ EN FONCTION DE μR



D IV - Importance relative des différents modes.

I IV a - Les différents modes.

Rappel de l'équation générale :

$$y(r, \theta, \varphi, t) = y_0 \sum_n A_i^n \frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r} e^{-(D\omega_i^n)^2 + \frac{1}{T_1}) t}$$

$$y(r, \theta, \varphi, 0) = y_0 \sum_n A_i^n \frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r}$$

Comme en C III a, nous obtiendrons les A_i^n en développant

$y(r, \theta, \varphi, 0)$ sur la base des $\frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r}$ (qui, nous l'avons démontré, sont orthogonales et forment une base pour notre problème)

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^R y(r, \theta, \varphi, 0) \frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi =$$

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_0^{2\pi} \int_0^R \left(\frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r} \right)^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

Soit, en admettant $y(r, \theta, \varphi, 0) = y_0 \forall \theta, \varphi, r \leq R$

$$A_i^n = \frac{4\pi \int_0^R \frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n} r dr}{4\pi \int_0^R \frac{\sin^2 \omega_i^n r}{(\omega_i^n)^2} dr}$$

$$= 2 \frac{\frac{\sin \omega_i^n R}{\omega_i^n R} - \cos \omega_i^n R}{1 - \frac{\sin 2\omega_i^n R}{2\omega_i^n R}}$$

ou, en posant $h = \omega_i^n R$

...

$$A_i^n = 2 \frac{\frac{\sin h}{h} - \cos h}{1 - \frac{\sin 2h}{2h}} \quad (D 17)$$

La valeur moyenne de l'observable Q_i pour les atomes situés entre les sphères de rayon r et $r + dr$ est :

$$\langle Q_i(r, t) \rangle dr = y_0 \sum_n A_i^n \frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r} \times 4 \pi r^2 dr$$

D IV b - Poids des différentes constantes de temps

Nous définirons comme précédemment un coefficient γ_n par

$$\langle Q_i \rangle = \langle Q_i \rangle_0 \sum_n \gamma_i^n e^{-\left(D(\omega_i^n)^2 + \frac{1}{T_i}\right) t}$$

$\langle Q_i \rangle$ étant la mesure de la grandeur Q_i sur la totalité de la cellule

$$\langle Q_i \rangle = \int_V y(r, \theta, \varphi, t) = \left(\langle Q_i \rangle_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 y_0 \right)$$

$$= 4 \pi y_0 \int_0^R A_i^n \frac{\sin(\omega_i^n r)}{\omega_i^n r} r^2 dr e^{-\left(D(\omega_i^n)^2 + \frac{1}{T_i}\right) t}$$

on en déduit $\gamma_i^n = \frac{A_i^n 4 \pi}{\frac{4}{3} \pi R^3} \int_0^R \frac{\sin \omega_i^n r}{\omega_i^n r} r^2 dr$

$$(D 18) \quad \gamma_i^n = \frac{6}{h_n^2} \frac{\left(\frac{\sin h_n}{h_n} - \cos h_n \right)^2}{1 - \frac{\sin 2h_n}{2h_n}} \quad \text{où } h_n = \omega_i^n R$$

D IV c - valeurs limites

1°) Pressions faibles : l'équation aux valeurs propres devient, nous l'avons vu, $\text{tg } h = h$

Cas du premier mode : $h = 0$

$$\frac{\sin h}{h} - \cos h = 1 - \frac{h^2}{6} - 1 + \frac{h^2}{2} = \frac{h^2}{3}$$

$$1 - \frac{\sin 2h}{2h} = 1 - 1 + \frac{4h^2}{6} = \frac{2h^2}{3}$$

$$A_{i1} = 2 \frac{\sin h - \cos h}{1 - \frac{\sin 2h}{2h}} = 1$$

$$\gamma_i^1 = \frac{6}{h^2} \frac{\left(\frac{h^2}{3}\right)^2}{\frac{2h^2}{3}} = 1$$

$A_{i1} = 1$

Cas des modes supérieurs .

- l'équation $\text{tg } h = h$ entraîne $\frac{\sin h}{h} - \cos h = 0$

- si $n > 1, h > 1$

donc $\left| \frac{\sin 2h}{2h} \right| < 1$

donc le dénominateur de γ_i^n et A_i^n ne peut pas s'annuler d'où nous déduisons $A_i^n = \gamma_i^n = 0$

Conclusion : aux faibles pressions, seul le premier mode subsiste.

2°) Cas des fortes pressions .

$$h = n\pi \quad (T_i^n \text{ est proportionnel à } \frac{1}{n})$$

$$\frac{\sin h}{h} - \cos h = (-1)^{n+1}$$

$$A_i^n = (-2)^{n+1}$$

$$\gamma_i^n = \frac{6}{h^2} = \frac{6}{n^2 \pi^2}$$

Aux fortes pressions, les poids des constantes de temps sont proportionnels à $\frac{1}{n^2}$.

La valeur moyenne de l'observable $\langle Q_i \rangle$ pour les atomes situés entre les sphères de rayon r et $r + dr$ est à l'instant $t = 0$

$$\langle Q_i(r) \rangle = 2y_0 \left[\frac{\sin \pi \frac{r}{R}}{\pi \frac{r}{R}} - \frac{\sin 2\pi \frac{r}{R}}{2\pi \frac{r}{R}} + \frac{\sin 3\pi \frac{r}{R}}{3\pi \frac{r}{R}} - \dots \right] \times 4\pi r^2 dr$$

La figure D4 représente les variations de $\langle Q_i \rangle(r)$, $t = 0$ et celle des quatre premiers modes de diffusion dans la région des fortes pressions.

3°) Cas intermédiaire.

Lorsque $h = (2n-1) \frac{\pi}{2}$ (T_i^n est proportionnel à $\frac{1}{(2n-1)^2}$)

$$A_i^n = 2 \frac{(-1)^{n+1}}{(2n-1) \frac{\pi}{2}}$$

$$\sigma_i^n = 6 \frac{1}{(2n-1)^4 \left(\frac{\pi}{2}\right)^4}$$

La valeur moyenne de l'observable $\langle Q_i \rangle$ pour les atomes situés entre les sphères de rayon r et $r + dr$ est

$$\langle Q_i(r) \rangle = 2y_0 \times 4\pi r^2 \left[\frac{\sin \frac{\pi}{2} \frac{r}{R}}{\frac{\pi}{2} \frac{r}{R}} - \frac{\sin \frac{3\pi}{2} \frac{r}{R}}{3 \frac{\pi}{R} \frac{r}{R}} + \frac{\sin \frac{5\pi}{2} \frac{r}{R}}{5 \frac{\pi}{2} \frac{r}{R}} - \frac{\sin \frac{7\pi}{2} \frac{r}{R}}{7 \frac{\pi}{2} \frac{r}{R}} + \dots \right]$$

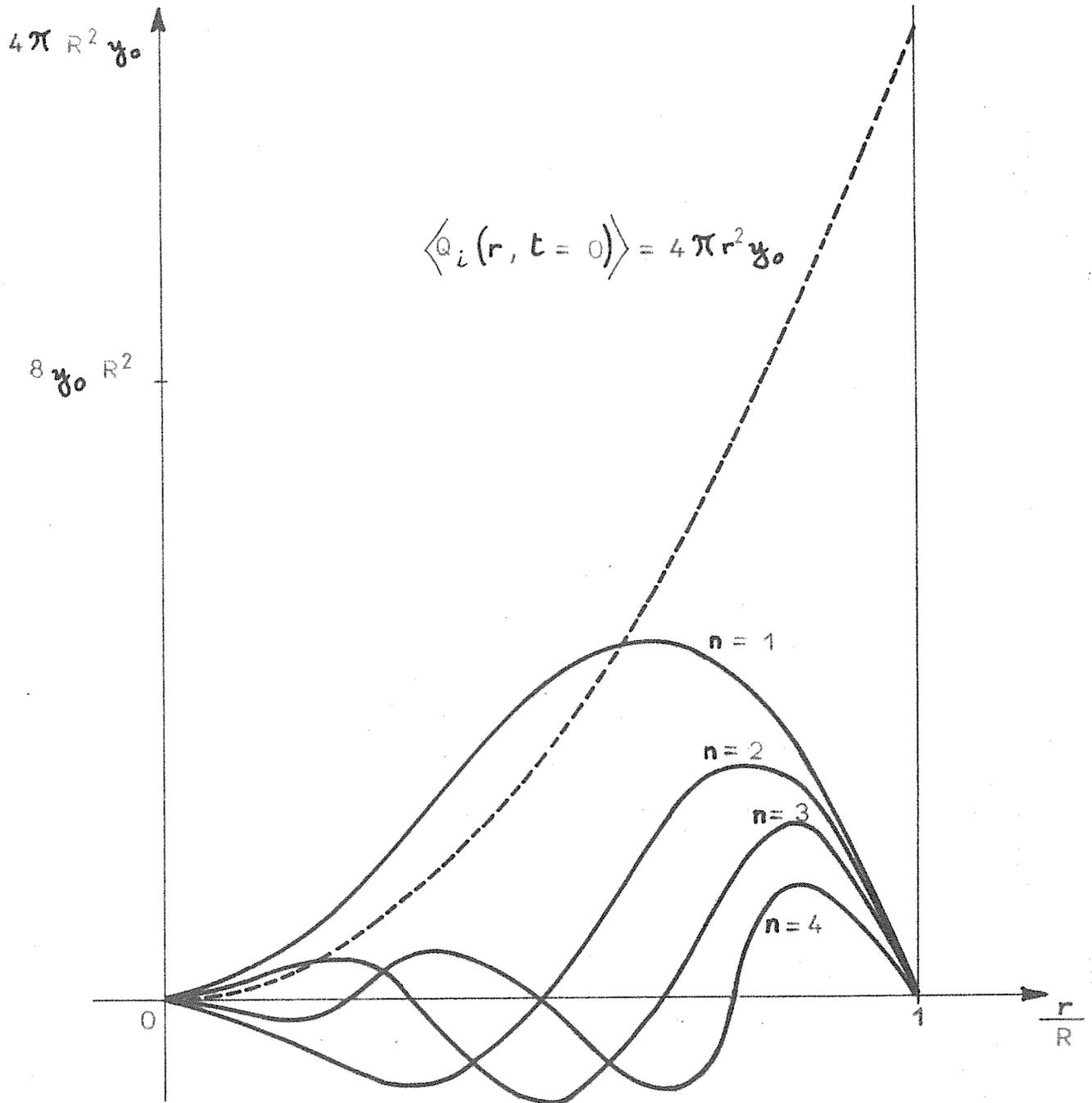
Les poids des différentes constantes de temps sont proportionnels à

$$\frac{1}{(2n-1)^4}, \text{ soit } 1, \frac{1}{81}, \frac{1}{625}$$

4°) Nous voyons ainsi que les différents modes, qui n'existent pas aux faibles pressions, prennent de l'importance lorsque la pression croît.

.../...

FIGURE D.4 - REPARTITION DE LA FONCTION y ENTRE LES DIFFERENTS MODES - CAS DES FORTES PRESSIONS.



Nous avons donné en C l'interprétation physique de ce fait :

Tableau : variation du rapport $\frac{\delta_n}{\delta_1}$ pour les 4 premiers modes en fonction de la pression, dans une cellule où le temps de relaxation sur la paroi est 1 s.

(valeurs reportées sur la courbe D2)

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{\delta_2}{\delta_1}$	$\frac{\delta_3}{\delta_1}$	$\frac{\delta_4}{\delta_1}$
10^{-3}	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-7}$
10^{-2}	$< 10^{-3}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-7}$
10^{-1}	$\frac{1}{81}$	$\frac{1}{625}$	$\frac{1}{2383}$
1	0,021	0,0065	0,0017

Tableau III (voir courbe D 3)

h	$R = 1 - \frac{h}{\operatorname{tgh} h}$	$\frac{R^2}{\pi^2}$	$\frac{R^2}{\pi^2}$
		$\frac{3}{4}R$	$\frac{3}{4}R$
0, 0174	10^{-4}	0, 9955	
0, 0524	$9 \cdot 10^{-4}$	0, 9982	
0, 0873	$2 \cdot 10^{-3}$	0, 9980	
0, 1745	0, 010	0, 9950	
0, 2618	0, 023	0, 9920	
0, 3491	0, 0410	0, 9860	
0, 4363	0, 0643	0, 9815	
0, 5236	0, 0931	0, 9748	
0, 6109	0, 1276	0, 9669	
0, 6981	0, 1680	0, 9581	
0, 7854	0, 2146	0, 9480	
0, 8727	0, 2677	0, 9369	
0, 9599	0, 3278	0, 9245	
1, 0472	0, 3954	0, 9106	
1, 1345	0, 4710	0, 8959	
1, 2217	0, 5553	0, 8790	
1, 3090	0, 6493	0, 8620	
1, 3963	0, 7538	0, 8430	
1, 4835	0, 8702	0, 8266	
1, 5708	0, 9729	0, 8223	
1, 6577	1	0, 7999	
1, 7450	1, 1450	0, 7762	
1, 8322	1, 3076	0, 7505	
1, 9195	1, 4909	0, 7230	
2, 0067	1, 6986	0, 6934	
2, 0940	1, 9357	0, 6617	
2, 1820	2, 2090	0, 6278	
2, 2685	2, 5279	0, 5908	
2, 355	2, 9034	0, 5510	
2, 443	3, 355	0, 5087	0, 8412
2, 5302	3, 9110	0, 4626	0, 7130
2, 6175	4, 6136	0, 4127	0, 594
2, 7048	5, 5332	0, 3586	0, 4837
2, 7920	6, 8005	0, 2997	0, 3794
2, 8793	8, 6703	0, 2352	0, 2800
2, 9665	11, 7476	0, 1645	0, 1845
	17, 8264		

h	$R = l - \frac{h}{\operatorname{tg} h}$	$\frac{R^2}{3MR}$	$\frac{\pi^2}{3MR}$
3,0189	25,5865	0,1187	0,1286
3,0363	29,888	0,1028	0,11007
3,0538	35,9045	0,0866	0,0916
3,0712	44,9200	0,0699	0,0732
3,0887	59,9347	0,0530	0,0549
3,1061	89,946	0,0350	0,0366
3,1235	178,948	0,01817	0,01838
3,1416	∞	0	

E - CONCLUSION A LA PARTIE THEORIQUE.

Des calculs développés dans les paragraphes précédents; il résulte que l'équation d'évolution d'une observable Q_i peut s'écrire :

$$(E 1) \quad \langle Q_i(t) \rangle = \langle Q_i \rangle_0 \sum_n \gamma_i^n e^{-t/\tau_i^{(n)}}$$

et celle d'une observable Q relative à une grandeur longitudinale quelconque (cf. équation A6) :

$$(E 2) \quad \langle Q(t) \rangle = \sum_i a_i \langle Q_i \rangle_0 \sum_n \gamma_n e^{-t/\tau_i^{(n)}}$$

avec

$$(E 3) \quad \frac{1}{\tau_i^{(n)}} = \frac{1}{T_i^{(n)}} + \frac{1}{T'_i}$$

Dans le second membre de l'équation E3, le premier terme traduit, pour l'observable i , l'effet de la relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz, selon le $n^{\text{ième}}$ mode de diffusion. Le second terme représente l'effet des collisions sur le gaz, pour l'observable i . Nous résumons les caractères essentiels relatifs à chacun de ces 2 termes.

E 1 - Effet de la relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz;

E 1 a - Expression générale de $T_i^{(n)}$ et γ_n .

A chaque mode n de diffusion correspond une constante de temps de relaxation $T_i^{(n)}$, elle dépend de la pression du gaz (p), de la qualité de la paroi (α_i), des dimensions géométriques de la cellule. Pour une cellule sphérique de rayon R , nous avons obtenu :

$$\frac{1}{T_i^{(n)}} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{h_n^2 (M_i R)}{R^2} \quad (E 4)$$

Dans cette expression $h_n(\mu_i R)$ est un nombre qui ne dépend que de $\mu_i R$, rapport entre le rayon de la cellule et la distance minimum que doit parcourir un atome avant de se désorienter sur la paroi. $T_i^{(n)}$ est indépendant des conditions initiales.

A chaque mode n est associée une répartition géométrique de la valeur moyenne de Q_i dans le volume de la cellule $q_i^{(n)}(r, \theta, \varphi)$, qui passe de la propriété suivante : si on prépare le système de telle sorte qu'à l'instant initial $\langle Q_i(r, \theta, \varphi, 0) \rangle = q_i^{(n)}$, la relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz s'effectue avec une constante de temps unique $T_i^{(n)}$. Si la répartition géométrique initiale est représentée par une fonction quelconque $Q_i(r, \theta, \varphi, 0)$, on peut écrire :

$$(E 5) \quad \langle Q_i(r, \theta, \varphi, 0) \rangle = \sum_n \gamma_i^n q_i^n(r, \theta, \varphi)$$

cette décomposition étant unique. Les coefficients γ_i^n représentent les poids des constantes de temps T_i^n dans l'évolution de $\langle Q_i \rangle$ au cours du temps.

Les fonctions $q_i^n(r, \theta, \varphi)$ et les coefficients γ_i^n dépendent de la pression du gaz ainsi que de la qualité de la paroi et du rayon de la cellule (ces derniers paramètres n'intervenant que par l'intermédiaire de $\mu_i R$).

Si la répartition géométrique initiale $\langle Q_i(r, \theta, \varphi, 0) \rangle$ est uniforme dans le volume de la cellule on montre que le premier mode a toujours un poids γ_i très supérieur aux autres.

Elb - Influence de la pression.

Nous avons vu que les principaux caractères de $T_i^{(n)}$ et γ_i^n sont particulièrement simples dans 2 zones de pressions extrêmes :
 - la zone " basse pression " ($\mu_i R \ll 1$) pour laquelle un atome parcourt tout le volume de la cellule avant de perdre son orientation sur la paroi. Il y a en pratique un seul mode de diffusion ($\gamma_i^n = 0$ pour $n > 1$).

.../...

La constante de temps $T_i^{(1)}$ est pratiquement indépendante de la pression dans toute cette zone et égale au temps de relaxation T_i sur la paroi en l'absence de gaz (proportionnel à R).

- la zone "forte pression" ($\mu_i R \gg 1$) pour laquelle un atome qui a atteint la paroi a une probabilité appréciable de se désorienter avant de retourner au centre de la cellule : il existe dans ce domaine de pressions plusieurs modes de diffusion ($\gamma_i^n \neq 0$ pour $n > 1$)

Les constantes de temps $T_i^{(n)}$ qui leur sont associées sont dans cette zone égales au temps de diffusion du centre de la cellule à la paroi selon le $n^{\text{ième}}$ mode de diffusion ($\frac{1}{T_i^{(n)}} = n^2 \pi^2 \frac{D}{R^2}$) elles sont: indépendantes de la qualité de l'enduit,

proportionnelles à la pression du gaz,

proportionnelles au carré du rayon de la cellule.

$T_i^{(1)}$ est plus long que T_i :

$$\frac{T_i^{(1)}}{T_i} = \frac{3 \mu_i R}{\pi^2}$$

Les constantes de temps $T_i^{(n)}$ sont plus courtes que $T_i^{(1)}$

$$\frac{T_i^{(n)}}{T_i^{(1)}} = \frac{1}{n^2}$$

Les fonctions $q_i^{(n)}(r, \theta, \varphi)$ associées à chaque mode et les coefficients γ_i^n sont dans ce domaine de pression :

- indépendantes de la pression

- indépendantes de la qualité de l'enduit et de R.

Au premier mode correspond une répartition géométrique $q_i^{(1)}(r, \theta, \varphi)$ qui est maxima au centre et nulle aux bords. Aux modes supérieurs correspondent des répartitions géométriques qui ont plusieurs maxima dans le volume de la cellule, dont l'un d'au- tant plus proche de la paroi que n est plus grand.

Si on prépare le système dans un état initial où la valeur moyenne de l'observable Q_i est uniforme dans le volume de la cellule le poids γ_i^n de la constante de temps $T_i^{(n)}$ est tel que

$$\frac{\gamma_i^n}{\gamma_i^1} = \frac{1}{n^2}$$

Dans ce domaine de pressions où tous les résultats deviennent indépendants de la qualité de l'enduit, notre calcul rejoint celui des études antérieures relatives au cas $\alpha_i = 1$

- Dans la zone de pression intermédiaire ($\mu_i R \simeq 1$) on prévoit un allongement de $T_i^{(1)}$ à partir de la valeur T_i du temps de relaxation en l'absence de gaz et simultanément l'apparition de plusieurs constantes de temps dues à l'existence de plusieurs modes de diffusion. Dans ce domaine $T_i^{(n)}$, $q_i^{(n)}(r, \theta, \varphi)$ et $\gamma_i^{(n)}$ dépendent de la pression et de la qualité de l'enduit (par l'intermédiaire de $\mu_i R$) .

La fonction $q_i(r, \theta, \varphi)$ présente un maximum au centre, sa valeur au voisinage de la paroi diminue quand $\mu_i R$ augmente. Simultanément, l'importance relative des modes supérieurs à 1 va en croissant mais elle reste trop faible pour qu'en pratique on puisse les observer .

Pour $\mu_i R = 1$, les résultats sont les suivants : $T_i^{(1)} = \frac{12}{\pi} T_i$,

$$\frac{T_i^{(n)}}{T_i^{(1)}} = \frac{4}{(2n-1)^2} ; \text{ pour une répartition initiale } \langle Q_i(r, \theta, \varphi) \rangle \text{ uniforme}$$

$$\gamma_i^{(n)} / \gamma_i^{(1)} = 1 / (2n-1)^4$$

La figure E1 résume les résultats relatifs à la variation de $1/T_i^{(1)}$ en fonction de la pression du gaz .

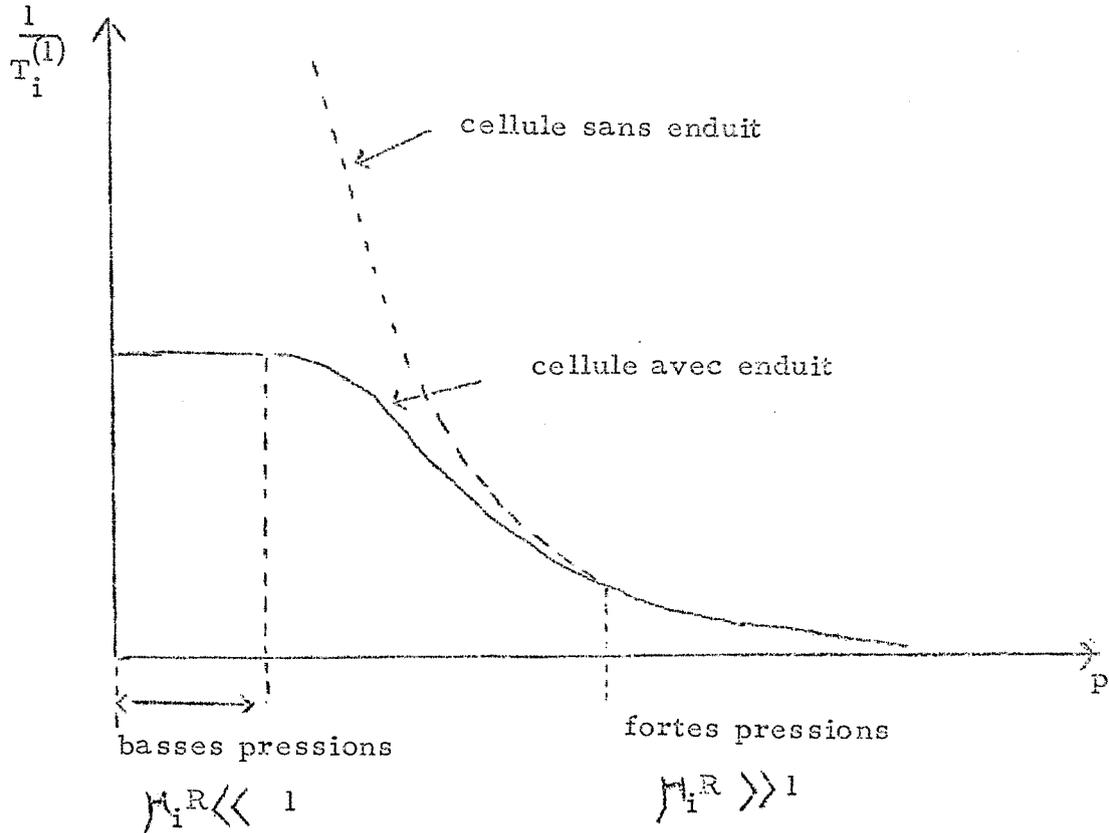


Fig. E 1

E I c- Influence de la paroi.

L'étendue des régions faibles et fortes pressions dépend beaucoup des qualités de la paroi : la première zone se termine et la deuxième zone commence à des pressions d'autant plus fortes que l'enduit est meilleur .

- si l'enduit est très mauvais $\alpha_i \approx 1$ l'approximation " fortes pressions " est justifiée à toutes les pressions où notre étude est valable .

- pour les enduits que nous utilisons avec l'hélium, et une cellule de 3cm de rayon les ordres de grandeur sont les suivants :

α_i	T_i	région " faible pression "	région " fortes pressions "
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1 s	$p \ll 0,76 \text{ torr}$	$p \gg 76 \text{ torr}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	1 s	$p \ll 7,6 \text{ torr}$	$p \gg 760 \text{ torr}$

.../...

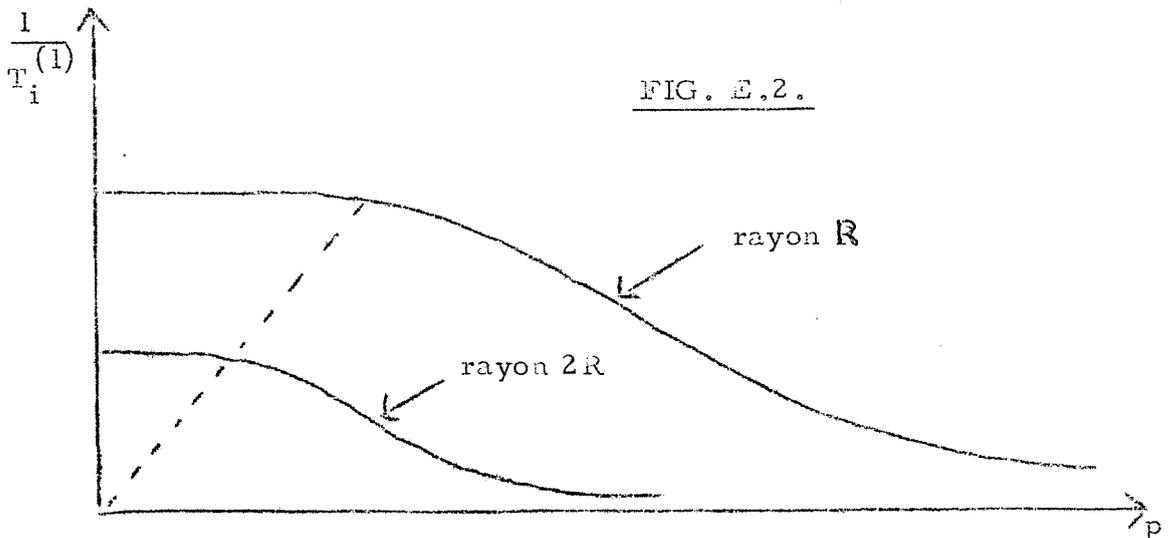
E 1 d - Influence du rayon de la cellule.

Si l'on compare les constantes de temps relatives à 2 cellules recouvertes du même enduit ayant des rayons R et 2R, on voit qu'en l'absence de gaz $1/T_i$ est 2 fois plus faible dans le second cas, et en présence de gaz la zone fortes pressions est atteinte pour une pression 2 fois plus faible de gaz.

Plus généralement, de l'expression de $T_i^{(n)}$ (cf. équation E4), on déduit la relation :

$$(E6) \quad \frac{1}{T_i^{(n)}} \left(\frac{P}{k}, kR \right) = \frac{1}{k} \frac{1}{T_i^{(n)}} (P, R)$$

c' est à dire que la courbe représentative des variations de $\frac{1}{T_i^{(n)}}$ en fonction de la pression subit une homothétie de rapport $\frac{1}{k}$ quand on multiplie le rayon de la cellule par k. (cf. fig. E2)



E II - Effet de la relaxation sur le gaz :

$$\frac{1}{T_i'} = n_0 \beta_i \sigma \bar{v}_{rel} \frac{P}{P_0} \quad (E 7)$$

$\frac{1}{T_i'}$ est proportionnel à la pression et dépend de l'observable envisagée :

.../...

E III - Effet global produit par les 2 causes de relaxation .

E III a - Constante de temps de relaxation associée au premier mode de diffusion :

$$\frac{1}{\tau_i^{(1)}} = \frac{1}{T_i^{(1)}} + \frac{1}{T_i^1}$$

$\frac{1}{\tau_i^{(1)}}$ est la somme de deux termes et va dépendre de leur importance relative .

- aux très faibles pressions, $\frac{1}{\tau_i^{(1)}} = \frac{1}{T_i^{(1)}} = \frac{1}{T_i^1}$, le phénomène prépondérant est la relaxation sur la paroi, $\tau_i^{(1)}$ est indépendant de la pression ;

- aux très fortes pressions, $\frac{1}{\tau_i^{(1)}} = \frac{1}{T_i^1}$, le phénomène prépondérant est la relaxation sur le gaz, $\frac{1}{\tau_i^{(1)}}$ est proportionnel à la pression .

- Dans la région où les deux termes ont une importance comparable, $\frac{1}{\tau_i^{(1)}}$ peut présenter un minimum si, à la pression où l'effet tampon du gaz devient appréciable ($T_i^1 \gg T_i$) la relaxation par collisions sur le gaz n'est pas trop importante .

Traçons sur un même graphique la courbe C représentant les variations de $\frac{1}{\tau_i^{(1)}}$, la droite C' donnant celles de $\frac{1}{T_i^1}$ en fonction de la pression .

Plusieurs cas sont à envisager :

1er cas : la droite C' coupe la courbe C dans la région " faibles pressions " (fig. E 4) .

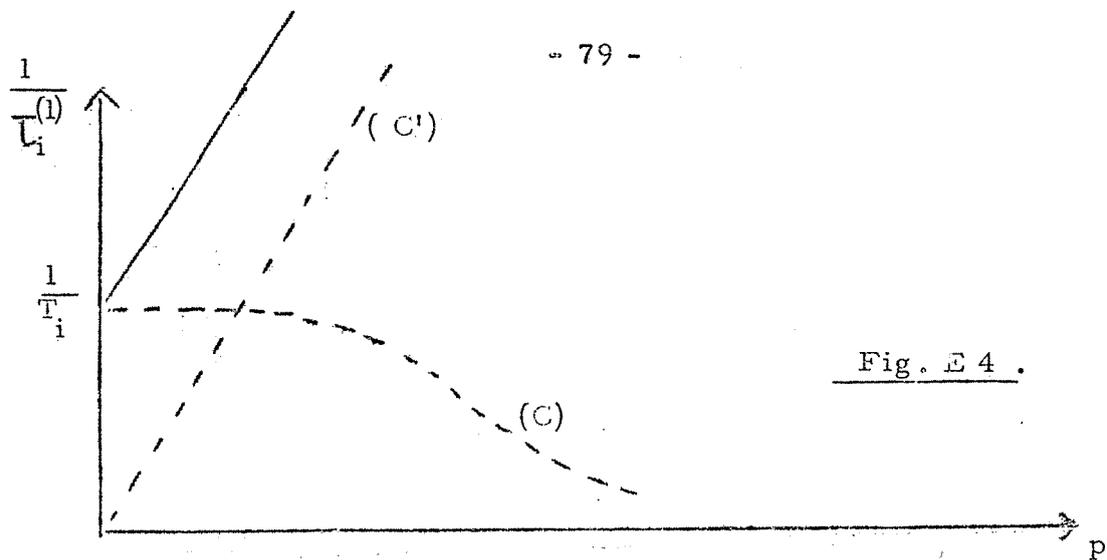


Fig. E 4 .

La somme $\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T'_i} = \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T'_i}$ est une fonction croissante de la pression.

2ème cas : la droite C' coupe la courbe C dans la région " fortes pressions " ($M_i R \gg 1$) (fig E 5)

$$\frac{1}{T_i} = D_0 \frac{p_0}{p} \frac{\pi^2}{R^2} + A \frac{p}{p_0} \quad (\text{d'après D 15})$$

$\frac{1}{T_i}$, somme de deux fonctions de p dont le produit est constant, est minimum lorsqu'elles sont égales, soit lorsque

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)^2 = \frac{D_0}{A} \frac{\pi^2}{R^2}$$

Appelons p^* cette valeur de p

On observe un minimum du temps de relaxation pour

$$p^* = p_0 \sqrt{\frac{D_0 \pi^2 R^2}{N_0 \frac{\sigma}{\rho_1} \bar{v}_{rel}}}$$

(E 8)

Valeur de ce minimum :

• Nous avons vu qu'en fait $\frac{1}{T_1} = D_0 \frac{P_0}{P} \frac{\pi^2}{R^2} \left(1 - \frac{6D_0 T_i}{R^2} \frac{P_0}{P} \right)$

Le minimum est donc $\frac{1}{T_i^{1*}} = D_0 \frac{P_0}{P^*} \frac{\pi^2}{R^2} \left(2 - \frac{6D_0 T_i}{R^2} \frac{P_0}{P^*} \right) \quad (E \gamma)$

• Le terme correctif rend compte du fait que la relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz n'est pas tout à fait indépendante des qualités de l'enduit : le minimum est un peu plus aigu pour un bon enduit que pour un mauvais.

• allongement relatif puisque $\frac{1}{T_1} \neq \frac{1}{T_i} \times \frac{\pi^2}{3M_i R}$

$$\frac{1}{T_i^{1*}} \neq \frac{2}{T_i} \times \frac{\pi^2}{3M_i R}$$

$$\frac{T_i^{1*}}{T_i} = \frac{3M_i R}{2\pi^2}$$

• Le minimum est d'autant plus aigu qu'il se produit à une pression plus grande

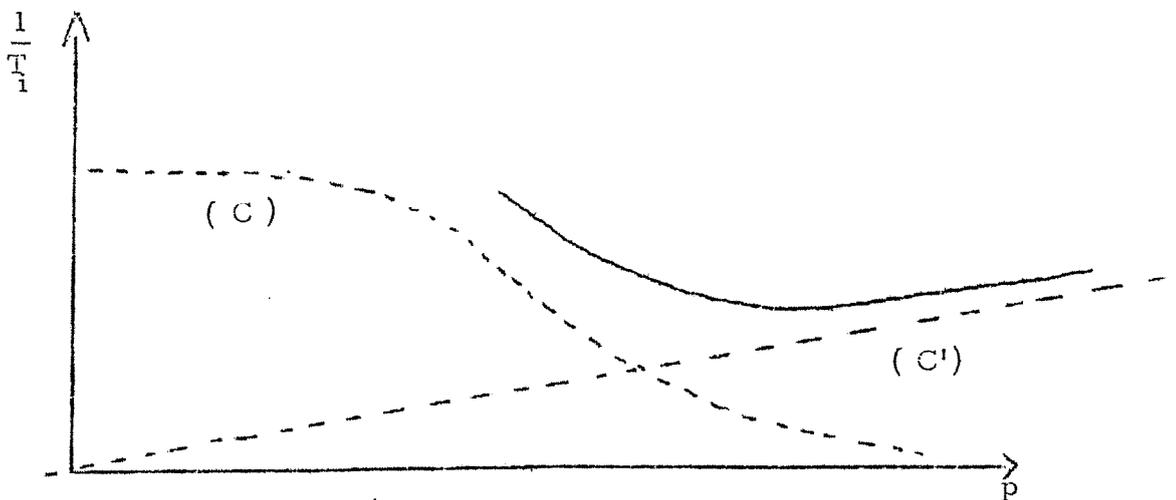


Fig. E 5 -

3ème cas : La droite C' coupe la courbe C dans la zone de pression intermédiaire ($M_i R \approx 1$) : l'allure de la courbe donnant $1/\tau_i(1)$ en fonction de p est alors représentée soit par la courbe Γ_a , soit par la courbe Γ_b de la fig. E 6.

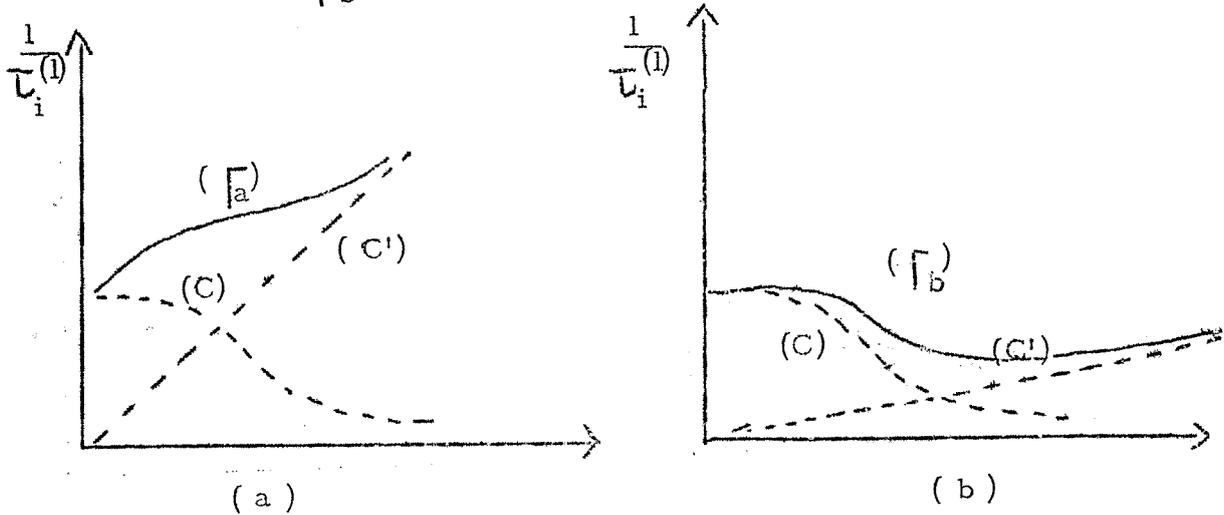


Fig . E 6

Remarque : si l'on passe d'une cellule de rayon R à une cellule de rayon kR recouverte du même enduit, les courbes $\Gamma(kR)$ et $\Delta(kR)$ se déduisent de $\Gamma(R)$ et $\Delta(R)$ par une homothétie de centre O de rapport $1/k$; par suite la même homothétie permet de déduire $1/\tau_i(1)(kR)$ de $1/\tau_i(1)(R)$.

On voit donc que, pour un enduit donné, un alcalin et un gaz rare donné, l'existence d'un minimum de $1/\tau_i(1)$ est indépendante du rayon de la cellule; seule la pression à laquelle se présente ce minimum en dépend (elle est inversement proportionnelle à R)

E III b - Constantes de temps de relaxation associées aux modes de diffusion d'ordre supérieur à 1.

Nous avons vu au paragraphe E I que les rapports γ_n/γ_1 sont très petits devant 1 lorsque la condition $M_i R \gg 1$ n'est pas réalisée. Par suite, les constantes de temps $\tau_i^{(n)}$ sont en

.../...

pratique inobservables hors de la région " fortes pressions " .

Dans la région fortes pressions, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$\frac{1}{\tau_i^{(1)}} = \frac{1}{T_i^{(1)}} + \frac{1}{T_i'}$$

$$\frac{1}{\tau_i^{(n)}} = \frac{n^2}{T_i^{(1)}} + \frac{1}{T_i'} \quad \frac{\gamma_i^n}{\gamma_i^1} = \frac{1}{n^2}$$

De manière générale, les constantes de temps $\tau_i^{(n)}$ avec $n \gg 3$ sont difficilement observables étant donné leur faible poids relatif. En ce qui concerne $\tau_i^{(n)}$ nous distinguerons plusieurs cas :

- si $\frac{1}{T_i'} \approx \frac{1}{T_i^{(1)}}$ $\tau_i^{(2)} \approx \tau_i^{(1)} \approx T_i'$

Ceci correspond aux pressions suffisamment fortes pour que la relaxation soit essentiellement déterminée par les collisions sur le gaz.

On ne peut distinguer expérimentalement qu'une constante de temps unique pratiquement égale à T_i' .

- si $\frac{1}{T_i'} \approx \frac{1}{T_i^{(1)}}$ Ceci correspond à une pression voisine de p^* correspondant au minimum de $1/\tau_i^{(1)}$

$$\tau_i^{(1)} / \tau_i^{(2)} \approx 2,5 \quad \gamma_1 / \gamma_2 = 4$$

$$\tau_i^{(1)} / \tau_i^{(3)} \approx 5 \quad \gamma_1 / \gamma_3 = 9$$

$\tau_i^{(2)}$ est difficile à observer car le rapport $\tau_i^{(1)} / \tau_i^{(2)}$ n'est pas très supérieur à 2 .

- si $\frac{1}{T_i'} \ll \frac{1}{T_i^{(1)}}$ ceci correspond à une pression qui satisfait la condition $M_i R \gg 1$ tout en étant nettement inférieure à p^* .

$$\tau_i^{(1)} / \tau_i^{(2)} \approx 4 \qquad \gamma_1 / \gamma_2 = 4$$

C'est l'unique cas où il doit être possible expérimentalement de mettre en évidence 2 constantes de temps dans la relaxation de $\langle Q_i \rangle$, dues à l'existence de différents modes de diffusion.

Remarquons que la valeur numérique du rapport $\tau_i^{(2)} / \tau_i^{(1)}$ calculée ci-dessus suppose que le système atomique est préparé dans un état initial où la répartition géométrique de $\langle Q_i \rangle$ est uniforme dans tout le volume de la cellule. Si par contre $\langle Q_i \rangle$ présente un maximum au centre, parce qu'aux fortes pressions le pompage optique est moins efficace près des parois (parce que la relaxation est plus rapide) l'importance relative du second mode $\gamma_i^{(2)} / \gamma_i^{(1)}$ diminue et peut rendre $\tau_i^{(2)}$ inobservable.

E IV - Application.

calcul théorique de $\tau_i^{(1)}$ pour les observables $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, $\langle Q_e \rangle$ et $\langle I_z \rangle$ dans des cellules de ^{87}Rb contenant de l'hélium :

$\frac{1}{\tau_H}$ $\frac{1}{\tau_e}$ $\frac{1}{\tau_n}$ sont représentés en fonction de la pression de ^4He

- dans le cas d'un enduit de polythène hydrogéné $(\text{CH}_2)_n$ pour $R=3\text{cm}$ (fig. E7)
- dans le cas d'un enduit de polythène hydrogéné pour $R = 6 \text{ cm}$ (fig. E8)
- dans le cas d'un enduit de polythène deutéré $(\text{C D}_2)_n$ pour $R = 3\text{cm}$ (fig. E 9)

Dans chaque cas, nous avons tracé en pointillé les courbes C_i et C'_i donnant respectivement $1/\tau_i^{(1)}$ et $1/\tau_i^{(2)}$ en fonction de $\log p$; $1/\tau_i^{(1)}$ s'obtient en faisant pour chaque abscisse la somme des ordonnées correspondant à ces 2 courbes. La courbe τ_i donnant les variations

de $1/\tau_i^{(1)}$ en fonction de p est tracée en trait plein.

Les courbes C_H, C_e, C_n correspondent à trois valeurs différentes $\alpha_H, \alpha_e, \alpha_n$ des paramètres β_i , pour un enduit connu et une cellule de rayon donné, ces valeurs se déduisent des constantes de temps T_H, T_e, T_n caractérisant la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle, \langle Q_e \rangle$ et $\langle I_Z \rangle$

en l'absence de gaz :

$$\alpha_H = \frac{\tau_v}{T_H} = \frac{4R}{3\bar{v} T_H} \quad \alpha_e = \frac{\tau_v}{T_e} = \frac{4R}{3\bar{v} T_e} \quad \alpha_n = \frac{\tau_v}{T_n} = \frac{4R}{3\bar{v} T_n}$$

Nous avons utilisé les valeurs de T_H, T_e, T_n mesurées sur les enduits $(CH_2)_n$ et $(CD_2)_n$ en l'absence de gaz (cf. réf(1) tableau 4)

Sur les figures (E 7, 8, 9) on voit que pour des pressions de 4He supérieures à 1 atm., les courbes C_H, C_e, C_n se confondent : on atteint la zone forte pression pour laquelle la relaxation par collisions sur la paroi ne dépend plus de la qualité de l'enduit.

Les courbes C'_H, C'_e, C'_n correspondent toutes les 3 à une même valeur de σ (nous avons pris $\sigma = 4,45 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$) mais à des valeurs différentes de β_i :

$$\beta_H = \beta_e = 1 \quad \beta_n = \frac{2}{(2I+1)^2} = \frac{1}{8}$$

Par suite, les courbes C'_H et C'_e sont confondues et avec les coordonnées semi-log, que nous utilisons C'_n s'en déduit par translation.

Sur les courbes $\Gamma_H, \Gamma_e, \Gamma_n$ nous pouvons faire les remarques suivantes :

- fig. E 6. enduit $(CH_2)_n$ $R = 3 \text{ cm}$

Γ_e et Γ_n présentent un minimum : qui correspond à des allongements de $\tau_e^{(1)}$ et $\tau_n^{(1)}$ dans des facteurs 1,8 et 3 par rapport à leurs valeurs en pression nulle. Par contre Γ_H ne présente pas de minimum : en effet, pour $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$, la relaxation sur la paroi est plus

.../...

lente que pour $\langle Q_e \rangle$ et $\langle I_Z \rangle$ et la relaxation gazeuse est aussi rapide que pour $\langle Q_e \rangle$, 8 fois plus rapide que pour $\langle I_Z \rangle$:

- fig. E 8 - enduit (CH_2)_n R = 6 cm

Lorsque R augmente dans un facteur 2, on voit que les courbes Γ_H Γ_e Γ_n ont la même allure. Les constantes de temps sont en moyenne 2 fois plus longues et le minimum des courbes Γ_e , Γ_n se situe à des pressions 2 fois plus faibles.

- fig. E 9. enduit (CD_2)_n R = 3 cm

Par rapport à la fig. E 7, la courbe Γ_H reste pratiquement la même : en effet, la relaxation de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ en l'absence de gaz est peu affectée lorsqu'on passe d'un enduit hydrogéné à un enduit deutéré. Par contre pour les observables Q_e et I_Z , la paroi est nettement moins désorientante, ceci explique le changement observé pour les courbes Γ_e et Γ_n qui ne présentent plus de minimum.

FIGURE E.7- ^{87}RB - ENDUIT $(\text{CH}_2)_n$

$R = 3 \text{ CM}$ $D_0 = 0,3 \text{ CM}^2/\text{S}$

$\sigma = 4,45 \cdot 10^{-24} \text{ CM}^2$

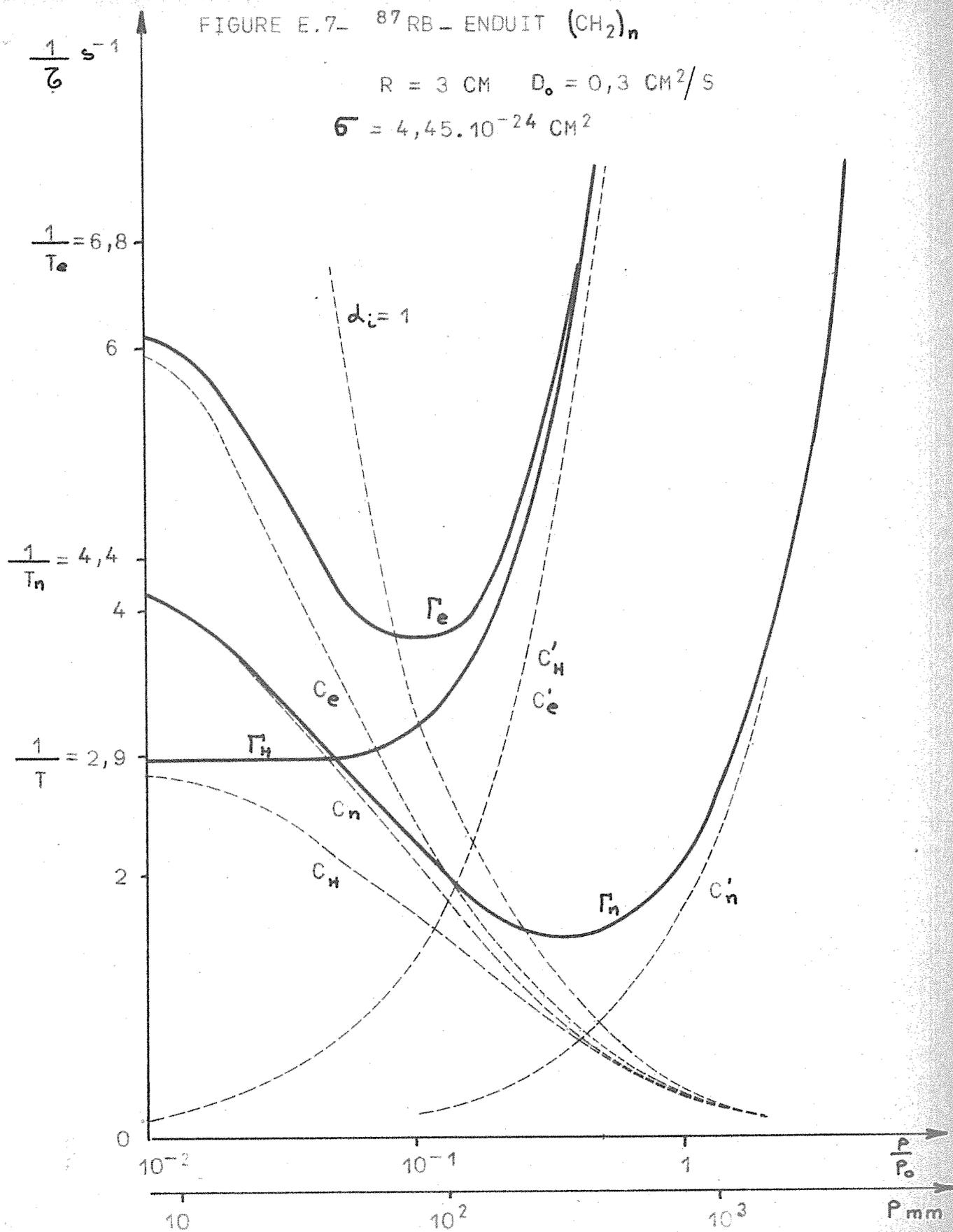
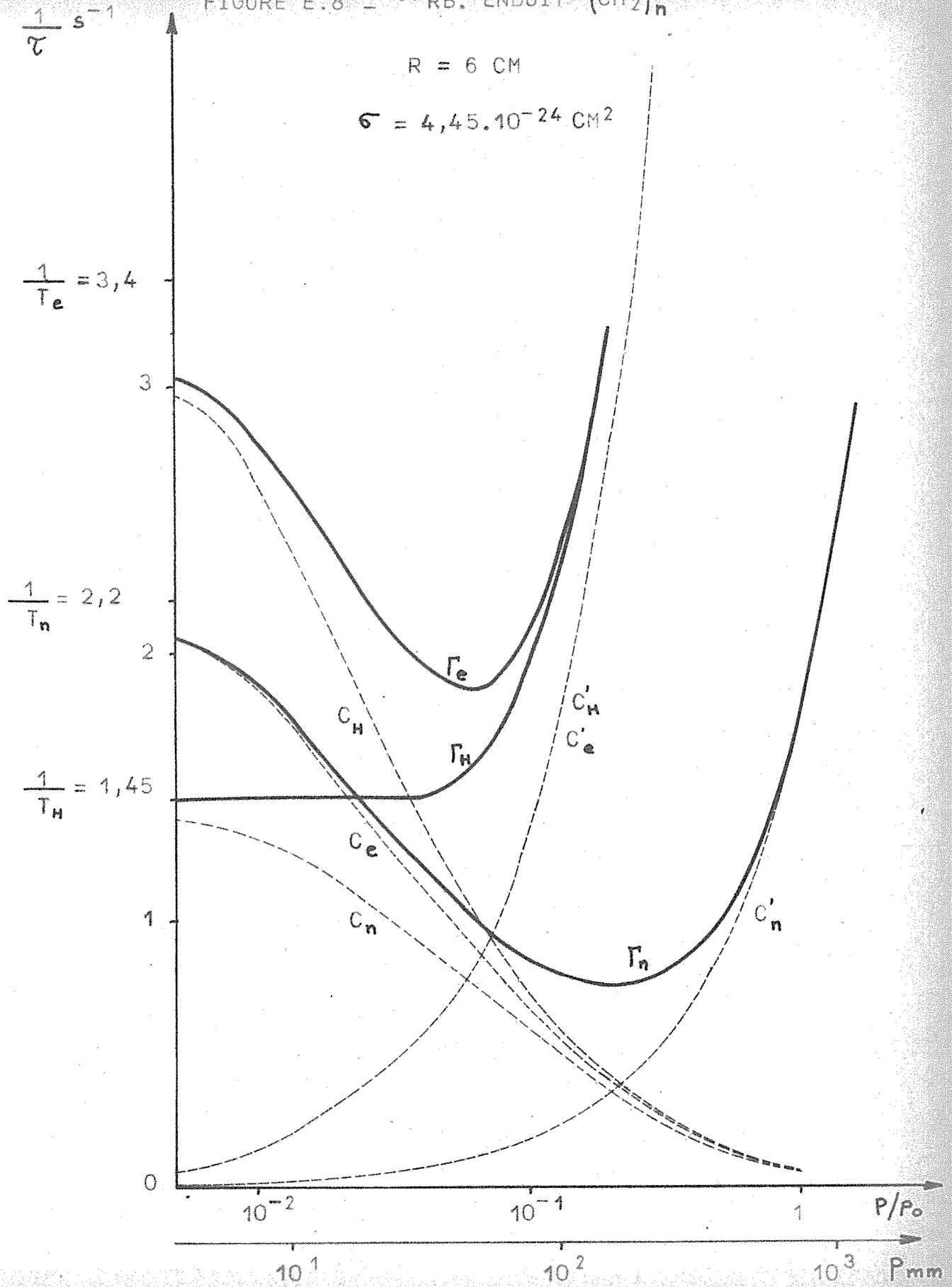


FIGURE E.8 - ⁸⁷Rb. ENDUIT (CH₂)_n

R = 6 CM

$\sigma = 4,45 \cdot 10^{-24} \text{ CM}^2$



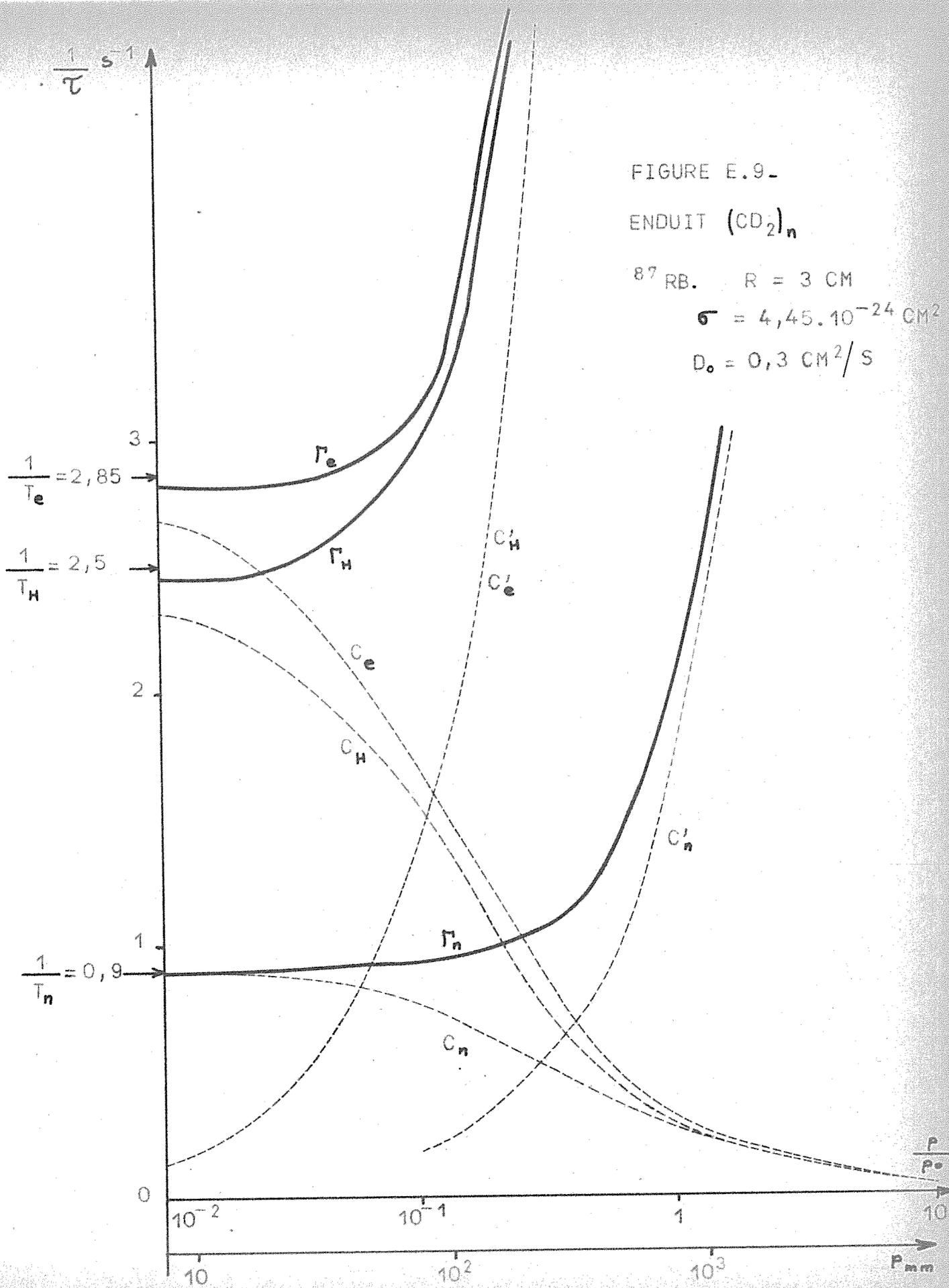


FIGURE E.9-

ENDUIT $(CO_2)_n$

$^{87}RB.$ $R = 3$ CM

$\sigma = 4,45 \cdot 10^{-24}$ CM²

$D_0 = 0,3$ CM²/S

METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DE LA
RELAXATION EN PRESENCE DE GAZ ETRANGER .

Plan du chapitre :

- dans une première partie F, nous parlerons du principe de l'expérience : remplissage des cellules, fabrication des enduits, communication entre la cellule et le réservoir à hélium, diffusion de l'hélium.

- dans une deuxième partie G, nous décrirons plus en détail la méthode de mesure de la pression,

- enfin, en H, nous traiterons des méthodes optiques de mesure des temps de relaxation.

F - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE.

F 1 - Principe.

On fabrique une cellule, aux parois recouvertes d'enduit, contenant seulement une vapeur de rubidium, en l'absence de gaz étranger, on étudie sa résonance optique.

Puis, cette cellule est mise en communication avec un diffuseur à hélium : l'hélium diffuse au travers d'une paroi de quartz et pénètre dans un tube conduisant à la cellule. Le débit d'hélium donc la pression à l'intérieur de la cellule, est réglé par la température de cette paroi de quartz.

F 2 - Description de l'appareil (voir figure F 1)

Avant le début de l'expérience, l'ensemble cellule-diffuseur à hélium comporte trois parties hermétiquement séparées :

1°) une cellule analogue à celles précédemment utilisées et décrites (réf. 1) est reliée par un tube en pyrex au diffuseur. Au milieu de ce tube se trouve une " queue de cochon ", paroi de verre se terminant par une pointe effilée et, de ce fait, aisément brisable, qui isole hermétiquement la cellule du diffuseur.

2°) Ce tube pyrex contient une masselotte en verre. Il comporte deux sorties A et C. Il est relié par un joint quartz-pyrex au tube interne du diffuseur fait en quartz et fermé à son extrémité.

3°) Autour de ce tube, un autre beaucoup plus épais, est relié à la réserve d'hélium.

A la température ordinaire, aucun gaz ne peut diffuser à travers la paroi de quartz : les parties 2 et 3 sont donc hermétiquement séparées.

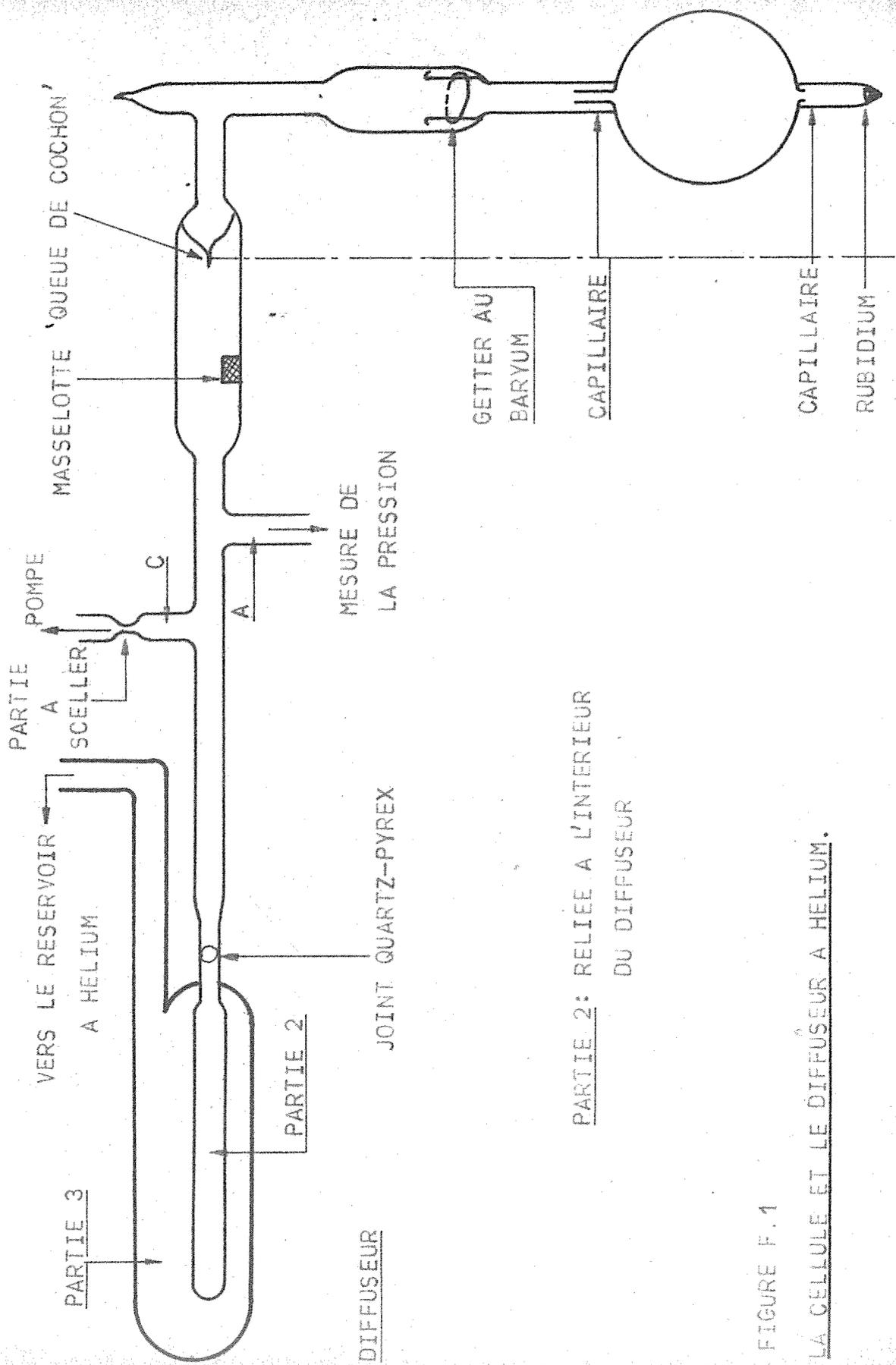


FIGURE F.1
 LA CELLULE ET LE DIFFUSEUR A HELIUM.

F3 - Les différentes opérations.

1°) l'étuvage, le dégazage, la fabrication de l'enduit et le remplissage de la cellule ont été décrits dans la thèse de Madame Bouchiat (1).

On étudie la résonance optique de la cellule en l'absence de gaz.

2°) A est relié à une jauge Pirani.

C à une pompe.

- On fait le vide dans la deuxième partie

- On introduit de l'hélium par C et on étalonne la jauge par comparaison avec une jauge MacLeod basculante.

- On fait à nouveau le vide

- On scelle en C

3°) On fait tomber la masselotte sur la " queue de cochon ", ce qui la brise et fait communiquer les 2 premières parties.

On étudie de nouveau la résonance de la cellule : les temps de relaxation ne devraient pas avoir varié.

4°) On introduit de l'hélium en C. On chauffe le diffuseur à 400°C. L'hélium diffuse à travers la paroi de quartz mince et pénètre dans la cellule.

Le débit d'hélium à travers une paroi de quartz est donné par une formule de type

$$K = K_0 \frac{S}{d} e^{-\frac{E}{RT}} \Delta p$$

où K est le volume qui diffuse par unité de temps, à travers une surface S de quartz d'épaisseur d, E étant une énergie d'activation, Δp la différence de pression d'hélium d'un côté à l'autre de la paroi de quartz.

Remarque : la paroi extérieure étant beaucoup plus épaisse, la quantité d'hélium qui diffuse à travers elle vers la pièce est moins importante.

G- MESURE DE LA PRESSION

Pour que l'expérience ait un sens, il faut que l'on puisse connaître la pression d'hélium dans la cellule avec une bonne précision.

Il faut d'autre part un appareil de mesure qui ne risque pas d'introduire d'impuretés dans la cellule, ce qui élimine toute jauge à mercure.

Nous nous sommes limités à la mise au point de la mesure de faibles pressions (jusqu'à 10 Torr)

Pour ce faire, nous avons utilisé deux sortes de manomètres:

- un manomètre Granville Philips, à capacité, qui s'est révélé inutilisable pour des pressions inférieures à 1 Torr, mais peut être employé au-delà. Ce manomètre doit être thermostaté au 1/10 de degré près, ce qui a nécessité la mise au point d'un thermostat.

- une jauge de Pirani, qui peut être utilisée jusqu'à 1 Torr, mais manque de précision pour des pressions supérieures.

G 1 - Le manomètre Granville - Philips

Nous avons essayé un manomètre Granville-Philips, série 212, à tête sensible 10 Torr.

G 1 a - Principe (d'après la notice de l'appareil)

Le manomètre à capacité permet de mesurer une différence de pression.

Deux chambres, A et B, sont séparées par une fine membrane métallique. La chambre A est reliée à l'enceinte dont on veut mesurer la pression (dans notre cas, la cellule). La chambre B est reliée à un auxiliaire, servant de référence (dans notre cas, un tube scellé où l'on a fait le vide à 10^{-7} Torr). Quand la pression en A et B est la même, la membrane est en équilibre à un système auxiliaire.

S'il y a une différence de pression entre les deux chambres, la membrane se déforme et se déplace en son centre vers la région de basse pression. Ce déplacement provoque une variation de capacité entre la membrane et une sonde fixe. Cette variation de capacité déséquilibre un pont, créant ainsi un signal électrique alternatif qui est amplifié et provoque le déplacement d'une aiguille sur un cadran.

En admettant que la même variation de pression provoque le même déplacement de la membrane, on peut étalonner directement le cadran en pression.

Toutefois, une variation de température de 1° provoque elle aussi une déformation de la membrane, analogue à celle que produirait une variation de pression de 10^{-2} Torr (à la température ordinaire). Il est donc important, pour l'utilisation, de thermostatier convenablement l'appareil.

G 1 b - Schéma (voir figure G 1)

La chambre A est reliée par un tube de verre à la partie interne du diffuseur donc à la cellule.

La tête sensible est contenue dans un cylindre de dural, qui, lors de l'utilisation se trouve fixé sur une plaque de dural au dessus du montage.

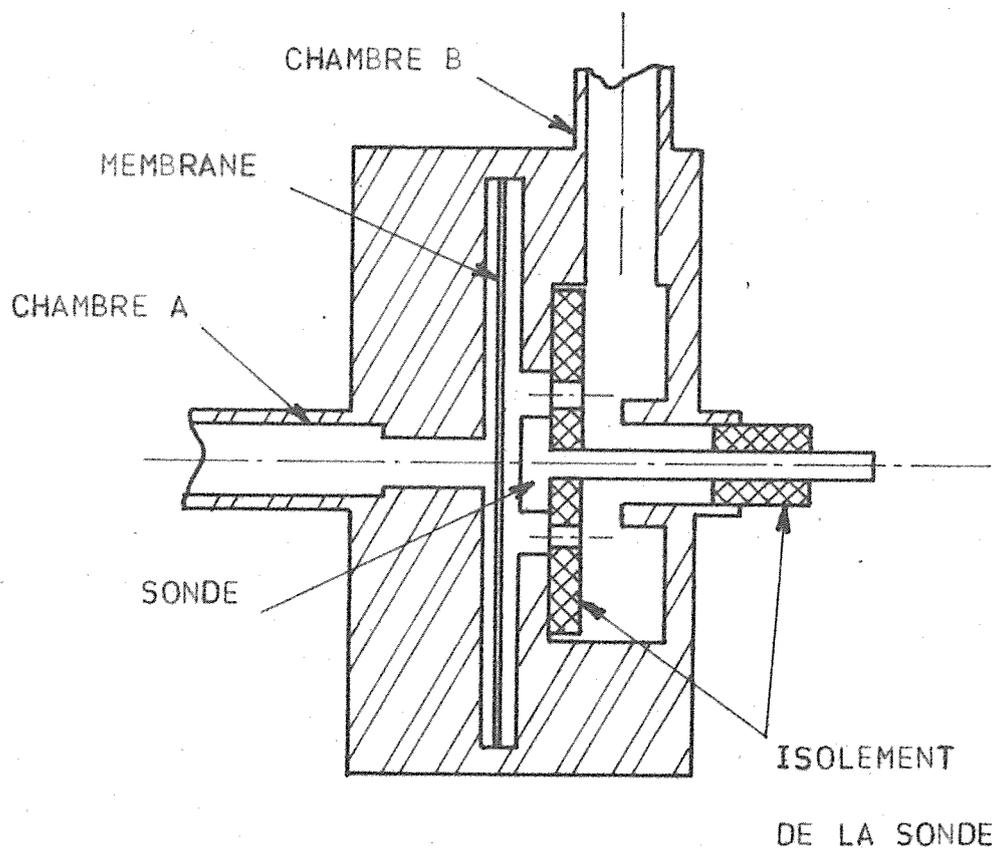


FIGURE G.1

SCHEMA DE LA TETE SENSIBLE

Suite des opérations faites .

Nous avons :

1°) étuvé à 400° cette tête sensible (température limite donnée par le constructeur) de manière à provoquer le dégazage des parties métalliques . On pompe les gaz produits .

2°) réglé le zéro de l'appareil en faisant le vide des chambres A et B à l'aide d'une pompe à diffusion, ce vide étant testé par une jauge à ionisation .

3°) scellé le tube relié à la chambre B : il y a donc le vide dans celle-ci (précision : 10^{-7} Torr)

4°) étalonné l'appareil en remplissant la chambre A d'hélium et en comparant les indications du manomètre à celles d'une jauge de McLeod basculante (maison Edwards)
La mesure a été faite à 28°C . La forme de la courbe ne change pas entre 23 et 30° C, mais le zéro se déplace .

5°) vidé la chambre A

étuvé à nouveau l'appareil à 400°C

refait l'étalonnage

Le zéro a varié, ce que nous avons attribué à une déformation permanente de la membrane, après étuvage, mais la courbe d'étalonnage reste la même .

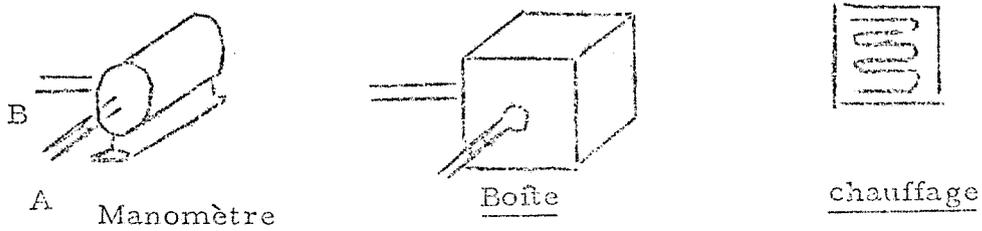
6°) nous avons fait à nouveau le vide en A puis scellé le tube de verre qui, par l'intermédiaire d'une queue de cochon, reliait A au diffuseur à hélium .

G1 c - Mise au point d'un système de thermostat .

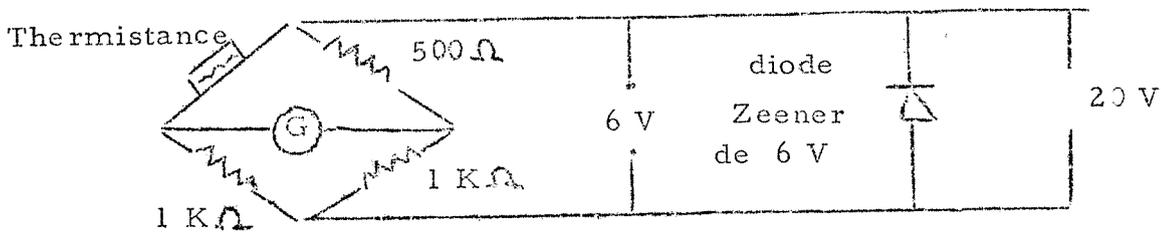
↻) l'enveloppe de dural qui recouvre le manomètre étant fixée par une équerre sur une plaque de dural, nous l'avons entourée d'une boîte en bakélite, percée de quatre orifices seulement (pour laisser sortir les tubes A et B et pour le réglage)

Le manomètre était bien isolé de l'air extérieur. Par contre, il était relié par le bas à une plaque de dural ce qui, nous l'avons constaté, était une source importante de fuites thermiques.

Sur deux parois de la boîte étaient fixés des fils résistants. Un relai déclenchait le chauffage d'une puissance de 10 watts environ.

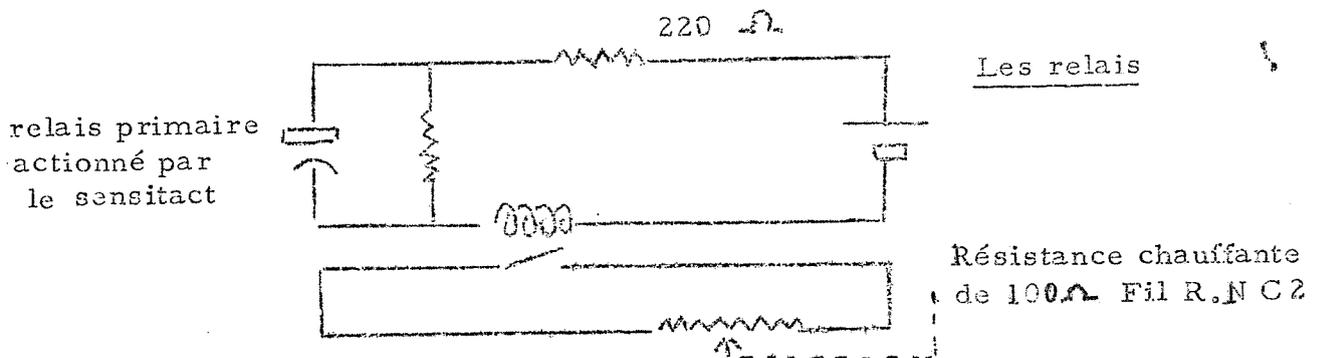


②) principe : une thermistance $\frac{\Delta R}{T}$ 500 de CICE, à coefficient de température négatif, est placée à l'intérieur de l'enceinte. La variation de sa résistance provoque le déséquilibre d'un pont. Dans la branche centrale est placé un galvanomètre sensitact. Une position de l'aiguille, réglable, déclenche un relai qui ferme l'interrupteur du circuit de chauffage.



G : galvanomètre à contact

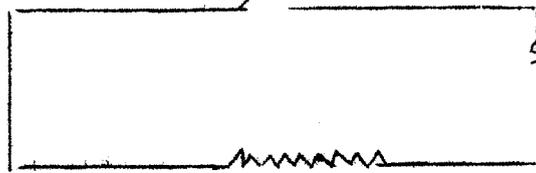
Schéma général du pont



Les relais

Résistance chauffante de 100 Ω Fil R.N C 2

Contact du relais secondaire induit par la bobine



résistance chauffante de 100Ω

fil RMC2

Lors des essais, la mesure de la température à l'intérieur de l'enceinte était faite à l'aide d'un thermocouple cuivre - constantan, relié à un enregistreur.

γ) Nous avons tout d'abord essayé de thermostatier le manomètre avant de le fixer sur le montage, supprimant ainsi la fuite thermique.

Le résultat était mauvais.

Il fallait une variation de température de plus de $0,5^\circ\text{C}$ pour déclencher l'ouverture ou la fermeture du circuit de chauffage.

La valeur moyenne de la température augmentait au cours du temps.

Le premier effet était dû à un manque de sensibilité du montage : nous avons diminué la tension du relais secondaire pour supprimer de l'inertie (le galvanomètre à contact a le défaut de " coller " quand il commande une trop grande puissance)

Le deuxième effet était dû à un échauffement par effet Joule de la thermistance : nous avons ainsi été conduits à l'alimenter sous faible tension (6 v) et à envoyer le signal de la branche centrale du pont sur un amplificateur continu avant de le réinjecter sur le galvanomètre (ce qui a en outre multiplié par 10 la sensibilité)

Dans ces conditions, il était possible d'avoir une température stable, pendant plusieurs jours, avec une précision supérieure à $0,1^\circ\text{C}$, dans une enceinte bien isolée.

.../...

α) Nous avons ensuite essayé de thermostatier la tête sensible dans sa position d'utilisation. La mise au point s'est révélée plus délicate :

Relié à une plaque de dural, le bas du manomètre restait à une température voisine de celle de la pièce (entre 19°C et 26°C). Le haut de l'enceinte pouvait au contraire être chauffé à 28°C , température désirée.

La difficulté était donc principalement de thermostatier le manomètre à une température voisine de celle de la pièce, donc très sensible aux variations diurnes de celle-ci.

Entre la partie inférieure et la partie supérieure de la membrane existait un gradient de température, ce qui provoquait une déformation de la membrane.

1) pour supprimer ce gradient, nous avons essayé d'entourer le cylindre d'une plaque de cuivre. Le contact thermique n'était pas parfait et le résultat fut catastrophique ; le volume d'air à l'intérieur de l'enceinte ayant diminué, l'inertie du système avait augmenté.

2) nous avons alors remarqué que ce gradient dépendait :

- de la température de la pièce, bien sûr,
- mais aussi, de la position de la thermistance, selon laquelle il pouvait varier de 1° à 2° , provoquant une déformation de la membrane.

Il faut donc choisir la position optimum de la thermistance, pour diminuer l'effet de ce gradient.

Si la thermistance est près d'une fuite thermique, il est difficile de porter sa température à 28°C . Le chauffage, déclenché, met très longtemps à s'arrêter. Le haut du manomètre est à 30°C ou 31°C .

Si la thermistance , au contraire, est au sommet du cylindre, une grande variation de la température de la pièce met longtemps à être détectée, ce qui entraîne, pendant la nuit par exemple, une dérive de l'indication correspondant à $2 \cdot 10^{-2}$ Torr.

La meilleure position semble être sur le côté du cylindre à mi-hauteur, non loin d'une des petites fuites thermiques dues aux orifices de réglage .

Dans ces conditions, et au prix de réglages fréquents, le système peut fonctionner de manière stable pendant quelques heures au 1/10 de degré près . Si on laisse fonctionner l'appareil, sans le régler, pendant la nuit, la déformation de la membrane produit une variation de l'indication correspondant à $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr .

Les améliorations à faire sont les suivantes :

1) Supprimer la fuite thermique en isolant le cylindre de la plaque de dural à l'aide, par exemple, d'une plaque de tourneron intercalée .

2) Fixer les fils de chauffage directement autour du cylindre en mettant un isolant électrique mais non thermique, ce qui rendrait le chauffage plus homogène .

3) entourer la première enceinte d'une seconde enceinte, thermostatée elle aussi

4) au besoin, remplacer le galvanomètre à contact, relativement grossier, par un oscillateur qui déclenche une puissance de chauffage proportionnelle à la différence entre la température désirée et la température réelle .

Difficultés :

Mais, au cours d'une période de deux mois, après réglage du 0, aucune modification n'ayant été apportée au manomètre, nous avons constaté une déviation de l'aiguille, indiquant une suppression de 0,08 Torr.

.../...

Une première hypothèse était la présence de gaz dans A, L'étalonnage ayant été fait peu après l'étuvage, de l'hélium pouvait être resté occlus dans la membrane métallique très propre, qui se serait lentement libéré .

Cependant, sur un appareil identique, le même phénomène se produisant, on a pompé en A : le manomètre n'a décelé aucune variation de pression, ce qui rend peu vraisemblable cette hypothèse .

Une deuxième hypothèse est l'existence d'une sorte d'hystérésis de la membrane : déformée par le cycle de température subi au cours de l'étuvage, celle-ci reviendrait lentement à sa position d'équilibre .

L'appareil nécessiterait un réglage du 0, tous les huit ou quinze jours, ce qui rend son utilisation délicate .

Nous avons donc renoncé pour l'instant à ce type de manomètre pour les très faibles pressions, nous réservant son emploi pour les pressions supérieures à 1 Torr, où la déformation de la membrane due aux variations de température , à condition qu'elle soit, en valeur absolue, du même ordre de grandeur , semble peu gênante .

G 2 - La jauge Pirani.

La jauge est constituée par un fil chauffé, dont la température ($\approx 120^{\circ}\text{C}$), à cause des échanges thermiques, dépend de la pression du gaz dans lequel il est placé. Ce fil appartient à un circuit comportant un oscillateur basse fréquence, à contre - réaction .

Si la pression diminue, la température de la jauge augmente et , puisque le coefficient de température est négatif, sa résistance diminue. Par suite de la contre - réaction, le voltage aux bornes diminue automatiquement, si bien que la température de la jauge est ramenée à sa valeur primitive

.../...

Ce sont ces variations de voltage qui, amplifiées, indiquent les variations de pression.

Cette jauge paraît être un instrument de mesure fidèle pour un intervalle de quelques jours. Il n'est pas nécessaire de thermostatier le système, ce qui rend son utilisation plus facile. Malheureusement, pour des pressions supérieures à 0,1 Torr, l'appareil devient très peu sensible et ne peut plus être utilisé pour nos expériences.

Conclusion:

Les deux appareils de mesure de pression utilisés nécessitent des mesures rapides. Nous avons ainsi été conduits à améliorer le système optique de mesure.

H - METHODES OPTIQUES DE MESURE DES TEMPS DE RELAXATION.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons essentiellement à la détection de l'observable $\langle S_Z \rangle$, qui est une combinaison linéaire de $\langle Q_e \rangle$ et $\langle I_Z \rangle$.

Les raisons qui nous ont poussés à améliorer la méthode optique de mesure sont essentiellement d'ordre pratique: l'ancienne méthode d'une part était longue et fastidieuse, d'autre part, elle nécessitait une correction.

Celle-ci exige, comme nous le verrons, des manipulations fréquentes de la cellule et elle devient très difficile à faire pour une cellule rendue peu maniable par l'adjonction d'un diffuseur et d'une jauge. Nous avons dû mettre au point une méthode de mesure qui ne présente pas ces deux inconvénients, et qui en outre soit aussi précise que l'ancienne. Nous pensons y avoir réussi grâce à la méthode du faisceau croisé.

H I - L'ancienne et la nouvelle méthode-

H I a - Principe.

Dans les expériences réalisées jusqu'à présent, pour l'étude de la relaxation d'une vapeur alcaline, la lumière a un double rôle

- d'une part, elle sert à préparer le système dans un état initial distinct de l'équilibre de Boltzmann;

- d'autre part, c'est en mesurant la variation de lumière absorbée par une vapeur que l'on détecte l'évolution des observables. On démontre ⁽¹⁵⁾ en effet que la lumière absorbée sur un faisceau de lumière monochromatique D_1 ou D_2 , polarisé circulairement, est une fonction linéaire de $\langle S_Z \rangle$ moyennant les deux hypothèses suivantes :

- l'absorption par la vapeur est faible ($k_0 l \ll 1$)
- l'émission de la lampe est telle que /^{les} intensités i_1 et i_2 des deux composantes hyperfines de la raie sont égales.

Dans les expériences antérieures, le même faisceau jouait les deux rôles de préparation et de détection. La nouvelle méthode utilise deux faisceaux distincts, l'un servant au pompage, l'autre à la détection.

H I b - Rappelons brièvement en quoi consiste l'ancienne méthode de relaxation dans le noir de Franzen (référence (5)).

1) préparation : à l'aide d'un faisceau longitudinal (c'est à dire parallèle au champ H_0), polarisé circulairement, on illumine la vapeur atomique de manière à produire une orientation aussi grande que possible. $\langle S_Z \rangle$ croît exponentiellement avec une pseudo-constante de temps τ_p jusqu'à la valeur $\langle S_Z \rangle_0$: courbe AB fig. H1

2) relaxation dans le noir .

A un certain instant, pris pour origine des temps, on coupe brusquement le faisceau pompant. $\langle S_Z \rangle$ décroît en l'absence de lumière
.../...

suivant la courbe de relaxation dans le noir (courbe pointillée fig.H1)

3) rétablissement.

On illumine à nouveau la vapeur au bout d'un temps Δt . La vapeur, ayant relaxé, absorbe différemment : la lumière transmise est représentée par le point C dont l'ordonnée est comprise entre celle de A et B. A partir du point C, on observe la courbe de pompage de $\langle S_Z \rangle$ qui passe de la valeur $\langle S_Z \rangle (\Delta t)$ à la valeur $\langle S_Z \rangle_0$. De la mesure de la différence de lumière absorbée ΔL_A entre l'instant 0 et l'instant Δt (ordonnée de B- ordonnée de C), nous déduisons $\langle S_Z \rangle (\Delta t) - \langle S_Z \rangle_0$. En réalisant plusieurs séquences du type précédent avec des valeurs différentes de Δt , on trace, point par point, la courbe de relaxation dans le noir.

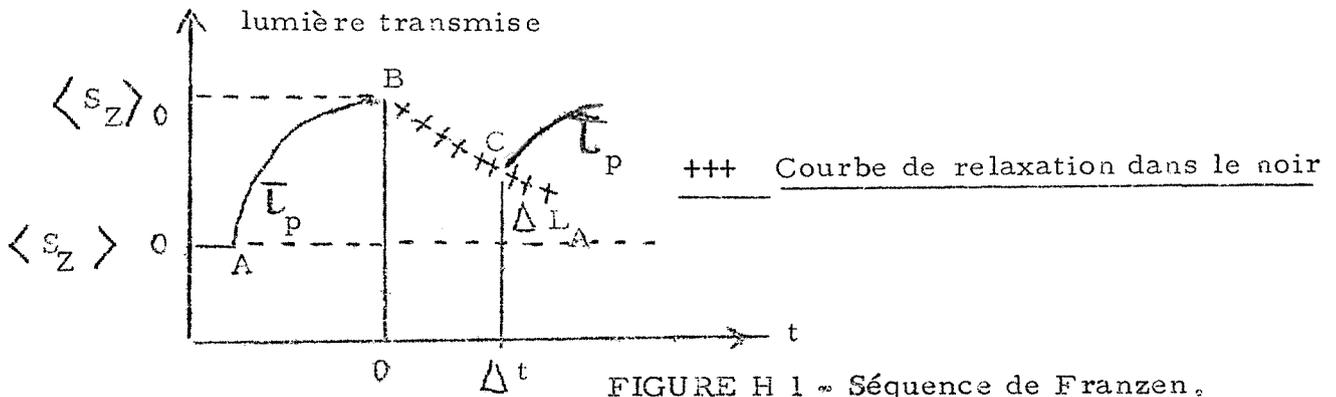


FIGURE H 1 - Séquence de Franzen.

Le même faisceau joue donc le rôle de faisceau pompant et de faisceau détecteur.

Inconvénients :

- cette méthode est très longue.

Le tracé d'une courbe de relaxation dans le noir pour $\langle S_Z \rangle$ (donc courbe à deux constantes de temps) nécessite entre dix et trente points expérimentaux, demande près d'une heure de manipulations, suivie d'une heure de dépouillement, ce qui impose aux conditions expérimentales une stabilité difficile à réaliser, à l'expérimentateur un travail long et fastidieux.

.../...

- elle est entachée d'erreur.

La lumière transmise est envoyée sur un photomultiplicateur infra-rouge qui présente un effet de fatigue : après rétablissement de la lumière, la réponse du photomultiplicateur n'est pas instantanée. A la variation Δi réelle du courant débité s'ajoute (ou se retranche) un δi dû à l'effet de fatigue du photomultiplicateur. On corrige cet effet en remplaçant la cellule par une cellule vide et en mesurant, pour différentes valeurs de Δt , le δi .

Une cellule reliée à un diffuseur et à une jauge de Pirani est difficilement maniable, ce qui gêne le remplacement par une cellule vide.

H 1 c - La nouvelle méthode

Le système comporte deux faisceaux.

1) le faisceau pompant, F_p comme précédemment, prépare la vapeur dans un état distinct de l'équilibre de Boltzmann. On coupe ce faisceau pour observer la " relaxation dans le noir "

2) Pour détecter un deuxième faisceau F_d de lumière monochromatique D_1 ou D_2 polarisé circulairement traverse en permanence la vapeur. On le choisit d'intensité très faible suffisamment faible pour qu'il ne produise non seulement aucune orientation de la vapeur, mais encore aucune modification des constantes de temps de relaxation : si T_p est la constante de temps de pompage associée à ce faisceau, on doit avoir $T_p \gg T_n, T_e$. Moyennant cette condition, la vapeur se trouve dans des conditions de " relaxation dans le noir " malgré la présence de F_d . Si le faisceau F_d vérifie la condition $i_1 = i_2$, la variation de la lumière absorbée pendant la coupure de F_p nous donne directement la courbe de relaxation dans le noir de $\langle S_Z \rangle$.
(Fig. H2)

.../...

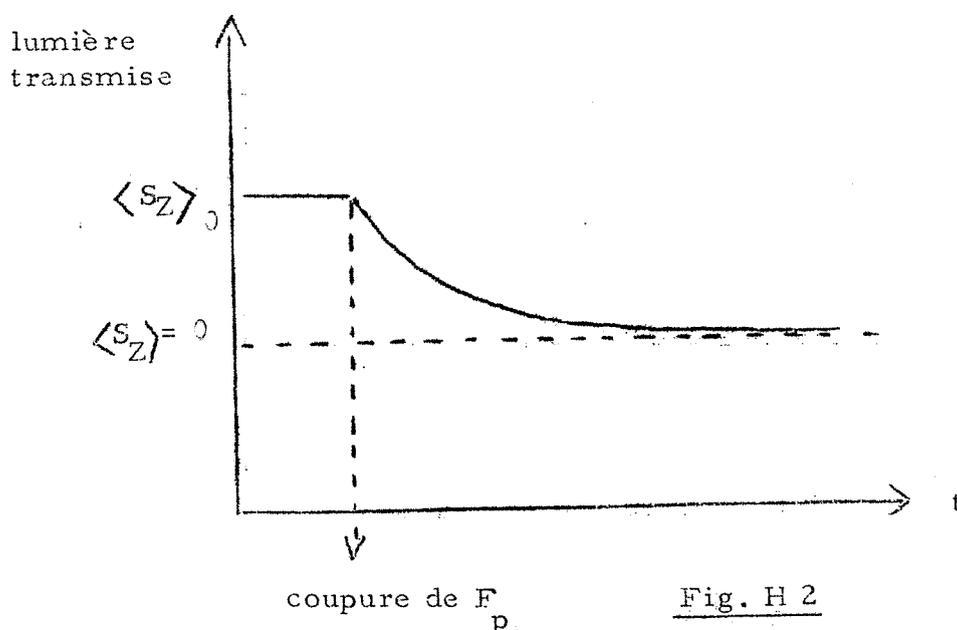


Fig. H 2

Avantages :

En une seule mesure, on peut obtenir la courbe de relaxation dans le noir de $\langle S_Z \rangle$: donc cette méthode est très rapide.

La variation de lumière transmise lorsqu'on passe d'une vapeur orientée à une vapeur non orientée étant de l'ordre de 4% de la lumière totale, il n'y a plus à craindre d'effet de fatigue du photomultiplicateur PM_d , placé sur F_d . Cependant, ceci n'est vrai que si PM_d est insensible à la coupure de F_p ; nous indiquons par la suite le procédé qui permet de satisfaire cette condition.

H 1 d- Comparaison des deux méthodes.

- Dans l'ancienne méthode, la détection se faisait avec toute l'intensité lumineuse nécessaire au pompage, et l'on avait un très bon rapport signal sur bruit.

Dans la nouvelle méthode, l'intensité lumineuse i_d de F_d est très faible, le bruit est pratiquement proportionnel à $\sqrt{i_d}$ (bruit engendré par F_d au niveau de la photocathode), donc le rapport signal sur bruit est moins bon que dans le cas précédent si des appareils de détection de même bande passante sont utilisés.

.../...

On peut obtenir une amélioration importante en utilisant un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est grande par rapport aux fréquences les plus grandes présentes dans les séquences à analyser. En pratique, la seconde méthode bénéficie d'un grand avantage par rapport à la première parce que la séquence correspondante peut être transmise, sans déformation avec une bande passante beaucoup plus étroite : il s'agit en effet d'une somme d'exponentielles de constantes de temps longues très voisines de T_e et T_n alors que la séquence 1 fait intervenir des constantes de temps beaucoup plus courtes (puisque l'intensité du faisceau pompant est prise aussi grande que possible) et de plus nécessite la mesure de l'ordonnée du point anguleux C. (Fig.H1).

La réalisation pratique de la seconde méthode présente une difficulté : le photomultiplicateur PM_d est très sensible et il faut éviter qu'il reçoive de la lumière parasite. En particulier, le faisceau pompant, très intense peut, soit en se réfléchissant sur les parois de verre de la cellule, soit en excitant la fluorescence de la vapeur, engendrer un courant photoélectrique non négligeable sur PM_d . Ceci est à l'origine d'une variation brutale du signal détecté sur PM_d au moment de la coupure de F_p ; cette variation est dans tous les cas gênante et si elle est grande, elle peut même produire un effet de fatigue sur PM_d qui entache la mesure des constantes de temps d'une erreur considérable.

Nous avons remédié à cet inconvénient de la manière suivante :

F_p traverse un filtre interférentiel ne laissant passer que D_1 et F_d
un filtre interférentiel ne laissant passer que D_2 .

Le choix de D_1 au lieu de D_2 pour le faisceau pompant, arbitraire aux faibles pressions de gaz étranger, est impératif aux fortes pressions . En effet, lorsque la pression augmente, on passe progressivement d'un pompage de type Kastler à un pompage de type Dehmelt (26)

Or, avec la raie D_2 polarisée σ^+ , un pompage Dehmelt et un pompage Kastler produisent des orientations $\langle S_Z \rangle$ de signe opposé . Il existe donc une valeur de la pression pour laquelle il est impossible de créer une orientation $\langle S_Z \rangle$ avec la raie D_2 . Ceci ne se produit pas avec la raie D_1 .

Cependant, l'emploi de D_2 pour détecter l'orientation présente un inconvénient : la condition $i_1 = i_2$ est beaucoup plus difficile à réaliser pour D_2 que pour D_1 . En effet, pour cette raie, l'épaisseur optique de la cellule $k_0 \ell$ est 2 fois plus grande ; donc la réabsorption à l'intérieur de la lampe plus importante et l'expérience nous a montré qu'il était extrêmement difficile de faire émettre une lampe sans que sur cette raie le renversement soit considérable, ce qui entraîne ne $i_1 > i_2$.

L'utilisation du montage en pont qui est décrit ci-après apporte une solution à ce problème.

H 1 e - Principe du montage en pont.

1) On démontre (24) que la lumière absorbée sur un faisceau de lumière monochromatique D_2 , polarisé circulairement, faisant un angle α avec le champ magnétique, par une vapeur de rubidium dont on suppose la tension de vapeur saturante très faible ($k_0 \lambda \gg 1$ dans la cellule) est

$$L_A^\pm = 4k(i_1 + i_2) \langle 1 \pm S_Z \cos \alpha \rangle + 4k(i_1 - i_2) \langle P_{F_+}(1 \pm S_Z \cos \alpha) - P_{F_-}(1 \pm S_Z \cos \alpha) \rangle \quad (H 1)$$

Les 2 indices \pm de L_A caractérisent chacun des 2 états de polarisation circulaire réperés par continuité à partir des états σ^+ ou σ^- correspondant à $\alpha = 0$.

i_1 et i_2 étant les intensités des 2 composantes hyperfines de D_2 .

Le premier terme de l'équation H1 existe seul si $i_1 = i_2$, il fait intervenir l'observable $\langle S_Z \rangle$ qui nous intéresse.

Le second terme fait intervenir $\langle P_{F_+} - P_{F_-} \rangle$ différence de population entre niveaux hyperfins. Son importance relative est d'autant plus grande que $i_1 - i_2$ est grand, et que $\cos \alpha$ est petit. Dans notre montage, $\alpha = 45^\circ$.

Si l'on a seulement $\frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2} = 5 \cdot 10^{-2}$ et si l'on observe la relaxa-

tion à partir d'un état initial totalement orienté le signal optique dû à la détection de $\langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$ est 14% de celui dû à $\langle S_Z \rangle$. Il s'ajoute (ou se retranche) à ce dernier, pour L_A^+ (ou L_A^-). De plus, son évolution

..//..

au cours du temps est complexe et fait intervenir des constantes de temps qui ne sont ni T_e ni T_n .

Par suite, avec les nouvelles caractéristiques choisies pour F_d ($\alpha = 45^\circ$ - lumière D_2) nous avons dû renoncer à détecter $\langle S_Z \rangle$ sur L_A^+ ou L_A^- .

2) On remarque que la signification physique de $L_A^+ - L_A^-$ est plus simple que celle de L_A^+ ou L_A^- . A partir de l'équation H1, en tenant compte de ce que $P_{F^+} S_Z - P_{F^-} S_Z = \frac{1}{2I+1} (S_Z + I_Z)$, on obtient :

$$L_A^+ - L_A^- = 8k \cos \alpha \left[(i_1 + i_2) \langle S_Z \rangle + \frac{(i_1 - i_2)}{2I+1} (\langle S_Z \rangle + \langle I_Z \rangle) \right]$$

Le signal optique $L_A^+ - L_A^-$ ne fait pas intervenir l'observable $\langle \vec{S}, \vec{I} \rangle$ mais seulement S_Z et une faible proportion ($P_d / (2I+1)$) de l'observable $\langle I_Z \rangle$. Puisqu'il s'agit de mesurer simplement T_e et T_n , il importe peu que la mesure soit effectuée sur $\langle S_Z \rangle$ ou sur une combinaison linéaire de $\langle S_Z \rangle$ et $\langle I_Z \rangle$, pourvu que le poids de l'une des constantes de temps ne devienne pas trop faible par rapport à l'autre :

Nous avons donc réalisé un montage en pont permettant l'observation de $L_A^+ - L_A^-$: après avoir traversé la vapeur, le faisceau F_d est séparé en 2 moitiés traversant chacune un analyseur de polarisation circulaire droite ou gauche ; on fait la différence des signaux optiques détectés sur ces deux demi-faisceaux avec des photomultiplicateurs de sensibilité égale.

H II - Réalisation pratique

H 2 a - Schéma - voir figures H3 et H4.

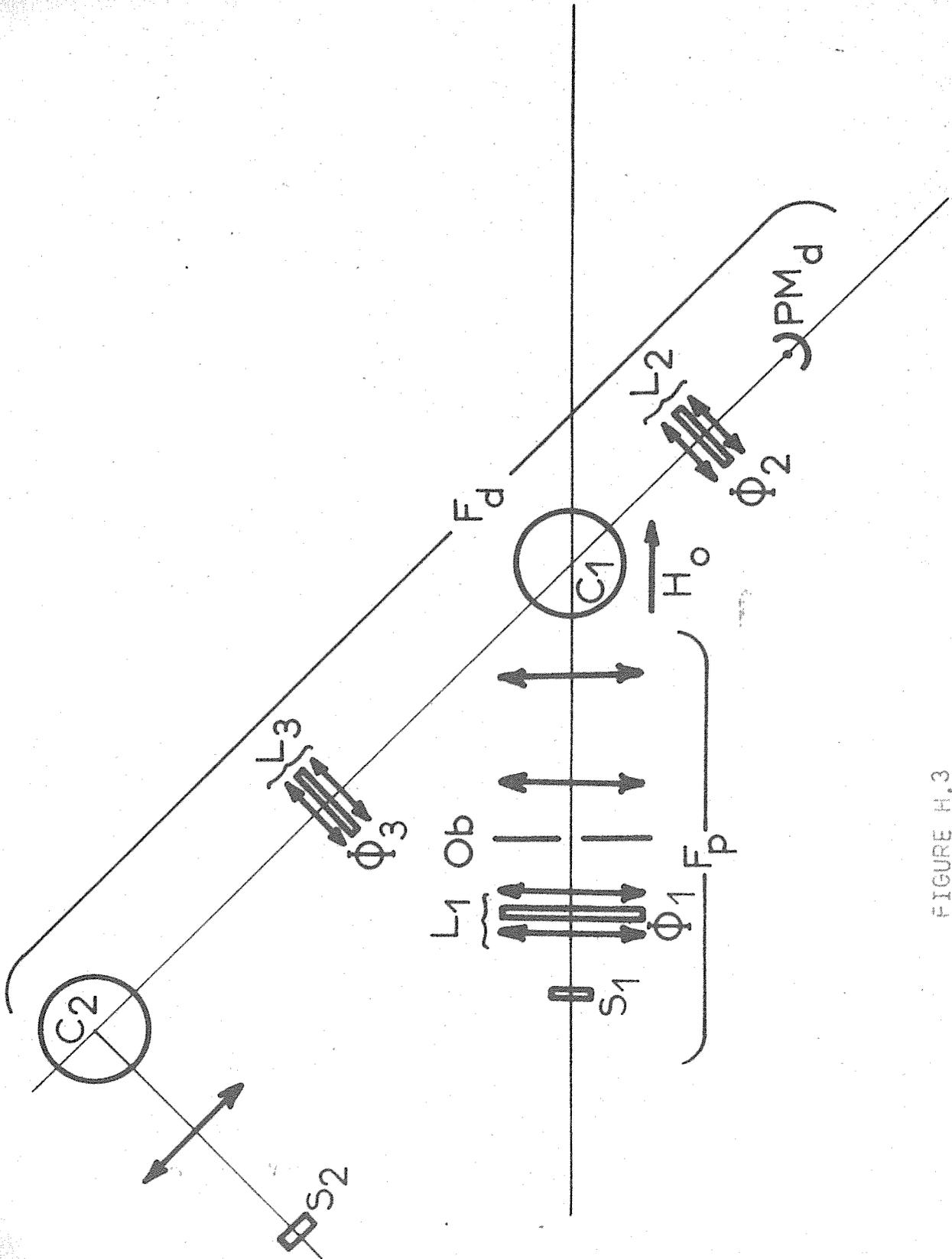


FIGURE H.3

H 2 b - Description -

1) Le faisceau pompant F_p a été décrit dans la thèse de Madame Bouchiat (1)

La lumière issue de la lampe S_1 traverse un filtre interférentiel Φ_1 qui ne laisse passer que la raie D_1 et éclaire la cellule C_1 .

2) Le faisceau détecteur F_d .

Source : nous utilisons pour F_d la lumière de résonance optique émise par la vapeur pure d'un alcalin sous faible tension de vapeur (quelques 10^{-7} Torr); cette vapeur, contenue dans la cellule C_2 (fig.H3) est excitée optiquement à angle droit de la direction de F_D par une lampe à décharge S_2 de type usuel (27 Rb, 98, 2% et 1mm Argon).

En effet, la raie émise par une lampe comme S_1 ou S_2 est intense mais large (2 à 3 fois la largeur Doppler). Au contraire, la cellule C_2 émet une raie de résonance peu intense, mais de largeur égale à la largeur Doppler. Nous avons vu que le faisceau détecteur, à la différence du faisceau pompant, doit être peu intense. Réduire la largeur de la raie revient à augmenter le rapport signal sur bruit (nous avons observé expérimentalement un gain appréciable de ce rapport en passant d'un montage où l'on utilise sur F_d une lampe de Rb à décharge, au montage actuel.)

Montage optique .

Le faisceau détecteur F_d traverse le filtre interférentiel Φ_3 , un polariseur circulaire, la cellule C_1 , dont nous voulons étudier les temps de relaxation, puis le filtre Φ_2 , et parvient au système de détection PM_d .

Les filtres interférentiels Φ_2 et Φ_3 ne laissent passer que la raie D_2 . Nous avons vu l'utilité du filtre Φ_2 : en utilisant pour Φ_1 et Φ_2 des filtres Spectrolab pour les longueurs d'ondes D_1 et D_2 du rubidium, nous sommes parvenus à éliminer tout effet parasite sur PM_d

.../...

lors de la coupure de F_p . Le filtre Φ_3 , identique à Φ_2 , permet de couper la raie D_1 avant que F_d n'atteigne la cellule : la partie du spectre qui ne sert pas à la détection ne risque donc pas de perturber le système atomique; on peut ainsi tolérer une intensité lumineuse D_2 plus grande sur F_d tout en satisfaisant la condition $T_p \gg T_n, T_e$.

Système de détection.

Nous avons mis au point un dispositif permettant de mesurer $L_A^- - L_A^+$ (voir figure H 4)
Aux lentilles L_2 sont accolés deux prismes identiques P_1 et P_2 dont une arête commune passe par le centre optique de L_2 . Le faisceau F_d est ainsi dédoublé en deux moitiés déviées dans deux directions symétriques par rapport à l'axe, chaque moitié traverse entre L_2 et P_1 ou P_2 un analyseur A_1 ou A_2 , A_1 étant droit et A_2 gauche ou vice-versa. F_d est donc divisé en deux demi-faisceaux de lumière σ^+ et σ^- .

Dans le plan π conjugué de L_1 par rapport à L_2 , on obtient deux pseudo-images I_1 et I_2 . On mesure leur intensité à l'aide de photomultiplicateurs (Diamond K 143 0) PM_{d_1} et PM_{d_2} précédés d'une canne de plexiglas poli jouant le rôle de fontaine lumineuse. Les courants photoélectriques sont directement appliqués aux deux entrées de l'amplificateur différentiel continu de l'oscilloscope Tektronix 502 A : on observe ainsi sur l'écran l'évolution de $L_A^- - L_A^+$.

Ce dispositif a l'avantage d'éliminer les fluctuations de signal dues aux instabilités de la lampe : chaque point de la source éclaire uniformément L_1 , une fluctuation d'intensité en un point doit donc engendrer la même fluctuation sur les photocathodes de PM_{d_1} et PM_{d_2} uniformément répartie sur chaque photocathode et par suite la même fluctuation de courant sur les signaux L_A^- et L_A^+ : elle ne modifie pas la différence $L_A^- - L_A^+$.

.../...

3) Réglages.

Il est nécessaire de vérifier que l'on mesure bien L_A^- et L_A^+

α) nous avons réglé les 2 p m à la même sensibilité en mesurant d'abord les courants d'obscurité, puis en réglant la tension d'alimentation pour que les deux caractéristiques aient la même pente (figure H 5)

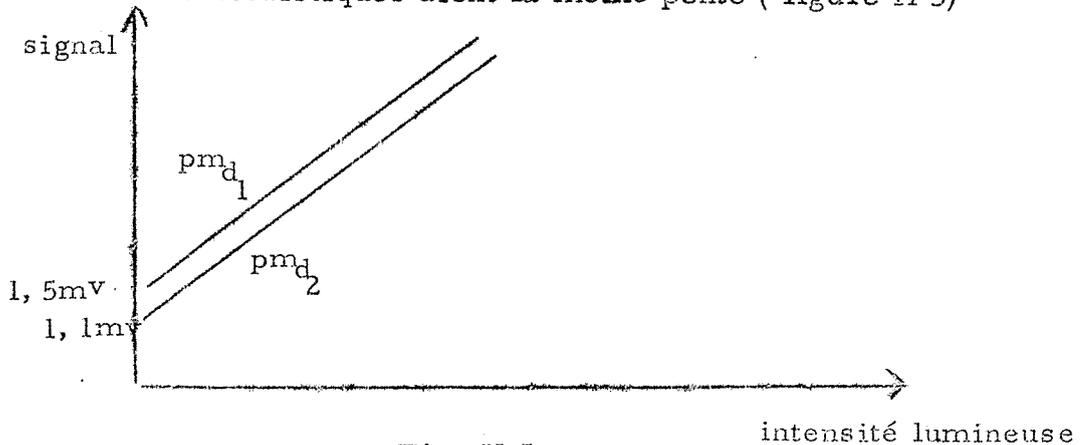


Fig. H 5

β) nous avons ensuite vérifié que les deux demi-faisceaux 1 et 2 ont bien même intensité : pour ce faire, il suffit d'intervertir les pm 1 et 2. Leurs indications ne varient pas à 5% près.

γ) Nous observons séparément les signaux L_A^+ et L_A^- (variation au cours de la relaxation de la lumière absorbée sur chaque demi-faisceau). Ces signaux ne sont pas symétriques (fig.H6)

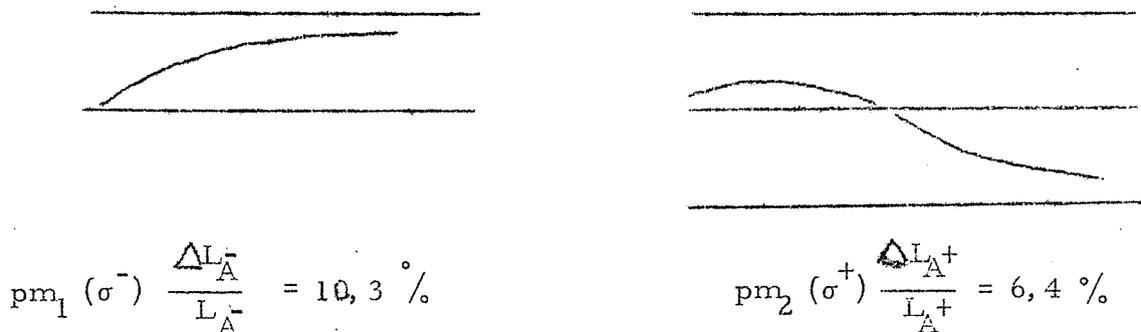


Fig. H 6

.../...

Cette dissymétrie n'a pas d'origine géométrique : si l'on retourne la lame quart d'onde de manière à intervertir les faisceaux σ^+ et σ^- , les signaux des pm 1 et 2 sont intervertis.

$$(pm_1 \frac{\Delta L_{A^+}}{L_{A^+}} = 7,5\% , pm_2 \frac{\Delta L_{A^-}}{L_{A^-}} = 10,7\%)$$

L'origine de cette dissymétrie tient à la différence $i_1 - i_2$ qui n'est pas nulle : si à la cellule de fluorescence C_2 , on substitue une lampe à décharge de type usuel qui émet une raie D_2 beaucoup plus renversée, cette dissymétrie s'accroît considérablement.

A partir des expressions H_1 et de la dissymétrie observée, nous pouvons conclure qu'en utilisant C_2 (à 23°C) comme source, on obtient

$$\frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2} \approx 8 \cdot 10^{-2} \quad \text{sur la raie } D_2 .$$

δ) Nous avons vu que le montage en pont permet d'observer les constantes de temps T_e et T_n sur $L_A^+ - L_A^-$ même dans ces conditions. Cependant plus les signaux L_A^+ et L_A^- sont dissymétriques, plus il est important de vérifier qu'il n'existe aucune dissymétrie d'origine géométrique entre les 2 demi-faisceaux (en particulier l'épaisseur de vapeur de C_1 traversée par chacun d'eux doit être la même.)

Cette vérification peut s'effectuer de la manière suivante : les analyseurs circulaires A_1 et A_2 sont enlevés, la lumière absorbée sur chaque demi-faisceau détecte alors $(i_1 - i_2) \langle \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$.

Le signal détecté sur la différence des courants photoélectriques de PM_{d_1} et PM_{d_2} doit être nul, en pratique il reste un signal à peine détectable. Ce procédé nous a permis de conclure que le fait d'utiliser une source telle que C_2 sur F_d entraîne une erreur négligeable sur la mesure de T_e et T_n à partir du signal $L_A^+ - L_A^-$.

H III - Conclusion.

Avec le montage actuel, nous avons repris les mesures de T_e et T_n concernant la relaxation de $\langle S_Z \rangle$ d'une part dans des cellules sans gaz recouvertes d'un enduit, d'autre part, dans des cellules contenant du Néon à des pressions de 8 et 40 cm.

Dans tous les cas, nous avons trouvé des résultats en bon accord avec les résultats antérieurs obtenus par la méthode de relaxation dans le noir (à l'aide d'un faisceau unique) sur les mêmes cellules.

La méthode actuelle nous paraît beaucoup plus rapide, plus pratique et au moins aussi précise que l'ancienne. Elle paraît susceptible d'applications intéressantes (24).

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS
A DEUX CELLULES CONTENANT DU RUBIDIUM EN
PRESENCE DE NEON.

.....

Nous avons étudié la relaxation de $\langle S_Z \rangle$ dans 2 cellules

- de 6cm de diamètre
- contenant du Néon et du ^{85}Rb
- dont la paroi, recouverte d'un enduit, avait été volontairement contaminée.

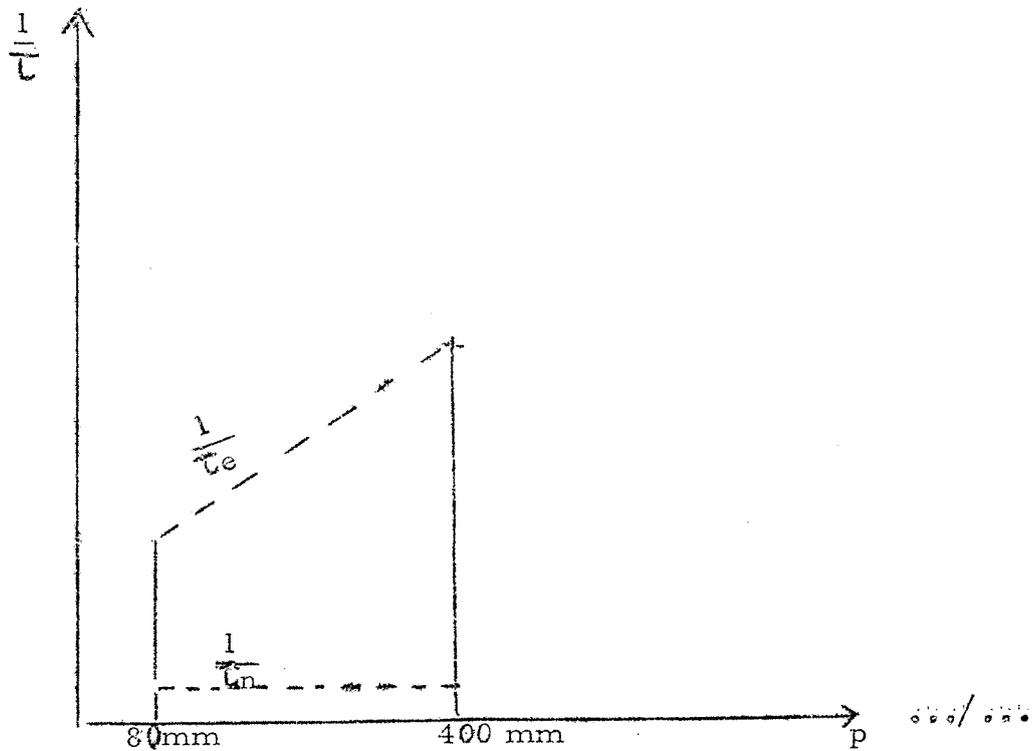
A) Résultats des mesures.

Nous avons observé 2 constantes de temps de relaxation que nous appellerons τ_n et τ_e . En prenant la moyenne de plusieurs mesures nous obtenons en sec^{-1}

pression	τ_n^{-1}	τ_e^{-1}
80 Torr	2,3	12,4
400 Torr	2,3	29

La précision sur chaque détermination est de 15%.

B) Interprétation.



B1- Principe.

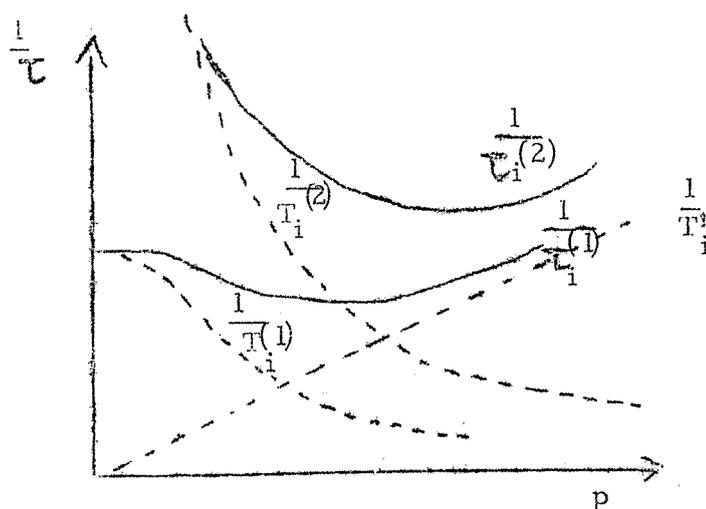
La constante de temps longue a la même valeur à 400mm et à 80mm .
Le minimum de la courbe qui donne $1/\tau$ en fonction de p se produit donc entre ces deux valeurs .

Au contraire, la constante de temps courte diminue avec la pression .

A 80mm, le minimum de $1/\tau_e$ est déjà atteint, on est dans la partie croissante de la courbe .

Deux hypothèses sont en général données pour l'existence de 2 constantes de temps .

- ou bien on les attribue à 2 modes de diffusion différents
- ou bien on les interprète comme dues à la relaxation de 2 observables différentes .



La première hypothèse ne peut être retenue, car le minimum du 2ème mode a toujours lieu pour une pression plus élevée que celle du minimum du premier (cf .fig. 1)

En outre, le poids du deuxième mode devrait être très inférieur à celui du premier, le rapport ne pouvant excéder $1/4$. Or, dans toutes nos mesures, la constante de temps courte a un poids supérieur ou égal

à celui de la constante de temps longue .

Au contraire, nous allons voir qu'il est possible d'interpréter correctement ces résultats dans l'hypothèse suivante :

Les 2 constantes de temps sont dues à la relaxation des deux observables $\langle \Omega_e \rangle$ et $\langle I_Z \rangle$, qui diffusent vers la paroi selon le premier mode de diffusion. Notons tout d'abord qu'une interprétation de ce type permet de comprendre que le minimum de $1/\tau$ apparaisse à une pression plus faible pour la constante de temps courte que pour la longue (cf. fg D 7)
 $1/\tau_n$ et $1/\tau_e$ sont alors la somme de 2 termes :

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{T_n^{(1)}} + \frac{1}{T'_n}$$

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{T_e^{(1)}} + \frac{1}{T'_e}$$

$T_n^{(1)}$ et $T_e^{(1)}$ temps de relaxation sur la paroi après diffusion suivant le premier mode dépendent du coefficient de diffusion de Rb dans le Néon.

Les valeurs expérimentales de D_0 publiées à l'heure actuelle sont :

$$D_0 = 0,31 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_0 = 0,48 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous utiliserons la valeur $0,4 \text{ cm}^2/\text{s}$ en la considérant connue à 20% près .

T'_n et T'_e sont les constantes de temps caractérisant la relaxation sur le gaz seul, nous nous attendons à ce qu'elles satisfassent la relation

$$\frac{T'_n}{T'_e} = \frac{\beta_e}{\beta_n} = 18$$

B 2 - Cellule à 400 mm de Néon.

On peut montrer que, même si la cellule n'était pas contaminée, la pression de Ne est suffisamment forte pour que $T_n^{(1)}$ et $T_e^{(1)}$ ne dépendent
.../...

pas de la qualité de l'enduit :

$$\frac{1}{T_n^{(1)}} = \frac{1}{T_e^{(1)}} = \frac{\pi^2 D_0}{R^2} \frac{P_0}{P} = 0,75 \pm 0,15$$

A partir des valeurs $\frac{1}{T_n}$ et $\frac{1}{T_e}$ mesurées on en déduit

$$\frac{1}{T_n^{(1)}} = 2,3 - 0,75 = 1,55 \pm 0,5$$

$$\frac{1}{T_e^{(1)}} = 27 - 0,75 = 26,25 \pm 4,7$$

on obtient

$$\frac{T_n^{(1)}}{T_e^{(1)}} = \frac{26,25}{1,55} = 16,9 \pm 6$$

et pour section efficace de désorientation Rb- Ne

$$\sigma = \frac{1}{T_e^{(1)} N \bar{v}_{rel}} = 3,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2 \left(\pm 1,1 \cdot 10^{-23} \right)$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle qui figure dans le tableau (I) des valeurs obtenues au cours d'études expérimentales qui ne précisaient pas l'observable mesurée.

B 3 - Cellule à 80 mm de Néon.

La pression de Ne est maintenant 5 fois plus faible et on ne peut plus affirmer que T_n et T_e sont indépendants de la qualité de l'enduit. Nous allons utiliser la valeur de σ obtenue plus haut pour calculer $T_n^{(1)}$ et $T_e^{(1)}$ et déduire de nos mesures $T_n^{(1)}$ et $T_e^{(1)}$. Nous regarderons ensuite si ces dernières valeurs sont raisonnables d'après les valeurs T_n et T_e , (temps de relaxation sur la paroi en l'absence de gaz) qu'elles impliquent.

.../...

$$\frac{1}{T'_n} = \frac{1,55}{5} = 0,30 \pm 0,1$$

$$\frac{1}{T'_e} = \frac{28,25}{5} = 5,65 \pm 1$$

A partir des valeurs T'_n et T'_e mesurées, on obtient :

$$\frac{1}{T_n^{(1)}} = 2 \pm 0,4$$

$$\frac{1}{T_e^{(1)}} = 6,7 \pm 4$$

Nous cherchons à en déduire les valeurs de T_n et T_e en l'absence de gaz. L'expression de $T_i^{(1)}$ à cette pression est :

$$\frac{1}{T_i^{(1)}} = \frac{\pi^2 D_0}{R^2} \frac{p_0}{p} \times \frac{h^2}{\pi^2} = \frac{h_i^2}{\pi^2} \times 3,75 (\pm 0,75)$$

D'où

$$\frac{h_n^2}{\pi^2} \lll \frac{2,4}{3} \text{ et avec la même valeur de } D_0 \quad \frac{h_e^2}{\pi^2} \ggg \frac{2,7}{3}$$

en reportant la valeur numérique $h_n = \pi \sqrt{\frac{2,4}{3}}$ dans le tableau 3 (voir p. 71.0), on obtient :

$$\frac{1}{T_n} \lll 12 \quad \text{ou} \quad T_n \ggg \frac{1}{12} \text{ sec.}$$

Un raisonnement du même type permet de trouver

$$T_e \lll \frac{1}{18} \text{ sec.}$$

Les valeurs $T_n = \frac{1}{12}$ sec. et $T_e = \frac{1}{18}$ sec. sont un peu longues mais elles nous paraissent néanmoins plausibles, étant 2 à 3 fois plus courtes que les valeurs observées sur un enduit siliconé non conteminé.

C - Conclusion.

Les résultats relatifs à la première cellule sont en très bon accord avec les résultats prévus par la théorie en particulier avec l'existence de 2 constantes de temps de relaxation sur le gaz pour l'observable $\langle S_Z \rangle$, T_n et T_e dans le rapport 18 . Elles aboutissent également à une valeur de la section efficace qui bien qu'assez imprécise est certainement du bon ordre de grandeur.

Les résultats sur la seconde cellule nous montrent seulement que l'interprétation proposée est raisonnable. Il est clair qu'une étude expérimentale utilisant les méthodes expérimentales que nous avons mises au point doit être entièrement reprise. Une telle étude devra se faire soit avec un enduit de paraffine non contaminée dans une cellule remplie progressivement d'hélium par le procédé de diffusion soit avec des cellules largement contaminées remplies de gaz à forte pression. Dans ce dernier cas, l'emploi d'un enduit siliconé nous paraît déconseillé car le miroir de Rb sur l'enduit évolue beaucoup au cours du temps, (réaction chimique de l'alcalin et migration du métal qui se met en globule) et les temps de relaxation par diffusion sur la paroi sont susceptibles de varier.

APPENDICE :

EXPRESSION EN THEORIE DE LA DIFFUSION
DU FLUX ENTRANT ET DU FLUX SORTANT DE PARTICULES PAR
UNITE DE SURFACE

Appendice 1 : Expression en théorie de la diffusion du flux entrant et du flux sortant de particules par unité de surface.

Les atomes (ou molécules) d'un gaz A diffusent dans un gaz B. A l'aide de la référence (17) nous faisons dans cet appendice le calcul du flux de particules entrant (J^+) et sortant (J^-) par unité de surface, afin d'obtenir une expression valable quel que soit le rapport des masses moléculaires de A et de B.

Nous supposons les atomes A monoénergétiques, de vitesse v . Soit $n(x, y, z)$ le nombre d'atomes A par cm^3 au point $M(x, y, z)$.

Nous définirons des vecteurs " densité de courant " par

$$\vec{j} = n \vec{v} d\Omega$$

Le module de ce vecteur est le nombre de particules dont le vecteur vitesse est situé dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une valeur moyenne \bar{v} qui, par unité de temps, traversent une surface d'aire unité perpendiculaire à cette direction).

Soit un élément de surface dS , pour lequel on a défini une normale orientée de vecteur unitaire \vec{u} .

L'espace est ainsi divisé en deux demi-espaces :

pour tous les points M du demi-espace " supérieur ",

$\vec{OM} \cdot \vec{u} > 0$, pour tous les points du demi-espace

" inférieur " $\vec{OM} \cdot \vec{u} < 0$.

Nous appellerons flux des particules de vitesse \vec{v} à travers la surface S le nombre $J(\vec{v}) dS = \vec{j} \cdot \vec{u} dS$.

Ce flux sera donc compté positivement si les particules vont dans le sens positif de la normale.

Il sera compté négativement si les particules vont dans le sens négatif de la normale.

Le flux total de particules traversant l'élément de surface dS sera alors

$$J = \int \int n \vec{v} \cdot \vec{u} d\Omega$$

sur toutes les directions
de l'espace.

J est le nombre de particules qui, par unité de temps, passe du demi-espace inférieur ($\vec{OM} \cdot \vec{u} < 0$) au demi-espace supérieur ($\vec{OM} \cdot \vec{u} > 0$)

Loi de Fick, nous allons définir un coefficient de diffusion par

$$J = - D \text{ grad } n \cdot \vec{u}$$

Dans le cas où les particules ne sont plus monoénergétiques, le même calcul peut être fait en remplaçant v par \bar{v} , vitesse moyenne d'une particule.

Anisotropie de la diffusion.

1) Lorsque des atomes A diffusent dans des atomes B de même masse, le processus de diffusion est isotrope :



après collision, l'angle de la nouvelle direction de trajectoire avec l'ancienne peut prendre n'importe quelle valeur, ce que l'on exprime en disant que, en moyenne, pour toutes les collisions, $\overline{\cos \theta} = 0$.
Si le libre parcours moyen de A entre 2 collisions sur des atomes B est λ , nous pouvons dire que λ est la distance moyenne qu'un atome A peut parcourir en ligne droite.

2) Au contraire, supposons que les masses de A et B soient très différentes: le processus de diffusion, isotrope dans le référentiel du centre de masse, ne l'est plus dans le référentiel du laboratoire. Après collision, l'angle θ de la nouvelle trajectoire de A avec l'ancienne

a certaines valeurs privilégiées : ainsi, un atome A lourd rencontrant un atome B très léger sera le plus souvent à peine dévié de sa trajectoire. On exprime ce fait par $\overline{\cos \theta} \neq 0$.

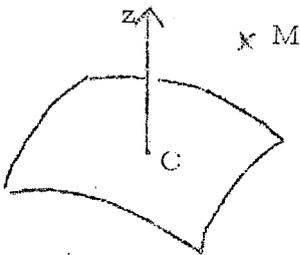
En première approximation, la trajectoire de A peut être représentée par une ligne brisée composée de segments dont la longueur moyenne est non plus λ , mais λ_t , libre parcours moyen de transport, que nous définirons ainsi : λ_t est la distance moyenne qu'un atome A diffusant dans des atomes B peut parcourir en suivant un trajet rectiligne.

Le rapport $\frac{\lambda_t}{\lambda}$ sera d'autant plus grand que $\overline{\cos \theta}$ est plus près de 1 : à la limite, si $\frac{MA}{MB} \gg 1$, l'atome A n'est plus dévié par les collisions sur B, $\overline{\cos \theta} = 1$, il peut parcourir dans B un trajet très long sans être dévié par les collisions.

Donc un atome A de vitesse moyenne \bar{v} sera dévié d'une trajectoire rectiligne en moyenne $\frac{\bar{v}}{\lambda_t}$ fois par seconde.

Calcul du coefficient de diffusion.

Soit un élément de surface dS , Oz sa normale orientée, Oxyz, un trièdre trirectangle. Soit M un point du demi-espace $z > 0$.



Cherchons combien d'atomes A sont diffusés, par seconde, par un volume dV entourant M, à travers l'élément de surface dS .

Soit n le nombre d'atomes A par cm^3 , \bar{v} leur vitesse moyenne.

- Par unité de temps, un élément de volume dV autour de M provoque la diffusion de $n(r, \theta, \varphi) dV \frac{\bar{v}}{\lambda_t}$ atomes A.

- Si nous admettons qu'il n'y a pas de direction privilégiée pour ce phénomène de diffusion, la proportion d'atomes A qui se dirigent vers dS est proportionnelle à l'angle solide d'où, de M, on voit dS , soit :

$$\frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$n(r, \theta, \varphi) dV = \frac{\bar{v}}{\lambda_t} \frac{dS \cos \theta}{4 \pi r^2}$$

Enfin, seule une fraction e^{-r/λ_t} de ces atomes atteindra effectivement dS .
 Donc, le nombre total d'atomes diffusés par le demi-espace $z > 0$ à travers la surface dS sera

$$J_{\rightarrow} dS = \frac{dS}{4\pi} \frac{\bar{v}}{\lambda_t} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} n(r, \theta, \varphi) e^{-r/\lambda_t} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

J_{\rightarrow} est le flux des particules telles que $\vec{v} \cdot \vec{u} < 0$

Avant de calculer cette intégrale nous devons faire une hypothèse sur la répartition spatiale de n .

Nous supposons que n varie très peu au voisinage du point 0, soit

$$n(x, y, z) = n(0) + x \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0 + y \left(\frac{\partial n}{\partial y} \right)_0 + z \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right)_0$$

(nous discuterons cette hypothèse à la fin des calculs)

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

Comme l'intégration sur φ est entre 0 et 2π , les termes en x et y s'annuleront.

$$J_{\rightarrow} = \frac{1}{4\pi} \frac{\bar{v}}{\lambda_t} \left\{ n_0 \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-r/\lambda} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi dr + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_0 \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} e^{-r/\lambda} r e^{-r/\lambda} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi dr \right.$$

$$J_{\rightarrow} = \frac{n_0 \bar{v}}{4} + \frac{\lambda_t \bar{v}}{6} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_0$$

Nous calculerons de même pour les particules issues du demi-plan

$z < 0$ (telles que $\vec{v} \cdot \vec{u} > 0$)

$$J_{+} = \frac{n_0 \bar{v}}{4} - \frac{\lambda_t \bar{v}}{6} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_0$$

J_- ou flux entrant est le nombre de particules telles que $\vec{v} \cdot \vec{u} < 0$ qui traversent l'unité de surface pendant l'unité de temps. J_+ ou flux sortant, est le nombre de particules telles que $\vec{v} \cdot \vec{u} > 0$ qui traversent l'unité de surface pendant l'unité de temps.

D'après la définition même, $J = J_+ - J_-$

$$J = - \frac{\lambda \bar{v}}{3} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_0$$

En comparant cette formule à la loi de Fick, nous en déduisons pour D

$$D = \frac{\lambda \bar{v}}{3}$$

Correction de Fermi

Fermi a montré que le mouvement d'une particule diffusant dans un milieu peut être décrite par l'équation de la diffusion et un coefficient :

$$D = \frac{\lambda}{1 - \overline{\cos \Theta}} \frac{\bar{v}}{3}$$

où λ est le libre parcours moyen

$\overline{\cos \Theta}$ la valeur moyenne du cosinus de l'angle Θ entre les directions de la trajectoire avant et après collision.

Nous en déduisons

$$\lambda_t = \frac{\lambda}{1 - \overline{\cos \Theta}}$$

Discussion.

Nous avons été amenés à poser $n(x, y, z) = n(0) + x \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0$

ce qui suppose que n varie peu au voisinage du point considéré. En fait, nous avons utilisé les formules donnant J_+ et J_- non pour n, mais pour la valeur moyenne y d'une observable. Nous avons calculé les flux entrant et sortant de cette observable en un point de la surface de la cellule.

Nous écrivons la condition $J_- = (1 - \alpha) J_+$

Dans le cas d'une mauvaise paroi $\alpha \neq 1$, nous sommes proches de la condition $J_-(x) = 0$, soit

$$\frac{y}{4} + \frac{\lambda_t}{6} \frac{dy}{dx} = 0$$

Il semble donc que y varie au voisinage de la paroi. Mais on montre (réf 17 p.95) que l'approximation faite est légitime pourvu que la variation de $\frac{\partial \Phi}{\partial z}$ sur une distance de 2 ou 3 λ_t soit négligeable. Etant donnée la forme de notre solution (y est une somme de termes en $\cos n\pi x/l$, donc la dérivée passe par un maximum pour $x = l/2$) et la condition posée $\lambda_t \ll l$, nous vérifions que cette variation est négligeable, et donc que les expressions de J_+ et J_- sont valables.

Dans le cas d'une très bonne paroi $\alpha \ll 1$, la condition est proche de $\frac{dy}{dx} = 0$. La solution finale du calcul nous donne pour y une fonction où prédomine le premier mode de diffusion, qui correspond à une répartition quasi uniforme de y dans la cellule. Dans ce cas, nous voyons que l'approximation utilisée est justifiée.

REFERENCES

(1) M.A. BOUCHIAT - Thèse Paris 1964.

Collision d'un alcalin sur un gaz tampon. Relaxation de l'état fondamental,
Sodium gaz rares

(2) C. COHEN-TANNCUDJI - Diplôme d'études supérieures, Paris 1956.

(3) L.N. ANDERSON, A.T. RAMSEY - BAPS 8 529 1963

K - Hélium

(4) R.A. BERNHEIM - J.Chem.Phys. 42 2721 1965

Rb - Gaz rares

(5) Franzen - Little - Phys.Rev. 115, 850 1959

(6) M. ARDITI - T.R. CARVER; Phys.Rev. 126 603, 1962
136 A 643, 1964

(7) R.A. BERNHEIM, J.Chem.Phys. 36 135, 1962

(8) R.M. HERMAN - Phys.Rev. 136 A 1576, 1962
137 A 1065, 1965

(9) R.G. BREWER, BAPS, 7 433, 1962

(10) F.A. FRANZ, Physics Letters, 13, 123, 1964
Phys.Rev. 139 A 603, 1965

Rb - Autres gaz (CH₄, MH₃)

(11) R.J. Mac Neal - J.Chem.Phys. 37 2726, 1962
40 1089, 1964

Cs - Gaz rares

(12) F.A. FRANZ - E. LUSCHER, Phys.Rev. 135 A 582, 1964
Phys.Letters 7 277, 1963

(13) S. LEGCWSKI - J.Chem.Phys. 41, 1313, 1964

Etude théorique

(14) N.G. PRECBRAZHENSKII et S.V. SENINA. CPS XVII 441, 1964

(15) M.A. BOUCHIAT, J.Phys. 26, 415, 1965

(16) G. BRUHAT et A. KASTLER - Thermodynamique, p.484.

.../...

- (17) S. GLASSTONE and M. EDLUND : the Elements of nuclear reactor theory, ch.V, 1 à 36, p.90 à 102.
D. Van Nostrand Company 1952
- (18) R.W. DITCHBURN et J.C. GILMCUR, Rev. Mod. Phys. 13, 310
(1941) $\log p = 8,70 - \frac{49,64}{T}$
- (19) H.G. ROBINSON, E.S. ENSBERG, H.G. DEHMELT - Bull. Am. Phys. Soc. 1958, 3, 9
H.G. DEHMELT, 12th Annual Frequency Control Symposium, May 1958
- (20) P.L. BENDER - Thesis (Princeton University 1956)
J. BROSEL, J. MARGERIE, A. KASTLER CR. Ac. Sc (Fr) 1955, 241, 865
- (21) JEANS - An introduction to the kinetic theory of gases. Cambridge University Press 1948.
- (22) SLATER JCP 41, 3200 1964
- (23) COURANT et HILBERT - Methods of mathematical physics (vol.1 chV) Interscience Publishers 1953
- (24) M.A. BOUCHIAT, F. GROSSETETE, J. Phys. à paraître.
- (25) MITCHELL et ZEMANSKY - Resonance radiation and excited atoms. Cambridge University Press . 1961.
- (26) J. BROSEL - Cours à l'école de Physique théorique des Hautes. Eté 1964 -
-

TABLE DES MATIÈRES

page	
1	Introduction
9	<u>Etude théorique de la relaxation du rubidium dans une cellule contenant un gaz étranger et dont les parois sont recouvertes d'un enduit.</u>
11	A- Mise en équation du problème
26	B- Valeur des différents paramètres
33	C- Temps de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz. Problème à une dimension.
54	D- Temps de relaxation sur la paroi après diffusion dans le gaz; cas d'une cellule sphérique, problème à trois dimensions.
72	E- Conclusion à la partie théorique.
86	<u>Méthodes expérimentales d'étude de la relaxation en présence d'un gaz étranger.</u>
87	F- Principe de l'expérience.
89	G- Mesure de la pression
97	H- Méthodes optiques de mesure des temps de relaxation.
111	Résultats expérimentaux relatifs à deux cellules contenant du rubidium en présence de néon.
119	Appendice 1 : Expression, en théorie de la diffusion, du flux entrant et du flux sortant de particules par unité de surface.