



HAL
open science

Le second coefficient du viriel de H atomique ; effet des variables internes

V. Lefèvre-Seguin, P.J. Nacher, C. Lhuillier, F. Laloë

► **To cite this version:**

V. Lefèvre-Seguin, P.J. Nacher, C. Lhuillier, F. Laloë. Le second coefficient du viriel de H atomique ; effet des variables internes. *Journal de Physique*, 1982, 43 (8), pp.1199-1211. 10.1051/jphys:019820043080119900 . jpa-00209497

HAL Id: jpa-00209497

<https://hal.science/jpa-00209497>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
 Physics Abstracts
 05.30 — 34.00

Le second coefficient du viriel de H atomique ; effet des variables internes

V. Lefèvre-Seguin, P. J. Nacher, C. Lhuillier et F. Laloë

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S., 24, rue Lhomond, 75005 Paris, France

(Reçu le 19 février 1982, accepté le 20 avril 1982)

Résumé. — On considère un gaz d'atomes d'hydrogène supposé stable (pas de recombinaison moléculaire), dont les variables internes de spins électronique et nucléaire sont décrites par un opérateur densité fixé ρ_{st} . Les atomes étant chacun constitué d'une paire de fermions (un proton et un électron), non indissociable du fait de l'existence des collisions d'échange de spin, leur comportement de bosons n'est pas évident. Le but de cet article est de discuter dans quelle mesure la pression du gaz est effectivement celle d'un gaz de bosons indissociables, dans le cadre d'un calcul limité à celui du second coefficient du viriel (correction du second ordre en densité pour un gaz dilué). On trouve que ce coefficient comprend en fait plusieurs termes, soit de statistique pure (effets d'indiscernabilité en l'absence d'interaction entre atomes), soit d'interaction et de statistique combinées (effets des potentiels V_g et V_u). Tous ces termes dépendent explicitement des valeurs moyennes d'un certain nombre d'opérateurs de spin, calculables à partir de ρ_{st} . Le terme de statistique pure, dominant à très basse température, correspond à l'échange d'atomes complets (échange simultané de leurs protons *et* de leurs électrons), ce qui explique son caractère bosonique. En revanche, dans les termes liés aux interactions apparaissent, non seulement des contributions provenant de l'échange d'atomes complets, mais également des contributions liées à l'échange d'un type de particule seulement (protons ou électrons) qu'on peut relier aux effets des collisions d'échange de spin.

Abstract. — We consider a gas of atomic hydrogen which is supposed to be stable against molecular recombination and whose internal variables (electronic and nuclear spins) are described by a given density matrix ρ_{st} . Since each atom consists of a pair of fermions (one proton and one electron) which is not indissociable due to the possibility of spin exchange collisions, their bosonic behaviour is not obvious a priori. Our aim is to discuss to what extent the pressure of such a gas is actually the pressure of a gas of bosons, our calculation being restricted to the quantum-mechanical second virial coefficient (second order correction in density to the pressure of a dilute gas). We find that this coefficient is the sum of several terms, due either to pure statistics (particle-density effects in the absence of interactions) or to the combined effects of interaction and quantum statistics (role of V_g and V_u potentials). All these terms depend explicitly on the average over ρ_{st} of some spin operators. The pure quantum statistical contribution, which is dominant at very low temperature, is related to the exchange of two atoms as a whole (protons *and* electrons exchanged at the same time), which accounts for its bosonic behaviour. On the other hand, the interaction effects give rise to contributions associated with the exchange of one kind of particle only (protons or electrons) related to the spin exchange collisions, in addition to contributions arising from the exchange of whole atoms.

Introduction. — Depuis quelques années s'est développé un intérêt croissant pour l'étude de l'hydrogène polarisé à basse température, « nouveau » système quantique gazeux dont certaines propriétés sont spectaculaires (absence de liquéfaction à toute température sous pression atmosphérique, etc..) [1], [2]. En particulier, la théorie prévoit que ce système devrait présenter une condensation de Bose tout en restant gazeux, ce qui le rendrait tout à fait unique dans la nature. Cependant on peut se demander dans quelle mesure le comportement bosonique des atomes d'hydrogène doit être considéré comme évident : chaque atome est en fait constitué d'une paire de

fermions (un proton et un électron) et l'application stricte des postulats de la mécanique quantique demande l'antisymétrisation du vecteur d'état total par rapport à chaque ensemble de fermions, et non une symétrisation par rapport à des atomes qui seraient considérés comme des tous indissociables. En fait, ce type de question a été posé et discuté dans la littérature depuis bien longtemps puisque dès 1930, Ehrenfest et Oppenheimer [3] ont montré pourquoi, en physique moléculaire, le nombre total n de nucléons contenus dans chaque noyau donnait un caractère fermionique (pour n impair) ou bosonique (pour n pair) à l'ensemble des noyaux identiques contenus

dans une molécule. Physiquement, on comprend aisément que seul l'échange global de noyaux, c'est-à-dire de l'ensemble de tous les nucléons qui les constituent, intervienne dans un calcul de spectre moléculaire, puisque l'échange d'un nombre plus faible de nucléons est « bloqué » par une barrière de potentiel coulombienne répulsive entre noyaux, pratiquement infranchissable aux énergies considérées. En d'autres termes si, sans changer les interactions entre particules, on suppose provisoirement les protons et neutrons numérotés, on trouve des amplitudes de probabilité extrêmement faibles pour tous les processus où les associations entre nucléons numérotés changent (aux énergies considérées en physique moléculaire), ce qui autorise à considérer les noyaux comme des édifices indissociables ne pouvant s'échanger que de façon globale.

Dans le cas où l'on s'intéresse à des atomes d'hydrogène, la situation est cependant différente. Si l'on numérote par l'esprit protons et électrons (comme plus haut sans changer l'hamiltonien du système), on constate qu'il existe des amplitudes de probabilité non négligeables pour qu'un électron numéroté « saute » d'un proton à un autre : c'est précisément l'effet des collisions dites d'échange de spin, bien connues par leurs applications diverses en pompage optique, telles que le transfert d'une polarisation de spin d'une espèce atomique à une autre [5], [6] (voir par exemple dans [6] une discussion des effets des collisions d'échange de spin, soit pour des particules discernables, soit pour des particules identiques). De plus, les protons et les électrons ont des masses très différentes, ce qui autorise à traiter ces particules de façon différente (approximation de Born-Oppenheimer), alors que dans le problème précédent de physique moléculaire, les neutrons et protons jouent un rôle beaucoup plus symétrique. Enfin, les interactions entre atomes d'hydrogène se font suivant un potentiel V_g ou V_u suivant la direction relative des spins électroniques, et les effets de statistique quantique sont donc ici couplés de façon complexe à ceux d'interactions entre atomes. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la question plus en détail.

Pour simplifier la discussion, nous nous sommes limités à l'étude de la pression d'un gaz dilué, calculée au second ordre en densité, c'est-à-dire à l'étude du second coefficient du viriel $B_2(T)$. Nous supposons que l'état interne des atomes est fixé, étant déterminé par les conditions de préparation du gaz (sélection des spins, valeur du champ magnétique introduisant éventuellement un découplage hyperfin, etc..); cet état interne est décrit par une matrice densité 4×4 , notée ρ_{SI} , comprenant des populations et éventuellement des « cohérences » ⁽¹⁾ les variables de spin

nucléaire **I** et électronique **S** étant en général corrélées dans chaque atome. C'est en cela que notre discussion est plus générale que celle de la référence [7], qui suppose que les atomes d'hydrogène ont tous une polarisation de spin électronique de 100 %. Le système que nous considérons est donc *doublément métastable* : les spins **S** et **I** ne sont pas à l'équilibre thermique (on suppose très longs les temps de relaxation des variables internes des atomes), et la recombinaison des atomes en molécules est supposée négligeable, même lorsque les spins électroniques ne sont pas polarisés. Ceci implique une densité en volume suffisamment faible pour limiter l'effet des processus de collision à trois corps responsables de la recombinaison moléculaire [8], [9], [10], et une minimisation des effets de la paroi par l'utilisation d'enduits cryogéniques adéquats (hélium liquide ou hydrogène moléculaire solide) [2], [11], [12], [13]; c'est ainsi que diverses expériences sur l'hydrogène atomique non polarisé ont déjà pu être effectuées [12] (étant donné la littérature déjà relativement abondante sur le sujet, nous renvoyons aux diverses contributions de [2] et à trois articles de revue [14], [15], [16]). On peut également imaginer qu'un certain taux de recombinaison moléculaire existe, mais qu'il est compensé par un flux constant d'atomes arrivant de l'extérieur de la cellule d'étude, les molécules d'hydrogène formées restant « collées » sur la paroi où elles forment un film solide d'épaisseur croissante. Quoi qu'il en soit, les expériences sont encore trop récentes pour que les conditions exactes de stabilité de l'hydrogène atomique polarisé ou non polarisé soient parfaitement connues, et nous nous contenterons ici d'admettre que cette stabilité est suffisante pour qu'on puisse mesurer la pression de ce gaz métastable.

Il aurait bien sûr été intéressant de calculer la pression du gaz pour une densité quelconque, sans se limiter aux corrections d'ordre le plus bas en densité. On pourrait ainsi discuter les propriétés de la condensation de Bose elle-même, les variations de la température de transition avec ρ_{SI} ou avec la densité du gaz, etc..., mais le traitement des effets combinés des interactions et de l'indiscernabilité des atomes pose un problème beaucoup plus compliqué. La référence [17] donne une discussion de ce type, les effets des interactions étant complètement ignorés. Un point de vue différent est celui de la référence [18], où les auteurs développent une théorie phénoménologique et, pour simplifier, traitent directement les atomes comme des bosons, tout en remarquant que l'on « ne peut pas exclure que la nature composite de ces particules présumées bosons se manifeste de quelque façon subtile en dessous de la transition λ ». D'autres auteurs ont utilisé des approximations de nature différente (méthode variationnelle, champ moyen de Hartree-Fock, pour étudier la condensation de Bose en champ uniforme [19], [20], [21] ou dans un gradient de champ magnétique [22]). Pour pouvoir développer une théorie exacte, nous avons cependant pris ici un point de vue

⁽¹⁾ Suivant un usage fréquent dans la littérature du pompage optique, nous appelons dans cet article « populations » les éléments diagonaux de la matrice densité, « cohérences » les éléments non diagonaux.

différent en limitant délibérément la discussion à celle du second coefficient du viriel $B_2(T)$, dont le calcul se ramène à l'étude d'un système de deux atomes [23]. Ceci permet d'étudier simplement le comportement bosonique ou fermionique du système, les effets d'échange entre électrons, protons, ou atomes entiers, les expressions finales obtenues étant facilement calculables puisqu'elles s'expriment à partir des déphasages [24] associés aux potentiels d'interaction V_g et V_w . Bien sûr, on renonce ainsi à obtenir des informations précises sur la condensation de Bose elle-même, la seule possibilité étant de considérer par extrapolation qu'une valeur négative de $B_2(T)$ est le précurseur d'une condensation se produisant à densité plus élevée.

Le plan de cet article est le suivant. En premier lieu, nous discuterons comment écrire l'opérateur densité total du système, compte tenu des contraintes sur les spins correspondant à la donnée de l'opérateur densité ρ_{st} . Pour cela, au § 1, nous commencerons par étudier un cas simple, celui où les atomes sont remplacés par des particules de spin 1/2, dans deux points de vue différents. Ensuite, au § 2, nous calculerons le second coefficient du viriel $B_2(T)$ pour des atomes d'hydrogène d'opérateur densité interne fixé ρ_{st} , et écrirons $B_2(T)$ sous plusieurs formes différentes. Enfin, au § 3, nous discuterons l'origine physique des différents termes qui apparaissent dans $B_2(T)$.

1. Etude préliminaire : deux particules de spin 1/2.

— 1.1 POSITION DU PROBLÈME. — Considérons deux particules de spin 1/2, dont l'état interne est décrit par un opérateur densité ρ_s (matrice 2×2 quelconque). Nous supposons que ces particules sont identiques et qu'elles sont enfermées dans une boîte de volume \mathcal{V} ; elles interagissent entre elles par un potentiel $V(r)$, où

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (1.a)$$

est la différence des vecteurs position des deux particules. L'hamiltonien du système est donc purement orbital :

$$H_{\text{orb.}}(1, 2) = \frac{1}{2m} (\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2) + V(r) \quad (1.b)$$

où m est la masse de chacune des particules, \mathbf{P}_1 et \mathbf{P}_2 étant leurs impulsions.

Nous désirons calculer l'opérateur densité total σ (variables internes de spin et variables externes) du système à l'équilibre, en supposant que l'opérateur densité de spin ρ_s reste fixé (pas de relaxation des spins), et en déduire quelle est en fonction de ρ_s la pression exercée par le système sur les parois du récipient.

A priori, on peut être tenté d'écrire simplement σ sous la forme :

$$\frac{1}{Z} A(1, 2) [e^{-\beta H_{\text{orb.}}(1, 2)} \rho_s(1) \otimes \rho_s(2)] A(1, 2) \quad (2)$$

où Z est la trace de cet opérateur, $\beta = 1/kT$ et $A(1, 2)$ l'antisymétriseur (ou le symétriseur) dont l'expression en fonction de l'opérateur d'échange $\Pi_{\text{ech.}}(1, 2)$ des deux particules est :

$$A(1, 2) = \frac{1}{2} [1 + \varepsilon \Pi_{\text{ech.}}(1, 2)] \quad (3.a)$$

Le nombre ε est défini par :

$$\varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{(fermions)} \\ +1 & \text{(bosons)} \end{cases} \quad (3.b)$$

L'opérateur écrit en (2) est bien un opérateur agissant uniquement dans l'espace des états totalement antisymétrique (ou symétrique) par échange des particules, de sorte qu'il est a priori acceptable comme opérateur densité du système. Calculons cependant la trace sur les variables orbitales de l'opérateur densité (2). Elle est donnée par :

$$\frac{1}{2Z} [2 Z_0 \rho_s(1) \otimes \rho_s(2) + \varepsilon J [\Pi_s \rho_s(1) \otimes \rho_s(2) + \rho_s(1) \otimes \rho_s(2) \Pi_s]] \quad (4)$$

avec

$$\begin{cases} Z_0 = \text{Tr}_{\text{orb.}} \{ e^{-\beta H_{\text{orb.}}(1, 2)} \} \\ J = \text{Tr}_{\text{orb.}} \{ \Pi_{\text{orb.}} e^{-\beta H_{\text{orb.}}(1, 2)} \} \end{cases} \quad (5.a)$$

$$\quad (5.b)$$

Dans ces expressions, $\text{Tr}_{\text{orb.}}$ désigne une trace totale sur les variables orbitales des deux particules; les opérateurs $\Pi_{\text{orb.}}$ et Π_s sont les opérateurs d'échange limités respectivement aux espaces orbital et de spin. On a évidemment :

$$\Pi_{\text{ech.}} \equiv \Pi_{\text{orb.}} \otimes \Pi_s \quad (6)$$

Le nombre Z_0 n'est autre que la fonction de partition de deux particules discernables placées dans les mêmes conditions; J est une « intégrale d'échange ». En l'absence d'interaction, ces deux quantités valent :

$$\left. \begin{aligned} Z_0 &= \left[\frac{\mathcal{V}}{\lambda^3} \right]^2 \\ J &= 2^{-3/2} \left[\frac{\mathcal{V}}{\lambda^3} \right] \end{aligned} \right\} \quad (7.a)$$

où λ est la « longueur d'onde thermique » des particules définie par :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = \hbar \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} \quad (7.b)$$

Sauf dans des cas très particuliers, l'opérateur densité de spin écrit en (4) n'est pas proportionnel à $\rho_s(1) \otimes \rho_s(2)$, du fait de l'existence des termes en J . De même, par trace partielle sur les variables de spin de la particule 2, on n'obtient pas en général un opérateur proportionnel à $\rho_s(1)$. Les effets d'échange modifient donc ces opérateurs densité de spin, de sorte que l'opérateur densité total écrit en (2) ne correspond

pas au problème que nous voulons étudier. Il faut donc partir de considérations physiques plus précises pour l'écrire. C'est ce que nous allons faire dans ce qui suit, en adoptant successivement deux points de vue différents.

1.2 PREMIER POINT DE VUE. — Les difficultés rencontrées plus haut sont liées aux termes d'échange dus au recouvrement des fonctions d'onde orbitales. Nous allons donc partir d'une situation où un tel recouvrement ne se produit pas en supposant qu'initialement les particules sont éloignées, et décrites par des paquets d'ondes orbitaux $|u_{\text{orb.}}\rangle$ et $|v_{\text{orb.}}\rangle$ tels que :

$$\left. \begin{aligned} \langle u_{\text{orb.}} | u_{\text{orb.}} \rangle &= \langle v_{\text{orb.}} | v_{\text{orb.}} \rangle = 1 \\ \langle u_{\text{orb.}} | v_{\text{orb.}} \rangle &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

L'opérateur densité initial sera alors :

$$\sigma(0) = 2 A(1, 2) [\rho_{\text{orb.}}(0) \otimes \rho_s(1) \otimes \rho'_s(2)] A(1, 2) \quad (9.a)$$

avec :

$$\rho_{\text{orb.}}(0) = |1 : u_{\text{orb.}}\rangle |2 : v_{\text{orb.}}\rangle \langle 1 : u_{\text{orb.}}| \langle 2 : v_{\text{orb.}}| \quad (9.b)$$

Ici, nous prenons pour plus de généralité deux opérateurs densité de spin ρ_s et ρ'_s différents, que nous supposons normés :

$$\text{Tr}_s \{ \rho_s \} = \text{Tr}_s \{ \rho'_s \} = 1. \quad (10)$$

Les états orbitaux $|u\rangle$ et $|v\rangle$ étant orthogonaux, le facteur 2 du second membre assure bien la normalisation de la trace totale :

$$\text{Tr} \{ \sigma(0) \} = 1 \quad (11)$$

(ce ne serait plus vrai si $|u\rangle$ et $|v\rangle$ étaient quelconques). Pour la même raison, l'opérateur densité de spin des deux particules, obtenu par trace partielle sur les variables orbitales, vaut :

$$\rho_s(1, 2) = \frac{1}{2} [\rho_s(1) \otimes \rho'_s(2) + \rho'_s(1) \otimes \rho_s(2)]. \quad (12.a)$$

Enfin, par trace sur les variables de spin d'une des particules, on obtient l'opérateur :

$$\frac{1}{2} [\rho_s + \rho'_s] \quad (12.b)$$

qui se réduit bien à ρ_s si l'on a choisi ρ'_s et ρ_s égaux. Les difficultés du § 1.1 précédent ont donc effectivement disparu.

Avant d'aller plus loin, il est utile de faire quelques remarques sur l'opérateur $\rho_s(1, 2)$. Les particules étant indiscernables, il est naturel que $\rho_s(1, 2)$ ne puisse être qu'un mélange statistique de $\rho_s(1) \otimes \rho'_s(2)$ et de $\rho'_s(1) \otimes \rho_s(2)$, et l'on comprend de même le résultat (12.b). L'opérateur $\rho_s(1, 2)$ étant invariant par permutation des spins 1 et 2, il prendra une forme

plus simple dans la base où ces deux spins sont couplés : il a une certaine population de l'état de spin total $S = 0$, des populations des 3 états de spin total $S = 1$ ($M_S = 1, 0, -1$), éventuellement des « cohérences » (éléments non diagonaux) entre ces 3 états, mais pas de « cohérence » entre un état $S = 1$ et l'état $S = 0$ (une telle cohérence changerait de signe par échange des deux spins). Si nous appelons P_S et P_T les projecteurs sur les états singulet et triplet ⁽²⁾ :

$$\begin{aligned} P_S &= \frac{1}{4} - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} [1 - \Pi_s] \\ P_T &= \frac{3}{4} + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} [1 + \Pi_s] \end{aligned} \quad (13.a)$$

(où \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 sont les deux opérateurs de spin), nous pouvons introduire « les populations singulet et triplet » par ⁽³⁾ :

$$\left. \begin{aligned} \langle P_S \rangle &= \text{Tr}_s \{ P_S \rho_s(1, 2) \} = \frac{1}{4} - \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle' \\ \langle P_T \rangle &= \text{Tr}_s \{ P_T \rho_s(1, 2) \} = \frac{3}{4} + \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \langle \mathbf{S} \rangle' \end{aligned} \right\} \quad (13.b)$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} \langle \mathbf{S} \rangle &= \text{Tr}_s \{ \mathbf{S} \rho_s \} \\ \langle \mathbf{S} \rangle' &= \text{Tr}_s \{ \mathbf{S} \rho'_s \}. \end{aligned} \right\} \quad (13.c)$$

L'opérateur $\rho_s(1, 2)$ est donc entièrement défini par la donnée de $\langle P_S \rangle$ (ou de $\langle P_T \rangle$), des 3 composantes de l'orientation et des 5 composantes de l'alignement dans le niveau triplet. En l'absence d'hamiltonien agissant sur les spins, ces 9 valeurs moyennes doivent rester strictement constantes.

Définissons les projecteurs orbitaux P_g et P_u sur les états orbitaux de parité par échange $+1$ (état g) et -1 (état u) par :

$$P_{g,u} = \frac{1}{2} [1 \pm \Pi_{\text{orb.}}] \quad (14)$$

L'antisymétriseur $A(1, 2)$ s'écrit alors ⁽⁴⁾

$$A(1, 2) = P_g \otimes P_S + P_u \otimes P_T. \quad (15)$$

Nous pouvons alors ré-écrire l'équation (9.a) sous la forme :

$$\begin{aligned} \sigma(0) &= P_g \rho_{\text{orb.}}(0) P_g \otimes P_S \rho_s(1) \rho'_s(2) P_S + \\ &+ P_u \rho_{\text{orb.}}(0) P_u \otimes P_T \rho_s(1) \rho'_s(2) P_T \\ &+ P_u \rho_{\text{orb.}}(0) P_g \otimes P_T \rho_s(1) \rho'_s(2) P_S \\ &+ P_g \rho_{\text{orb.}}(0) P_u \otimes P_S \rho_s(1) \rho'_s(2) P_T \end{aligned} \quad (16)$$

⁽²⁾ Nous faisons ici $\hbar = 1$.

⁽³⁾ Le fait que dans (13.b) apparaissent des produits de valeurs moyennes à un spin est lié à la forme particulière (9.a) de l'opérateur densité où l'antisymétrisation porte sur un opérateur de spin factorisé (non-corrélation des variables internes). Ce choix est bien adapté à l'étude d'un gaz dilué où la probabilité de deux collisions successives d'une même paire d'atomes est négligeable, de sorte que les corrélations introduites par chaque collision restent sans effet.

⁽⁴⁾ A partir d'ici, nous ne considérons que des fermions. Pour des bosons, il suffirait d'inverser l'association entre les opérateurs $P_{g,u}$ et $P_{S,T}$.

qui permet d'ailleurs de retrouver aisément (12.a) et (12.b), puisque seuls les deux premiers termes du second membre survivent à une opération de trace partielle orbitale et contribuent à l'opérateur densité de spin.

Nous supposons maintenant que les deux particules pénètrent dans une enceinte de volume \mathcal{U} , où elles se thermalisent par interaction, soit avec les parois, soit entre elles, l'hamiltonien restant purement orbital. L'état des spins ne changeant pas pendant cette opération, le premier terme du second membre de (16) engendre après thermalisation un terme :

$$\frac{1}{Z_g} [P_g e^{-\beta H_{orb.}} P_g \otimes P_s \rho_s(1) \rho_s'(2) P_s] \quad (17.a)$$

avec :

$$Z_g = \text{Tr}_{orb.} \{ P_g e^{-\beta H_{orb.}} \} \quad (17.b)$$

Ainsi, la symétrie d'échange orbitale g a été préservée ainsi que la probabilité de trouver les deux spins dans l'état singulet. De même, le second terme engendrerait un terme semblable à (17.a), mais où Z_g a été remplacé par :

$$Z_u = \text{Tr}_{orb.} \{ P_u e^{-\beta H_{orb.}} \} \quad (17.c)$$

P_g remplacé par P_u et P_s par P_T . Quant aux deux derniers termes du second membre de (16), ils correspondent au fait que le système est initialement dans une superposition cohérente d'états u et g ; mais les niveaux u et g du système dans la boîte de volume \mathcal{U} correspondent à des spectres en énergie différents, entre lesquels il n'existe a priori pas de cohérence à l'équilibre thermique (sauf dégénérescence accidentelle, les éléments non diagonaux de la matrice densité seraient d'ailleurs des fonctions oscillantes du temps, ce qui est incompatible avec l'équilibre thermique). Nous écrivons donc pour l'opérateur densité du système à l'équilibre :

$$\sigma_{eq.} = \frac{1}{Z_g} [P_g e^{-\beta H_{orb.}} P_g \otimes P_s \rho_s(1) \rho_s'(2) P_s] + \frac{1}{Z_u} [P_u e^{-\beta H_{orb.}} P_u \otimes P_T \rho_s(1) \rho_s'(2) P_T]. \quad (18)$$

Cet opérateur est clairement distinct de (2); on y remarque en particulier l'existence de deux fonctions indépendantes Z_u et Z_g , analogues à des fonctions de partition.

Pour calculer la pression \mathcal{F} , on peut revenir à la formule générale (5) :

$$\mathcal{F} = - \text{Tr} \left\{ \sigma_{eq.} \frac{\partial H}{\partial \mathcal{U}} \right\} \quad (19)$$

(5) Bien évidemment l'hamiltonien H contient, outre l'hamiltonien $H_{orb.}$ écrit en (1.b), un potentiel d'interaction avec les parois, ce qui introduit une dépendance en volume.

et il vient

$$\mathcal{F} = \langle P_s \rangle \mathcal{F}_g + \langle P_T \rangle \mathcal{F}_u \quad (20.a)$$

avec :

$$\mathcal{F}_{g,u} = \frac{1}{Z_{g,u}} \text{Tr}_{orb.} \left\{ P_{g,u} e^{-\beta H_{orb.}} \frac{\partial H_{orb.}}{\partial \mathcal{U}} \right\} \quad (20.b)$$

\mathcal{F}_g et \mathcal{F}_u sont simplement la pression d'un système de deux particules sans spin de fonction orbitale paire ou impaire par échange. En d'autres termes, \mathcal{F}_u est la pression de deux fermions de mêmes caractéristiques (masses, potentiel d'interaction) que les particules considérées au départ, les deux fermions étant dans le même état de spin; de même, \mathcal{F}_g est la pression d'un ensemble de deux bosons dans le même état de spin.

Un calcul bien connu [23], [24] donne alors (6) :

$$\frac{\mathcal{F}_{g,u} \mathcal{U}}{2 kT} = 1 + \frac{B_{g,u}(T)}{\mathcal{U}} \quad (21)$$

avec :

$$B_{g,u}(T) = - \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \left[\varepsilon + 16 \sum_l^{(+,-)} (2l+1) \frac{\lambda^2}{\pi^2} \times \int_0^\infty dk k \delta_l(k) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{m}\right) \right]. \quad (22)$$

La longueur d'onde thermique a été définie en (7.b).

Dans (22), les déphasages associés au potentiel d'interaction sont notés $\delta_l(k)$; par convention, on suppose qu'ils s'annulent, lorsque $k = 0$; la sommation \sum^+ pour B_g est restreinte aux l pairs, la sommation \sum^- pour B_u aux l impairs (pour simplifier, on suppose qu'il n'existe pas d'état lié des deux particules).

(6) Pour un système de N particules, contenues dans un volume \mathcal{U} , on trouve :

$$\frac{\mathcal{F} \mathcal{U}}{NkT} = 1 + (N-1) \frac{B_2(T)}{\mathcal{U}} + \dots$$

c'est-à-dire, si N est grand et si $v = \mathcal{U}/N$ désigne le volume par particule :

$$\frac{\mathcal{F} \mathcal{U}}{NkT} \simeq 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \dots$$

En revanche, si $N = 2$, on a :

$$\frac{\mathcal{F} \mathcal{U}}{2 kT} = 1 + \frac{1}{2} \frac{B_2(T)}{v}.$$

Ainsi, dans un développement en fonction de v , volume par particule, le coefficient du viriel dans le cas de 2 particules est $B_2(T)/2$ au lieu de $B_2(T)$ pour un grand nombre de particules. C'est pourquoi nous avons choisi dans l'équation (21) de faire apparaître le volume total \mathcal{U} , c'est-à-dire le double du volume par particule. De cette façon, le coefficient $B_{g,u}(T)$ écrit en (22) coïncide bien avec le coefficient du viriel pour un grand nombre de particules.

Pour finir, le résultat que nous avons obtenu en (20. a) est extrêmement simple : la pression résulte simplement d'une pondération de \mathcal{F}_g et \mathcal{F}_u avec des coefficients donnés par $\langle P_S \rangle$ et $\langle P_T \rangle$. Retrouvons ce résultat dans un autre point de vue.

1.3 SECOND POINT DE VUE (MULTIPLICATEURS DE LAGRANGE). — Fixer l'opérateur densité de spin $\rho_s(1, 2)$ revient à fixer les valeurs moyennes d'un certain nombre d'opérateurs de spin (en fait 9 opérateurs, comme nous l'avons vu plus haut). Nous noterons ces opérateurs :

$$K_s^i \quad i = 1, 2, \dots, 9 \quad (23. a)$$

en prenant le premier simplement égal à P_S :

$$K_s^1 = P_S = 1 - P_T. \quad (23. b)$$

Nous supposons les K_s^i hermitiques et orthonormés :

$$\text{Tr}_s \{ K_s^i K_s^j \} = \delta_{ij}. \quad (23. c)$$

Il est courant en mécanique statistique de tenir compte des contraintes, qu'on impose à la valeur

moyenne d'un certain nombre d'opérateurs, en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange (ainsi, le coefficient $\beta = 1/kT$ fixe la valeur moyenne de l'énergie). Cette méthode nous conduit ici à écrire l'opérateur densité sous la forme :

$$\sigma_{\text{eq}}(\beta, \alpha_i) = \frac{1}{Z} \exp - [\beta H_{\text{orb.}} + \sum_j \alpha_j K_s^j] \quad (24. a)$$

où les α_i sont des multiplicateurs supplémentaires, que l'on peut déterminer par les équations :

$$\text{Tr} \{ \sigma_{\text{eq}}(\beta, \alpha_i) K_s^j \} = \text{Tr}_s \{ \rho_s(1, 2) K_s^j \}. \quad (24. b)$$

Le second membre de (24. a) désigne un opérateur agissant dans l'espace des états totalement antisymétriques des deux particules [on peut rendre ce fait explicite en l'encadrant par deux antisymétriseurs $A(1, 2)$]; la fonction de partition Z est donnée par :

$$Z = \text{Tr} \{ A(1, 2) \exp(- [\beta H_{\text{orb.}} + \sum_j \alpha_j K_s^j]) \} \quad (24. c)$$

[nous avons inséré $A(1, 2)$ pour que la trace puisse être calculée dans un espace des états de particules identiques ou discernables].

Calculons maintenant la pression grâce à la formule (19); compte tenu de (15), il vient :

$$\mathcal{P} = - \frac{1}{Z} \left[\text{Tr}_{\text{orb.}} \left\{ P_g e^{-\beta H_{\text{orb.}}} \frac{\partial H_{\text{orb.}}}{\partial \mathcal{V}} \right\} \times \text{Tr}_s \left\{ P_S \exp\left(- \sum_j \alpha_j K_s^j\right) \right\} + \text{Tr}_{\text{orb.}} \left\{ P_u e^{-\beta H_{\text{orb.}}} \frac{\partial H_{\text{orb.}}}{\partial \mathcal{V}} \right\} \times \text{Tr}_s \left\{ P_T \exp\left(- \sum_j \alpha_j K_s^j\right) \right\} \right] \quad (25)$$

Ecrivons d'autre part la relation (24. b) pour $j = 1$; nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle P_S \rangle &= \frac{1}{Z} \left[Z_g \text{Tr}_s \left\{ P_S \exp\left(- \sum_j \alpha_j K_s^j\right) \right\} \right] \\ \langle P_T \rangle &= \frac{1}{Z} \left[Z_u \text{Tr}_s \left\{ P_T \exp\left(- \sum_j \alpha_j K_s^j\right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Par substitution de (20. b) et (26) dans (25), on retrouve alors sans difficulté la formule (20. a). Nous confirmons ainsi qu'il faut simplement ajouter les contributions à la pression de \mathcal{F}_g et \mathcal{F}_u , avec des poids $\langle P_S \rangle$ et $\langle P_T \rangle$.

2. Atomes d'hydrogène : calcul de la pression. — Revenons maintenant au problème initialement posé, à savoir le calcul de la pression d'un ensemble d'atomes d'hydrogène dont les variables internes sont décrites par un opérateur densité ρ_{SI} . De façon générale, le calcul du second coefficient du viriel $B_2(T)$ en mécanique quantique ne fait intervenir que les fonctions d'Ursell U_l d'ordre $l = 1$ et 2 , du moins si l'on fait certaines hypothèses générales sur la décroissance à grande distance des termes d'interaction et des effets d'échange [23], [25]. Nous admettrons qu'il en est de même dans le cas qui nous intéresse, ramenant ainsi comme dans le paragraphe précédent le problème au calcul de la pression exercée par deux atomes placés

dans une boîte de volume \mathcal{V} . Dans un premier temps, nous chercherons à écrire l'opérateur densité de ces deux atomes à l'équilibre. Nous utiliserons ensuite l'approximation de Born-Oppenheimer pour calculer cette pression.

2.1 OPÉRATEUR DENSITÉ À L'ÉQUILIBRE. — Nous allons généraliser ici le premier point de vue utilisé au paragraphe 1 précédent, car la généralisation du second poserait quelques problèmes. La raison tient à la nature même de la contrainte sur les variables internes que nous désirons imposer par la donnée de ρ_{SI} : il s'agit de l'opérateur densité de spin d'un atome, c'est-à-dire d'un proton et d'un électron supposés liés, et non

d'un proton et d'un électron appartenant à deux atomes différents. En d'autres termes, la donnée de ρ_{SI} concerne en fait à la fois les variables internes et externes des particules ; il n'est pas suffisant de fixer la matrice densité 16×16 décrivant les spins des 4 particules pour déterminer ρ_{SI} , puisque cette matrice 16×16 ne contient plus aucune information concernant les associations entre protons et électrons. Nous renonçons pour cette raison à l'utilisation des multiplicateurs de Lagrange.

Pour le moment, nous supposons que ρ_{SI} ne com-

prend que des « populations » (dans la base de spin correspondant aux états stationnaires de l'atome dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire une base plus ou moins découplée suivant le champ magnétique choisi), et que ces populations évoluent suffisamment lentement pour que la pression du gaz « suive adiabatiquement » leurs variations. Nous verrons plus tard que cette restriction peut au moins partiellement être levée, et que ρ_{SI} peut également inclure des « cohérences » ; cette discussion est reportée à la remarque à la fin du § 3.

La formule qui généralise (9) en donnant l'opérateur densité de deux atomes éloignés, est :

$$\sigma(0) = 4 A_n A_e [\rho_{orb.}(0) \otimes \rho_{SI}(e_1, n_1) \otimes \rho_{SI}(e_2, n_2)] A_n A_e \tag{27.a}$$

avec :

$$\rho_{orb.}(0) = |n_1 : u_{orb.} \rangle |e_1 - n_1 : \phi_{1s} \rangle |n_2 : v_{orb.} \rangle |e_2 - n_2 : \phi_{1s} \rangle \\ \langle e_2 - n_2 : \phi_{1s} | \langle n_2 : v_{orb.} | \langle e_1 - n_1 : \phi_{1s} | \langle n_1 : u_{orb.} | \tag{27.b}$$

où A_n et A_e sont respectivement les antisymétriseurs par rapport à toutes les variables des noyaux (protons) et des électrons ; $|n_1 : u_{orb.} \rangle$ et $|n_2 : v_{orb.} \rangle$ désignent des kets dans l'espace des variables orbitales des noyaux ; $|n_1 - e_1 : \phi_{1s} \rangle$ ainsi que $|n_2 - e_2 : \phi_{1s} \rangle$ sont des kets où la variable orbitale relative (7) associée soit à n_1 et e_1 , soit à n_2 et e_2 est dans l'état fondamental 1s de l'atome d'hydrogène. Les relations (8) assurent ici encore que la trace de $\sigma(0)$ vaut 1, à condition de supposer que :

$$\text{Tr}_{SI} \{ \rho_{SI} \} = 1. \tag{27.c}$$

Appelons $P_{T,S}^n$ les projecteurs sur l'état de spin nucléaire total triplet ou singulet, $P_{T,S}^e$ les projecteurs analogues pour les spins électroniques. De même, appelons P_g^n et P_u^n les projecteurs sur les états de parité par échange + 1 (états g) ou - 1 (états u) dans les espaces des états orbitaux, soit des noyaux, soit des électrons. Comme en (15), nous avons :

$$\left. \begin{aligned} A_n &= P_g^n \otimes P_S^n + P_u^n \otimes P_T^n \\ A_e &= P_g^e \otimes P_S^e + P_u^e \otimes P_T^e \end{aligned} \right\} \tag{28}$$

Si nous posons :

$$\rho_{orb.}^{\tau\tau'}(0) = P_\tau^n P_{\tau'}^e \rho_{orb.}(0) P_\tau^n P_{\tau'}^e \tag{29.a}$$

avec :

$$\tau, \tau' = g \text{ ou } u \tag{29.b}$$

on obtient :

$$\sigma(0) = \rho_{orb.}^{g,g}(0) \otimes P_S^n P_S^e [\rho_{SI}(e_1, n_1) \rho_{SI}(e_2, n_2)] P_S^e P_S^n \\ + \rho_{orb.}^{u,u}(0) \otimes P_S^n P_T^e [\rho_{SI}(e_1, n_1) \rho_{SI}(e_2, n_2)] P_T^e P_S^n \\ + \rho_{orb.}^{g,u}(0) \otimes P_T^n P_S^e [\rho_{SI}(e_1, n_1) \rho_{SI}(e_2, n_2)] P_S^e P_T^n \\ + \rho_{orb.}^{u,g}(0) \otimes P_T^n P_T^e [\rho_{SI}(e_1, n_1) \rho_{SI}(e_2, n_2)] P_T^e P_T^n \\ + \dots \tag{29.c}$$

Dans le second membre, les points rappellent que quatre autres termes correspondant à des « cohérences » entre états g et u, soit nucléaire, soit électronique, n'ont pas été écrits explicitement dans un but de simplification (comme plus haut, ces « cohérences » disparaissent à l'équilibre thermique).

Nous allons maintenant supposer que l'état (29.c) décrit des atomes qui entrent dans une boîte de volume \mathcal{V} où ils se thermalisent entre eux et avec les parois (inversement, on peut supposer que cet état est obtenu en extrayant deux atomes d'une enceinte où ils sont en équilibre thermique). De façon à négliger tout hamiltonien agissant dans l'espace des variables de spin, nous allons supposer que

$$kT \gg ha \tag{30.a}$$

$$kT \gg \mu_B B_0 \tag{30.b}$$

où a est la constante de structure hyperfine et $\mu_B B_0$ l'énergie de couplage magnétique d'un spin électronique S avec un champ B_0 (nous discuterons rapidement plus bas dans quelle mesure cette hypothèse de champ faible peut être levée pour ne pas exclure les expériences effectuées sur $H \uparrow$ en champ élevé). L'hamiltonien orbital sera noté :

$$H_{orb.}(p_1, p_2, e_1, e_2)$$

ou plus simplement $H_{orb.}$. A l'équilibre, l'opérateur densité est alors :

(7) La variable orbitale relative de deux particules a, par définition, une position égale à la différence des vecteurs positions des deux particules, et une masse égale à la « masse réduite » du système.

$$\sigma_{\text{eq.}} = \frac{1}{Z_{g,g}} [P_g^n P_g^e e^{-\beta H_{\text{orb.}}} P_g^n P_g^e \otimes P_S^n P_S^e [\rho_{\text{SI}}(e_1 n_1) \rho_{\text{SI}}(e_2 n_2)] P_S^e P_S^n] +$$

$$+ \text{terme (u, u)} + \text{terme (u, g)} + \text{terme (g, u)} \quad (31.a)$$

avec

$$Z_{\tau, \tau'} = \text{Tr}_{\text{orb.}} \{ P_\tau^n P_{\tau'}^e e^{-\beta H_{\text{orb.}}(p_1, p_2, e_1, e_2)} \} \quad (31.b)$$

utilisant enfin (19), nous obtenons la pression sous la forme :

$$\mathcal{F} = \langle P_S^n P_S^e \rangle \mathcal{F}_{g,g} + \langle P_T^n P_T^e \rangle \mathcal{F}_{u,u} + \langle P_S^n P_T^e \rangle \mathcal{F}_{g,u} + \langle P_T^n P_S^e \rangle \mathcal{F}_{u,g} \quad (32.a)$$

avec :

$$\langle P_{S,T}^n P_{S,T}^e \rangle = \text{Tr}_{\text{SI}} \{ P_{S,T}^n P_{S,T}^e \rho_{\text{SI}}(n_1 e_1) \rho_{\text{SI}}(n_2 e_2) \} \quad (32.b)$$

et :

$$\mathcal{F}_{\tau, \tau'} = [Z_{\tau, \tau'}]^{-1} \left[-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{U}} Z_{\tau, \tau'} \right]. \quad (32.c)$$

Comme en (20), nous trouvons que la pression résulte de la pondération de plusieurs pressions, ici au nombre de 4, avec des poids donnés par les valeurs moyennes d'opérateurs de spin pur. Les 4 pressions sont celles de systèmes physiques où l'on impose la parité par échange des fonctions d'ondes orbitales.

2.2 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER. — Il nous reste maintenant à évaluer les quatre pressions \mathcal{F} définies en (32.c), c'est-à-dire les quatre « fonctions de partition » Z introduites en (31.b), qui sont relatives à des particules de même masse et charge que les protons et électrons, mais sans spin. Nous allons pour cela avoir recours à une méthode d'approximation du type de celle de Born-Oppenheimer en physique moléculaire. On sait en effet que toute fonction de partition Z obéit à un principe variationnel, étant maximale lorsqu'elle est calculée à partir des véritables états stationnaires du système [26]. Nous approximerons donc les fonctions d'onde des états stationnaires par des fonctions :

$$\phi_{E_{g,u}}^\pm(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \psi_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2}^{g,u}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (33.a)$$

Dans ce produit, $\psi_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2}^{g,u}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ symbolise une fonction d'onde stationnaire d'un système de deux électrons e_1 et e_2 , de positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , les protons p_1 et p_2 étant considérés comme fixés aux points \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 ; l'énergie électronique de cet état est notée :

$$E_{g,u}^{\text{el.}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2). \quad (33.b)$$

Quant à $\phi_{E_{g,u}}^\pm(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, c'est une fonction d'onde stationnaire de deux particules (les protons) interagissant par un potentiel $V_{g,u}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ égal à l'énergie électronique $E_{g,u}^{\text{el.}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, augmentée de la répulsion entre protons; elle peut être, soit paire par échange de \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 (indice +), soit impaire (indice -).

A priori, de nombreux états électroniques ψ et nucléaires ϕ sont possibles. Nous allons cependant nous restreindre au cas où les deux atomes sont dans l'état fondamental 1s, en imposant que ψ soit un état électronique qui varie continûment avec \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 et

ait le comportement asymptotique suivant lorsque $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ tend vers l'infini :

$$\psi_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2}^{g,u} \sim \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \pm$$

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)] \quad (33.c)$$

[\mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 sont les positions des électrons, ϕ_{1s} les fonctions d'onde de l'état 1s]; nous ne gardons donc que deux fonctions ψ , de symétrie + 1 (indice g) ou - 1 (indice u) par échange des électrons.

Pour les fonctions $\phi_{E_{g,u}}^\pm$, nous prenons toutes les fonctions d'onde stationnaires associées, soit au potentiel V_g , soit au potentiel V_u . L'hamiltonien du système étant évidemment invariant par échange des protons, l'indice \pm repère la parité des fonctions d'ondes ϕ dans cet échange. Il faut cependant prendre garde que cet indice ne suffit pas à lui seul à fixer la parité par échange des protons de la fonction d'onde totale (33.a) : la fonction d'onde ψ elle-même dépend aussi des variables \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 et, comme évident sur (33.c), elle est paire dans cet échange pour ψ^g , mais impaire pour ψ^u . Le problème est donc identique à celui de deux protons interagissant par un potentiel V_g ou V_u , mais il faut garder à l'esprit une inversion de la symétrie par échange des protons dans le second cas. On a donc la correspondance suivante entre les deux indices g ou u des formules (32) [le premier étant relatif aux noyaux, le second aux électrons] et les fonctions (33.a) :

$$g, g \Rightarrow \phi_{E_g}^+ \psi^g \quad u, g \Rightarrow \phi_{E_g}^- \psi^g$$

$$g, u \Rightarrow \phi_{E_u}^- \psi^u \quad u, u \Rightarrow \phi_{E_u}^+ \psi^u.$$

Chacun des 4 espaces des états correspondants est isomorphe à celui de deux particules sans structure et sans spin, interagissant par un potentiel V_g ou V_u , la symétrie de la fonction d'onde par échange étant imposée (indice + ou -). Nous sommes ainsi ramenés au problème traité au § 1 précédent et pouvons donc utiliser les formules (20) à (22). La formule (32. a) nous donne alors :

$$B_2(T) = \langle P_S^n P_S^e \rangle B_2^+[V_g] + \langle P_T^n P_T^e \rangle B_2^+[V_u] + \langle P_S^n P_T^e \rangle B_2^-[V_u] + \langle P_T^n P_S^e \rangle B_2^-[V_g] \quad (34)$$

où les valeurs moyennes d'opérateurs de spin sont données par (32. b) et où les coefficients $B_2^\pm[V_{g,u}]$ sont les fonctions de la température données par :

$$B_2^\varepsilon[V_{g,u}] = -\frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \left[\varepsilon + 16 \frac{\lambda^2}{\pi^2} \sum_l^{(e)} (2l+1) \int_0^\infty k dk \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{m}\right) \delta_l^{\varepsilon,u}(k) \right]. \quad (35)$$

Ici, λ est la longueur d'onde thermique d'un proton [formule (7. b) avec $m = m_p$], et les déphasages quantiques associés aux potentiels V_g et V_u sont notés $\delta_l^{\varepsilon,u}(k)$. Le nombre ε vaut + 1 ou - 1, la somme $\sum^{(e)}$ étant restreinte aux valeurs paires de l dans le premier cas, impaires dans le second.

On remarque que, dans (35) la contribution des états liés a été exclue [elle n'existe effectivement pas pour V_u , mais serait largement dominante pour V_g]. La raison en est que nous avons supposé négligeables tous les effets de recombinaison moléculaire (cf. discussion dans l'introduction).

La formule (34) est celle que nous voulions obtenir. Pour la discussion qui va suivre, il est commode de la réécrire de façon différente. En premier lieu, nous pouvons isoler les effets d'indiscernabilité dans les coefficients $B_2^\varepsilon[V_{g,u}]$, qui sont les coefficients du viriel d'un système de bosons (si $\varepsilon = + 1$) ou de fermions (si $\varepsilon = - 1$) supposés, soit sans spin, soit tous dans le même état de spin. Pour cela posons :

$$B_2^\varepsilon[V_{g,u}] = B_2^{\text{disc.}}[V_{g,u}] + \varepsilon B_2^{\text{ech.}}[V_{g,u}] \quad (36. a)$$

avec

$$B_2^{\text{disc.}}[V_{g,u}] = -\sqrt{2} \frac{\lambda^5}{\pi^2} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty k dk e^{-\beta \hbar^2 k^2 / m} \delta_l^{\varepsilon,u}(k) \quad (36. b)$$

$$B_2^{\text{ech.}}[V_{g,u}] = -\frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \left[1 + 8 \frac{\lambda^2}{\pi^2} \sum_l (-1)^l (2l+1) \int_0^\infty k dk e^{-\beta \hbar^2 k^2 / m} \delta_l^{\varepsilon,u}(k) \right]. \quad (36. c)$$

Les sommes \sum comprennent maintenant toutes les valeurs de l ; à haute température ($\beta \rightarrow 0$), on sait que $B_2^{\text{ech.}}$ est négligeable devant $B_2^{\text{disc.}}$ (pas d'effets de statistique). Avec ces notations, la formule (34) devient :

$$B_2(T) = \langle P_S^e \rangle B_2^{\text{disc.}}[V_g] + \langle P_T^e \rangle B_2^{\text{disc.}}[V_u] + \langle (P_T^n - P_S^n) P_S^e \rangle B_2^{\text{ech.}}[V_g] + \langle (P_T^n - P_S^n) P_T^e \rangle B_2^{\text{ech.}}[V_u]. \quad (37)$$

Cette égalité rend explicites les observables de spin dont dépendent les effets d'échange. Enfin, utilisant les égalités suivantes, valables dans les espaces des états de spin :

$$\Pi_{\text{spin}}^n = P_T^n - P_S^n \quad \Pi_{\text{spin}}^e = P_T^e - P_S^e \quad (38)$$

nous pouvons également écrire :

$$B_2(T) = \frac{1}{2} (B_2^{\text{disc.}}[V_u] + B_2^{\text{disc.}}[V_g]) + \frac{1}{2} \langle \Pi_{\text{spin}}^e \rangle (B_2^{\text{disc.}}[V_u] - B_2^{\text{disc.}}[V_g]) + \frac{1}{2} \langle \Pi_{\text{spin}}^n \rangle (B_2^{\text{ech.}}[V_u] - B_2^{\text{ech.}}[V_g]) + \frac{1}{2} \langle \Pi_{\text{spin}}^e \Pi_{\text{spin}}^n \rangle (B_2^{\text{ech.}}[V_u] + B_2^{\text{ech.}}[V_g]). \quad (39)$$

Cette formule nous sera utile pour la discussion des effets d'échange des électrons, des protons, et des atomes entiers. Avant toutefois d'effectuer cette discussion au § 3 suivant, il est utile de calculer de façon plus explicite les valeurs moyennes d'opérateur de spin intervenant dans (34) et (39).

2.3 CALCUL EXPLICITE DE L'EFFET DES VARIABLES INTERNES. — Les relations (34) et (39) peuvent être exprimées en fonction de valeurs moyennes d'opérateurs de spin pour un atome donné. En effet, si nous posons :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{S} \rangle &= \text{Tr}_S \{ \mathbf{S} \rho_{SI} \} \\ \langle \mathbf{I} \rangle &= \text{Tr}_S \{ \mathbf{I} \rho_{SI} \} \\ \langle S_i I_j \rangle &= \text{Tr}_S \{ S_i I_j \rho_{SI} \}\end{aligned}\quad (40.a)$$

(avec $i, j = x, y$ ou z), un calcul simple semblable à celui qui conduit aux égalités (13. b) donne :

$$\begin{aligned}\langle P_S^n P_S^e \rangle &= \frac{1}{16} [1 - 4 \langle \mathbf{S} \rangle^2 - 4 \langle \mathbf{I} \rangle^2 + 16 \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2] \\ \langle P_T^n P_T^e \rangle &= \frac{1}{16} [9 + 12 \langle \mathbf{S} \rangle^2 + 12 \langle \mathbf{I} \rangle^2 + 16 \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2] \\ \langle P_S^n P_T^e \rangle &= \frac{1}{16} [3 + 4 \langle \mathbf{S} \rangle^2 - 12 \langle \mathbf{I} \rangle^2 - 16 \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2] \\ \langle P_T^n P_S^e \rangle &= \frac{1}{16} [3 - 12 \langle \mathbf{S} \rangle^2 + 4 \langle \mathbf{I} \rangle^2 - 16 \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2]\end{aligned}\quad (40.b)$$

qui, reporté dans (34), nous donne la dépendance explicite du coefficient du viriel en fonction des valeurs moyennes écrites en (40. a). Les quatre nombres écrits en (40. b) sont toujours positifs, puisque ce sont les valeurs moyennes d'opérateurs définis positifs. On calcule de même :

$$\begin{aligned}\langle \Pi_{\text{spin}}^e \rangle &= \frac{1}{2} + 2 \langle \mathbf{S} \rangle^2 & \langle \Pi_{\text{spin}}^n \rangle &= \frac{1}{2} + 2 \langle \mathbf{I} \rangle^2 \\ \langle \Pi_{\text{spin}}^e \Pi_{\text{spin}}^n \rangle &= \frac{1}{4} + \langle \mathbf{S} \rangle^2 + \langle \mathbf{I} \rangle^2 + 4 \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2.\end{aligned}\quad (40.c)$$

Le fait que ces valeurs moyennes soient positives découlent de ce que, en écrivant (27. a), nous avons supposé que les variables internes des deux atomes n'étaient pas corrélées. Ceci n'exclut bien sûr pas que \mathbf{S} et \mathbf{I} soient corrélés à l'intérieur de chaque atome, et c'est effectivement ce qui se produit en général sous l'effet du couplage hyperfin. L'effet de ces corrélations apparaît clairement sur les équations (40) où les valeurs moyennes $\langle S_i I_j \rangle$ ne sont en général pas égales au produit $\langle S_i \rangle \langle I_j \rangle$ [à moins que ρ_{SI} ne soit le produit tensoriel de deux opérateurs ρ_S et ρ_I]. De façon générale, la pression dépend, non linéairement, mais quadratiquement des observables atomiques telles que $\langle \mathbf{S} \rangle$, $\langle \mathbf{I} \rangle$, etc... c'est ainsi qu'on peut obtenir une grandeur scalaire (invariante par rotation) à partir d'observables vectorielles.

Pour fixer les idées, il est utile de considérer quelques cas particulièrement simples. Supposons par exemple que tous les spins électroniques soient polarisés dans une même direction ; alors :

$$\begin{aligned}\langle P_S^e P_S^n \rangle &= \langle P_S^e P_T^n \rangle = 0 \\ \text{et } \left[\text{on a } \langle \mathbf{S} \rangle^2 &= 1/4 \text{ et } \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2 = \langle \mathbf{I} \rangle^2 / 4 \right]:\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}B_2(T) &= \langle P_T^e P_T^n \rangle B_2^+[V_u] + \langle P_T^e P_S^n \rangle B_2^-[V_u] \\ &= B_2^{\text{disc.}}[V_u] + \left(\frac{1}{2} + 2 \langle \mathbf{I} \rangle^2 \right) B_2^{\text{ch.}}[V_u].\end{aligned}\quad (41)$$

En premier lieu, nous trouvons que les interactions entre les atomes se font uniquement selon le potentiel V_u , ce qui était prévisible étant donné la polarisation totale des spins électroniques (c'est ainsi qu'on peut stabiliser l'hydrogène polarisé contre la recombinaison moléculaire, même à relativement forte densité [1], [2], [11], [13]). Les effets d'échange sont d'autant plus marqués que la polarisation nucléaire est plus élevée, augmentant ainsi la probabilité que les deux protons occupent le même état de spin : on retrouve ici l'exact analogue des variations de pression avec la polarisation nucléaire discutée dans [27] pour ^3He , mais ici les atomes d'hydrogène polarisés électroniquement à 100 % ont un terme d'échange purement bosonique (alors qu'il est évidemment fermionique pour ^3He). Ce caractère bosonique est associé à l'échange des protons qui, changeant le signe de la fonction d'onde totale, mais également la fonction $\psi_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2}^u$ dans (33. a), laisse la fonction $\phi_{E_u}^+(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ invariante, comme discuté dans [7].

La référence [29] donne un calcul numérique de l'expression (41) lorsque $\langle \mathbf{I} \rangle^2 = 0$.

3. Origine des effets d'échange. — L'équation (39) montre clairement quels sont les effets d'échange qui apparaissent dans le second coefficient du viriel.

Le premier terme du second membre correspond à la contribution des interactions pour des particules discernables, pondérée entre les potentiels V_g et V_u ; il ne dépend aucunement de l'état interne des atomes. Ce premier terme aurait pu être obtenu directement en supposant que les électrons, ainsi que les protons, sont discernables, cas auquel l'espace des états est simplement le produit tensoriel d'un espace de spin par un espace orbital. Dans ce dernier existent deux possibilités d'appariement entre protons et électrons numérotés, correspondant à des états orthogonaux (lorsque les protons sont éloignés); dire qu'à l'équilibre thermique ces états ont des probabilités égales d'occupation revient à dire, par changement de base orthonormée, que les états g et u ont la même probabilité d'occupation. Un calcul très simple redonne alors le premier terme du second membre de (39).

Le second terme correspond aux effets d'échange entre électrons; par un raisonnement du type de celui du § 1, on vérifie que c'est bien la correction d'échange obtenue si l'on suppose les électrons identiques mais les noyaux discernables. Les effets d'indiscernabilité des électrons corrélerent les potentiels V_g et V_u avec les valeurs moyennes de spin $\langle P_S^e \rangle$ et $\langle P_T^e \rangle$, mais ne rendent pas les atomes indiscernables; c'est ainsi qu'il n'apparaît que des coefficients B_2 pour des particules discernables tant que les noyaux ne sont pas identiques. On remarque également que l'existence de ce second terme est bien liée, comme prévu dans l'introduction, au phénomène de collision d'échange de spin qui s'annule si $V_g = V_u$ [5]: il s'exprime directement comme une intégrale sur k des différences des déphasages $\delta_f^e(k) - \delta_i^e(k)$ [cf. (36. b)].

Le troisième terme (qui apparaît en même temps que le quatrième si les protons sont maintenant traités comme identiques) correspond aux effets d'échange entre protons seuls. Comme le précédent, il disparaît si la section efficace d'échange de spin s'annule; à l'inverse du précédent, il s'exprime à partir de coefficients B_2^{ch} (et non de B_2^{disc}) pour les deux potentiels V_g et V_u .

Le quatrième et dernier terme correspond à l'échange d'atomes d'hydrogène complets, c'est-à-dire à l'échange simultané de leurs électrons et protons; il n'est donc en rien lié à une réassociation entre particules et ne disparaît effectivement pas si l'on fait $V_g = V_u$ pour annuler la section efficace d'échange de spin. Comme $\langle \Pi_{\text{spin}}^e \Pi_{\text{spin}}^p \rangle$ est positif [Cf. (40. c)], c'est une contribution purement bosonique qu'il introduit au second coefficient du viriel, ce qui est aisé à comprendre physiquement. De plus, ce terme d'échange est le seul qui contienne une contribution des effets de statistique pure (gaz parfait), non nulle si

l'on remplace tous les déphasages par zéro, contribution qui s'écrit :

$$B_2^{\text{gaz pft.}}(T) = -\frac{\lambda^3}{2^{5/2}} \left[\frac{1}{4} + \langle \mathbf{S} \rangle^2 + \langle \mathbf{I} \rangle^2 + 4 \sum_{ij} \langle S_i I_j \rangle^2 \right]. \quad (42. a)$$

Lorsque les interactions entre atomes sont ignorées, B_2 est donc toujours négatif, ce qui peut être considéré comme un effet précurseur de la condensation de Bose.

A température suffisamment basse, le terme écrit en (42. a) est en fait toujours le terme dominant. En effet, on peut alors dans (36) limiter les sommes sur l à $l = 0$ et on obtient :

$$B_2^{\text{disc.}}[V_{g,u}] \sim \lambda^2 a_0$$

$$B_2^{\text{ch.}}[V_{g,u}] \sim -2^{-5/2} \lambda^3 \left[1 - 2^{5/2} \frac{a_0}{\lambda} \right] \quad (42. b)$$

où a_0 est la longueur de diffusion ($\delta_0 \sim -ka_0$). Comme $\delta_0(k) \rightarrow 0$ lorsque $k \rightarrow 0$, on vérifie bien que les effets des interactions sont négligeables devant ceux de statistique pure.

En revanche, à la limite où $T \rightarrow \infty$ ce sont les coefficients B_2^{ch} qu'il faut négliger; l'équation (39) montre que ce sont alors les effets d'échange des électrons seuls qui sont dominants, ceux des protons et des atomes complets étant négligeables.

D'une façon générale, la discussion que nous venons d'effectuer en termes d'effets d'échange, soit des électrons seuls, soit des protons seuls, soit encore des atomes complets, peut-être rapprochée d'une discussion semblable des effets, d'indiscernabilité dans les collisions d'échange de spin (voir équation (45) de la référence [6]); dans une certaine mesure, on peut dire qu'il s'agit des conséquences des mêmes effets d'échange, soit sur les variables externes du système (pression), soit sur les variables internes.

Remarques : (i) La pression suit-elle adiabatiquement les variations des variables internes ?

Pour répondre à cette question revenons de façon plus précise sur les limitations qu'il faut imposer à ρ_{SI} pour que le calcul précédent soit valable. Pour simplifier, nous avons supposé plus haut que ρ_{SI} ne comprend que des « populations », mais nous allons voir que cette hypothèse est en fait trop restrictive, ρ_{SI} pouvant également contenir certaines « cohérences ».

Lorsque nous sommes passés de l'opérateur densité initial $\sigma(0)$ (cf. (27. a) ou (29. c)) à celui à l'équilibre σ_{eq} (cf. (31. a)), nous avons admis que ρ_{SI} est indépendant du temps. En fait, ρ_{SI} peut ne pas être strictement constant mais, pour que nos résultats restent valables, il suffit que dans chacun des 4 sous-espaces orbitaux (g, g), (g, u), (u, g) et (u, u), l'équilibre de la pression

soit atteint en un temps court devant les temps caractéristiques d'évolution de ρ_{SI} . Si c'est le cas, la pression « suit adiabatiquement » l'évolution des variables internes.

La valeur exacte du temps τ d'équilibrage de la pression dépend de la géométrie de l'échantillon, de la vitesse de propagation du son dans le gaz, de sa conductivité calorifique, etc... et nous ne pouvons la préciser plus à ce stade. On peut cependant remarquer que, par essence, le temps τ est toujours supérieur au temps intercollision τ_{ic} qui sépare en moyenne deux collisions successives d'un atome dans le gaz.

Les temps caractéristiques d'évolution de ρ_{SI} dépendent également beaucoup de l'expérience envisagée. Cet opérateur densité évolue sous l'effet des collisions d'échange de spin (dont le temps caractéristique est précisément de l'ordre de τ_{ic}), du couplage hyperfin interne à chaque atome (temps caractéristique : période hyperfine $1/a$), du couplage magnétique aux champs extérieurs statique ou oscillant, de la relaxation due aux collisions sur la paroi, etc... En pratique, les évolutions dues aux collisions d'échange de spin, au couplage hyperfin et au champ magnétique statique sont généralement très rapides [4], [5] et nous considérons donc des situations où ρ_{SI} a atteint sa valeur de quasi-équilibre sous l'influence simultanée de ces causes d'évolution; en revanche, le couplage avec un champ oscillant où les phénomènes de relaxation peuvent avoir des constantes de temps beaucoup plus longues, et un quasi-équilibre de ρ_{SI} n'est pas indispensable vis-à-vis de ces causes d'évolution.

En conséquence, si ρ_{SI} ne comprend que des « populations » dans la base adaptée aux conditions expérimentales considérées (y compris un certain degré de découplage hyperfin éventuel), les formules précédentes peuvent directement être appliquées tant que les populations évoluent suffisamment lentement, par exemple sous l'effet d'un champ de radiofréquence faible (ce dernier ne crée que des « cohérences » négligeables si leur temps de relaxation est court).

Il existe cependant un certain nombre de cas où des cohérences peuvent être introduites dans ρ_{SI} sans changer les calculs précédents. Par exemple, dans la formule (41), l'orientation nucléaire $\langle I \rangle$ peut être aussi bien transversale que longitudinale sans que cela ne change rien à la pression : clairement, la direction de $\langle I \rangle$ par rapport au champ magnétique statique (ou tout autre système d'axes) ne joue aucun rôle dans le problème, la pression ne changeant pas si les spins nucléaires précèdent tous parallèlement les uns aux autres (seule compte la direction relative des spins $\langle I \rangle$ d'atomes différents, comme dans ^3He [27]). De même, si l'on considère une situation où les cohérences hyperfines sont nulles mais où, par résonance magnétique, on fait précéder l'orientation $\langle F \rangle$ du sous-niveau hyperfin $F = 1$, les formules précédentes prévoient une pression constante et restent valables.

En revanche, chaque fois que les variations temporelles de ρ_{SI} modulent très rapidement les 4 valeurs moyennes $\langle P_S^n P_S^e \rangle$, $\langle P_T^n P_T^e \rangle$, $\langle P_S^n P_T^e \rangle$ et $\langle P_T^n P_S^e \rangle$ qui apparaissent dans (32.a) ou (34), la théorie que nous avons développée n'est plus valable. La variation dans le temps de ces quantités complique sensiblement le problème, qui devient analogue à celui du régime thermodynamique permanent d'un système dont l'hamiltonien dépendrait du temps. Les « cohérences hyperfines » de ρ_{SI} , si elles existent, évoluent extrêmement rapidement (en des temps de l'ordre de 10^{-9} s) et la pression ne peut certainement pas suivre des variations aussi rapides. Etant donné que les 4 valeurs moyennes mentionnées ci-dessus dépendent quadratiquement de ρ_{SI} , il semble physiquement probable qu'il faut dans la pression prendre une valeur moyenne sur plusieurs périodes hyperfines [remplacer les $\cos(at)$ et $\sin(at)$ par zéro, les $\cos^2(at)$ et $\sin^2(at)$ par $1/2$], mais une telle procédure demanderait à être justifiée de façon précise.

(ii) Effets d'un champ magnétique intense. — Une proportion importante des expériences sur l'hydrogène gazeux à très basse température a été effectuée avec un champ magnétique élevé, de l'ordre de plusieurs teslas [2], [11], [13], [14]; le rôle de ce champ est d'orienter les spins électroniques, ce qui a pour effet de ralentir la recombinaison moléculaire. Il est donc intéressant d'être capable de lever la restriction (30.b), puisqu'elle implique précisément que le champ B_0 est trop faible pour polariser les spins électroniques. Commençons par totalement ignorer les effets du couplage hyperfin et supposons que $\mu_B B_0 \gg kT$, de sorte que les spins électroniques ont une polarisation pratiquement totale (on étudie alors un gaz de $H \downarrow$ où la recombinaison moléculaire en volume est en principe totalement bloquée). On peut trouver dans la référence [28] les courbes de potentiel pour deux atomes de $H \downarrow$ en champ magnétique intense : la courbe d'interaction [u, $M_S = -1$] est la même qu'en champ B_0 nul, à une translation d'énergie près; elle coupe cependant une courbe [g, $M_S = 0$], ce qui produit un « croisement de niveaux », sans toutefois qu'il y ait couplage en l'absence d'hamiltonien hyperfin [M_S est un « bon nombre quantique »]. Pour finir, rien d'essentiel n'est changé au calcul du coefficient du viriel et l'on peut dans ce cas utiliser les formules (41), qui ont déjà été discutées physiquement plus haut; en quelque sorte, tout se passe comme si l'on avait un gaz de bosons de spin $1/2$ (celui du proton).

Tenir compte des effets du couplage hyperfin pose un problème plus délicat. Un des effets de ce couplage en champ B_0 fort est de mélanger le niveau de $H \downarrow$ d'énergie la plus basse (de nombre quantique $M = 0$) avec un niveau de $H \uparrow$ d'énergie supérieure (lui aussi de nombre quantique $M_F = 0$), le coefficient de mélange des fonctions d'onde étant de l'ordre de $(a/\mu_B B_0)$. Ainsi, si l'on calcule la valeur moyenne de $\langle P_S^e \rangle$ on trouve un nombre de l'ordre de $(a/\mu_B B_0)^2$, au lieu de zéro en l'absence des effets du couplage

hyperfin. Il pourrait alors être tentant de continuer à utiliser la formule (34), compte tenu de ce mélange des états internes de spin des atomes. Une telle procédure ne nous paraît cependant pas correcte car il n'est pas cohérent d'inclure les effets du couplage hyperfin entre les collisions et de les ignorer totalement pendant qu'elles se produisent. Il faut en fait revenir aux diagrammes de potentiel d'interaction entre atomes [28] en y incluant maintenant les effets de l'hamiltonien hyperfin [30] : variation progressive d'un certain mélange g ou u des courbes électroniques en fonction de la distance R entre protons, apparition d'anticroisements au point de croisement mentionné plus haut. La théorie deviendrait alors plus compliquée et nous ne l'étudierons pas dans cet article. Remarquons cependant que, dans la mesure où les atomes suivent adiabatiquement les nouvelles courbes de potentiel lors des collisions, mais où les effets des anticroisements restent faibles (passage « diabatique » des anticroisements), l'effet du couplage hyperfin se limite à un changement de base des états sans conséquences physiques sur la pression (il faudrait alors

faire simplement $\langle P_s^e \rangle = 0$). Une analyse plus détaillée serait cependant nécessaire pour étudier ce problème.

4. Conclusion. — Notre étude a effectivement montré que l'état des variables internes joue un rôle physiquement important sur la pression du gaz, par l'intermédiaire exclusif d'effets de statistique quantique puisque variables internes et externes ne sont couplées par aucun hamiltonien. Comme prévu dans l'introduction, nous avons constaté que les effets d'échange entre atomes complets n'étaient pas les seuls à intervenir dans le second coefficient du viriel d'un gaz d'atomes d'hydrogène. Ces échanges d'atomes sont effectivement les seuls à faire apparaître des effets de statistique pure (gaz parfait quantique), avec le caractère bosonique attendu ; ces effets sont dominants à la limite où $T \rightarrow 0$. Cependant, il apparaît également d'autres contributions provenant de l'échange de protons ou d'électrons seuls et liées aux collisions d'échange de spin. Il n'est donc en général pas suffisant d'assimiler le gaz d'atomes d'hydrogène à un gaz de bosons indissociables.

Bibliographie

- [1] STWALLEY, W. G. and NOSANOW, L. H., *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 910.
 [2] *J. Physique Colloq.* **41** (1980), C7-« Spin polarized quantum systems ».
 [3] EHRENFEST, P. and OPPENHEIMER, J. R., *Phys. Rev.* **37** (1931) 333.
 [4] COHEN-TANNOUDJI, C. et KASTLER, A., *Progress in Optics*, E. Wolf ed. (North-Holland Amsterdam) Vol. V (1966).
 [5] HAPPER, W., *Rev. Mod. Phys.* **44** (1972) 169.
 [6] PINARD, M. et LALOË, F., *J. Physique* **41** (1980) 769.
 [7] FREED, J. H., *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 1414.
 [8] STWALLEY, W. C., in *Quantum Fluids and Solids*, ed. Trickey S. B., Adams E. D. and Dufty J. W. (1977) 293.
 [9] YUAN, J. M., LIM, T. K. and NOSANOW, L. H., *Phys. Lett.* **81A** (1981) 61.
 [10] GREBEN, J. M., THOMAS, A. W. and BERLINSKI, A. J., *Can. J. Phys.* **59** (1981) 945.
 [11] CRAMPTON, S. B., GREYTAK, T. S., KLEPPNER, D., PILLIPS, W. D., SMITH, D. A. and WEINRIB, A., *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1039.
 CLINE, R. W., GREYTAK, T. J. and KLEPPNER, D., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1195.
 [12] HARDY, W. N., BERLINSKI, A. J. and WHITEHEAD, L. A., *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1042.
 HARDY, W. N., MORROW, M., JOCHEMSEN, R., STATT, B. W., KUBIK, P. R., MARSOLAIS, R. M., BERLINSKI, A. J. and LANDESMAN, A., *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 453.
 MORROW, M., JOCHEMSEN, R., BERLINSKI, A. J. and HARDY, W. N., *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 195 et **47** (1981) 455 et 852.
 [13] SILVERA, I. F. and WALRAVEN, J. T. M., *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 164 et **45** (1980) 1268.
 MATTHEY, A. P. M., WALRAVEN, J. T. M. and SILVERA, I. F., *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 668.
 VAN YPEREN, G. H., MATTHEY, A. P. M., WALRAVEN, J. T. M., SILVERA, I. F., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 800.
 [14] SILVERA, I. F. and WALRAVEN, J. T. M., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2304.
 [15] BERLINSKI, A. J., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2309.
 [16] HARDY, W. N., MORROW, M., JOCHEMSEN, R. and BERLINSKI, A. J., *Can. J. Phys.*, « Magnetic resonance of atomic hydrogen at low temperatures », à paraître.
 [17] MULLIN, W. J., *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 1420.
 [18] SIGGIA, E. D. and RUCKENSTEIN, A. E., *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 1423.
 [19] LANNTO, L. J., NIEMINEN, R. M., *J. Low Temp. Phys.* **37** (1979) 1.
 [20] RISTIG, M. L. and LAM, P. M., Contribution to the international conference on « Recent progress in many body theories », Mexico (1981).
 [21] ENTEL, P. and ANLAUF, J., *Z. Phys. B* **42** (1981) 191.
 [22] GOLDMAN, V. V., SILVERA, I. F. and LEGGETT, A. J., *Phys. Rev. B* **24** (1981) 2870.
 [23] HUANG, K., « *Statistical Mechanics* » (J. Wiley and Sons) 1963, chap. 14, §§ 2 et 3.
 [24] BETH, E. and UHLENBECK, G. E., *Physica* **4** (1937) 915.
 [25] KAHN, B. and UHLENBECK, G. E., *Physica* **5** (1938) 399.
 [26] PEIERLS, R., « *Surprises in theoretical physics* », § 3-4 (Princeton series in physics) 1979.
 [27] LHUILLIER, C. et LALOË, F., *J. Physique* **40** (1979) 239.
 [28] STWALLEY, W. C., *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 1628.
 [29] LIM, T. K. and LARSEN, S. Y., *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 955.
 [30] HARRIMAN, J. E., TWERDOCHLIB, M., MAC MILLEUR, B. and HIRSCHFELDER, J. O., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **57** (1967) 1558.